

**Liana Soares Almeida**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO 12-  
TUNGSTOFOSFÓRICO,  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ,  
SUPPORTADO EM CARBONO ATIVADO**

**Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias**

**BRASÍLIA – DF**

**2012**

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , SUPORTADO EM CARBONO ATIVADO**

**Liana Soares Almeida**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF

2012



À minha mãe e melhor amiga, Maria de Jesus Soares,

Aos meus irmãos, Sergio Luis e Marcelo Soares,

A todos os membros da família LabCat.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

*Charlie Chaplin*

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me guiado e abençoado por todos esses anos, me dando forças para superar minhas dificuldades e persistência para nunca desistir dos meus sonhos. Agradeço à minha mãe, *Maria de Jesus Soares*, a minha maior inspiração e exemplo de coragem e de determinação. Obrigada mãe por ter me ensinado o que é lutar pelos meus ideais e por acreditar que um dia todos alcançarão um lugar ao sol. Agradeço aos meus irmãos, *Sergio Luis e Marcelo Soares*, por serem mais do que irmãos, e sim pais e amigos. Obrigada por me apoiarem, por acreditarem em mim e por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida.

Obrigada ao meu afilhado *Gabriel Rodrigues*, por ser esse anjo tão especial que Deus colocou na minha vida, e que faz a alegria dos meus dias. Obrigada à minha grande amiga *Iraci* pelos conselhos, pelo apoio e, principalmente, pela sua amizade.

Agradeço aos meus professores, professor *Zeca* e professora *Silvia*, pelos conselhos, pela amizade, por terem acreditado no meu potencial e por terem me aceitado com tanto carinho no laboratório. Obrigada a todos aqueles que me ajudaram desde o início, principalmente a *Joicy, Fillipe e Dudu* (meu primeiro monitor!). Obrigada a toda família LabCat: *Julinha, Flávia, Daniel, Rebeca* (Beca), *Jacaré, Jonas* (Brother's), *Brasil, Lu, Julio, Grace, Elon, Rodrigo, Lucas, Esdras, Andréia, Patrícia* e todos aqueles que fazem parte desse grupo que tanto respeito e admiro.

Obrigada a todos os professores do IQ que tanto me ensinaram e contribuíram para a minha formação acadêmica, principalmente a professora *Inês*, pelo carinho e atenção que sempre teve comigo. Obrigada a todos os funcionários do Instituto, ao *Faustino, Reginaldo e Inocência*, pela ajuda em tantos momentos nesses últimos anos.

Finalmente, agradeço a *CAPES* por me conceder o incentivo financeiro através da bolsa para concluir o mestrado e ao *DPP/UnB*.

*Liana S.,*

Fevereiro, 2011.

## Resumo

Os heteropoliácidos de Keggin, de fórmula geral  $H_{8-n}X^nM_{12}O_{40}$ , onde  $n$  é o estado de oxidação do heteroátomo  $X$ , podem ser aplicados como catalisares ácidos em diversas reações em âmbito industrial. A fim de demonstrar as vantagens em se aplicar esses heteropoliácidos em reações com solventes polares (ex., esterificação), um catalisador ácido heterogêneo foi sintetizado: o ácido 12-tungstosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , ou  $H_3PW$ ) suportado em carbono ativado. O método de preparação envolveu a técnica de impregnação usando como solvente uma solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e diferentes concentrações de  $H_3PW$  (20, 30, 40 e 50% em massa). O catalisador suportado foi calcinado a diferentes temperaturas (200, 300, 400 e 500 °C) e caracterizado com diversas técnicas físico-químicas. Espectros de FTIR mostraram que as bandas características do  $H_3PW$  aparecem após a impregnação no carbono ativado, porém quando o catalisador suportado é calcinado acima de 400 °C as bandas do  $H_3PW$  (40 e 50%) mostraram-se mais intensas devido à oxidação do carbono. Espectros de RAM-RMN de  $^{31}P$  demonstraram que o poliânion, antes e depois da calcinação, é retido fortemente na superfície do suporte, pela presença dos sinais típicos entre -14,5 e -13,5 ppm, este último relacionado a amostras com menores graus de hidratação. Resultados de DRX evidenciaram que amostras de concentrações próximas a 20% de  $H_3PW$  apresentam elevado grau de dispersão. A cristalinidade aumenta com a concentração do  $H_3PW$  no suporte e com maiores temperaturas de calcinação, exceto para as amostras contendo 40% que não apresentaram nenhum grau de cristalinidade. As análises de TG/DTG mostraram um aumento da estabilidade térmica dos catalisadores suportados com o teor de  $H_3PW$  impregnado. Isotermas de adsorção de  $N_2$  (-196 °C) indicaram que ao aumentar a temperatura de calcinação há um aumento da área superficial dos catalisadores impregnados devido à liberação de moléculas fisicamente adsorvidas. Contudo, as amostras contendo o teor de 50%  $H_3PW$  apresentaram comportamento oposto, provavelmente relacionado a uma melhor distribuição do heteropoliácido suportado e à diminuição de aglomerados catalíticos. Experimentos de calorimetria e adsorção de piridina (Cal-Ad) revelaram que os sítios ácidos dos catalisadores suportados eram mais fracos, mas apresentavam maior dispersão e maior disponibilidade dos que os do  $H_3PW$  puro. Testes de lixiviação com etanol confirmaram o alto grau de interação com o carbono e apenas nas amostras com teores acima de 40% e temperaturas de calcinação acima de 200 °C foi detectada lixiviação.

## Abstract

Keggin heteropolyacids of general formula  $H_{8-n}X^nM_{12}O_{40}$ , where  $n$  is the oxidation state of heteroatom  $X$ , can be applied as acid catalysts in several reactions in industry. In order to demonstrate the advantages of applying these heteropolyacids in reactions with polar solvents (e.g., esterification), a heterogeneous acid catalyst was synthesized: 12-tungstophosphoric acid ( $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ , or  $H_3PW$ ) supported on activated carbon. The preparation method involved the impregnation technique using a solution of hydrochloric acid  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  as solvent and different loadings of  $H_3PW$  (20, 30, 40 and 50 wt%). The supported catalysts were calcined at different temperatures (200, 300, 400 and 500 °C) and characterized with several physical-chemistry techniques. FTIR spectra showed that the characteristic bands of  $H_3PW$  appeared after impregnation on activated carbon, but when the supported catalyst was calcined above 400 °C, the bands of  $H_3PW$  (40 and 50%) were more intense due to carbon oxidation.  $^{31}P$  MAS-NMR spectra proved that the polyanion, before and after calcination, was strongly retained on the surface of the support, with typical signals between -14.5 and -13.5 ppm, the later value is related to species with lower degree of hydration. XRD results showed that the samples with loadings close to 20%  $H_3PW$  had a high degree of dispersion. The crystallinity of the material increased with the amount of  $H_3PW$  on the support and with higher calcination temperature, except for the samples with 40%, which had no crystallinity degree. The TG/DTG curves showed a slight increase of thermal stability of the supported catalysts with higher loadings of  $H_3PW$ . The adsorption isotherms of  $N_2$  at -196 °C indicated that the increase of calcination temperature also increased the surface area of the impregnated catalysts due to the release of physically adsorbed molecules. However, the samples containing 50%  $H_3PW$  showed an opposite behavior, probably related to a better distribution of supported heteropolyacid and the decrease of catalytic clusters. Calorimetry and adsorption (Cal-Ad) experiments with pyridine revealed that the acid sites of supported catalysts were weaker, but had a higher dispersion and increased accessibility than pure  $H_3PW$ . Leaching tests with ethanol were performed and confirmed the strong degree of interaction with carbon and only the samples with loadings above 40% and calcination above 200 °C showed detectable leaching.



## CAPA

<b>Folha de Rosto</b> .....	i
<b>Folha de Aprovação</b> .....	ii
<b>Dedicatória</b> .....	iii
<b>Folha de Citação</b> .....	iv
<b>Agradecimentos</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	viii
<b>Índice</b> .....	x
<b>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</b> .....	xiii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xiv
<b>Lista de Figuras</b> .....	xv

## CAPÍTULO 1

<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
<b>1. Introdução</b> .....	2
1.1 Heteropoliácidos de Keggin – o ácido 12-tungstofosfórico .....	4
1.2 Métodos de preparação do ácido 12-tungstofosfórico .....	7
1.3 Tipos de catálise .....	8
1.4 Carbono ativado .....	9

1.5 Heteropoliácidos de Keggin suportados em carbonos ativados.....	11
1.6 Reações de esterificação – biodiesel .....	12
1.7 Objetivos e justificativas .....	15

## **CAPÍTULO 2**

<b>2 EXPERIMENTAL.....</b>	<b>17</b>
2.1 Materiais .....	18
2.2 Preparação do catalisador $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ suportado em carbono ativado .....	18
2.3 Técnicas de Caracterização .....	20
<b>2.3.1</b> Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	20
<b>2.3.2</b> Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	21
<b>2.3.3</b> Difração de raios X (DRX).....	21
<b>2.3.4</b> Análises térmicas (TG/DTG/DTA) .....	21
<b>2.3.5</b> Análise textural .....	21
<b>2.3.6</b> Análises de adsorção e calorimetria.....	22
<b>2.3.7</b> Análise quantitativa dos catalisadores suportados.....	23

## **CAPÍTULO 3**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>25</b>
------------------------------------	-----------

<b>3</b>	<b>Estudo dos catalisadores impregnados .....</b>	<b>26</b>
	<b>3.1</b> <b>Caracterização estrutural e textural dos catalisadores .....</b>	<b>26</b>
	<b>3.1.1</b> <b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>26</b>
	<b>3.1.2</b> <b>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....</b>	<b>32</b>
	<b>3.1.3</b> <b>Difração de raios X.....</b>	<b>33</b>
	<b>3.1.4</b> <b>Análises térmicas (TG/DTG/DTA) .....</b>	<b>38</b>
	<b>3.1.5</b> <b>Análise textural via isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, área superficial BET e volume de poro BJH.....</b>	<b>40</b>
	<b>3.1.6</b> <b>Análises de adsorção e calorimetria (Cal-Ad).....</b>	<b>54</b>
	<b>3.1.7</b> <b>Análise da lixiviação de H<sub>3</sub>PW suportado em carbono por absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV- Vis) .....</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Referências.....</b>	<b>62</b>
	<b>Anexo I .....</b>	<b>66</b>
	<b>Anexo II .....</b>	<b>74</b>

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer* (Analisador Acelerado de Porosimetria e Área Superficial).

BET – Brunauer - Emmet - Teller.

BJH – Barrett - Joiner - Halenda.

CCC – cúbico de corpo centrado.

DRX – difração de raios X.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

H<sub>3</sub>PW – H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (ácido 12-Tungstofosfórico)

HPA - heteropoliácido

RAM-RMN – ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico.

meq. – equivalente miligrama ou miliequivalente.

TG – termogravimetria.

UV-Vis – ultravioleta-visível.

ZSM-5 – *Zeolite Synthetic Mobil* ou *Zeolite Sieve of Molecular Porosity* (Zeólita Sintética Mobil ou Peneira Zeolítica de Porosidade Molecular).

H<sub>3</sub>PW/C – H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (ácido 12-Tungstofosfórico) suportado em carbono.

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas respectivas funções catalíticas.....	3
<b>Tabela 2</b> – Algumas propriedades físico-químicas do biodiesel.....	14
<b>Tabela 3</b> – Impressão digital da estrutura de Keggin no infravermelho, sendo que $O_v$ está relacionado ao oxigênio posicionado no vértice e $O_a$ , ao oxigênio posicionado na aresta.....	26
<b>Tabela 4</b> – Intensidades das absorções referentes aos espectros de FTIR obtidos das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ calcinadas nas temperaturas de 200 °C, 300 °C e 400 °C.....	29
<b>Tabela 5</b> – Intensidades das absorções referentes aos espectros de FTIR obtidos das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ calcinadas na temperatura de 400 °C.....	30
<b>Tabela 6</b> – Dados referentes à área superficial específica de BET e à porosidade..	47
<b>Tabela 7</b> – Dados referentes à cobertura e dispersão dos materiais catalíticos.....	48
<b>Tabela 8</b> – Área superficial de BET ( $S_{BET}$ ), área superficial específica ( $S$ ) e volume da monocamada ( $V_m$ ) estimados a partir do <i>I-point</i> .....	51
<b>Tabela 9</b> – Valores referentes ao volume de microporo ( $V_{mic}$ ) e à área do microporo ( $S_{mic}$ ) obtidos a partir dos <i>t-plots</i> adquiridos.....	52
<b>Tabela 10</b> – Resultados das titulações calorimétricas (25 °C) do $H_3PW$ /carbono em solução de com de piridina e ciclohexano.....	54
<b>Tabela 11</b> – Resultados dos testes de lixiviação para a suspensão de $H_3PW_{12}O_{40}$ /Carbono em etanol. Relação entre os teores de $H_3PW$ suportado; temperaturas de calcinação; tempo de contato da suspensão do sólido em etanol; quantidade do material lixiviado (%), para cada amostra .....	57

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Estrutura Primária do ânion de Keggin.....	5
<b>Figura 2</b> – Estrutura Secundária na qual os poliânions de Keggin são mantidos juntos por ligações com $H^+(H_2O)_2$ .....	5
<b>Figura 3</b> – Representação da estrutura terciária dos heteropoliácidos.....	6
<b>Esquema 1</b> – Variações estruturais em função da temperatura para o $H_3PW_{12}O_{40}$ com diferentes hidratações.....	7
<b>Figura 4</b> - Possíveis tipos de interação catalítica entre os reagentes e o heteropoliácido de Keggin.....	8
<b>Figura 5</b> - Estruturas geométricas dos carbonos grafite, diamante e fulereno.....	9
<b>Esquema 2</b> - Mecanismo de uma reação de esterificação.....	13
<b>Figura 6</b> - Montagem do sistema reacional.....	19
<b>Figura 7</b> – Espectros de FTIR de (a) carbono ativado; (b) $H_3PW$ ; e $H_3PW/C$ com teores de: (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% e (f) 50% $H_3PW$ .....	27
<b>Figura 8</b> – Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado, calcinadas a 200 °C.....	28
<b>Figura 9</b> – Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado, calcinadas a 300 °C.....	29
<b>Figura 10</b> – Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado, calcinadas a 400 °C.....	29
<b>Figura 11</b> – Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado, calcinadas a 500 °C.....	30
<b>Figura 12</b> – Representação de todos os grupos funcionais detectados na superfície do carbono ativado, onde se observa (a) grupos carboxílicos removidos a partir de 325 °C; (b) grupos carboxílicos removidos a aproximadamente 200 °C, porém somente observados em produtos resultantes de oxidação entre 150 – 200 °C e (ii) grupos carbonila que reagem com o grupo carboxila (i) para formar a lactona e (iii) grupos hidroxila.....	31
<b>Figura 13</b> – Espectros de MAS-RMN de $^{31}P$ do $H_3PW$ suportado em carbono ativado nas proporções de (a) 20; (b) 30; (c) 40 e (d) 50% $H_3PW$ .....	32
<b>Figura 14</b> – DRX do (a) carbono ativado puro e do $H_3PW/C$ com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%, (e) 50% de $H_3PW$ e (f) $H_3PW$ puro.....	34

<b>Figura 15</b> – DRX do (a) carbono ativado puro e do H <sub>3</sub> PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H <sub>3</sub> PW calcinados a 200 °C.....	34
<b>Figura 16</b> – DRX do (a) carbono ativado puro e do H <sub>3</sub> PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H <sub>3</sub> PW calcinados a 300 °C.....	35
<b>Figura 17</b> – DRX do (a) carbono ativado puro e do H <sub>3</sub> PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H <sub>3</sub> PW calcinados a 400 °C.....	35
<b>Figura 18</b> - DRX do (a) carbono ativado puro e do H <sub>3</sub> PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H <sub>3</sub> PW calcinados a 500 °C.....	36
<b>Figura 19</b> – Curvas de DTG de: (a) 20% H <sub>3</sub> PW/C; (b) 30% H <sub>3</sub> PW/C; (c) 40% H <sub>3</sub> PW/C e (d) 50% H <sub>3</sub> PW/C sem calcinação.....	39
<b>Figura 20</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 200 °C.....	40
<b>Figura 21</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 300 °C.....	41
<b>Figura 22</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 400 °C.....	42
<b>Figura 23</b> - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 200 °C.....	42
<b>Figura 24</b> - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 300 °C.....	43
<b>Figura 25</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 400 °C.....	43
<b>Figura 26</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 200 °C.....	44
<b>Figura 27</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 300 °C.....	44
<b>Figura 28</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 400 °C.....	45
<b>Figura 29</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 200 °C.....	45
<b>Figura 30</b> - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 300 °C.....	46

<b>Figura 31</b> – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H <sub>3</sub> PW/C calcinado a 400 °C.....	46
<b>Figura 32</b> - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador carbono ativado puro sem tratamento térmico.....	47
<b>Figura 33</b> - Comparação entre os valores da área superficial de BET (S <sub>BET</sub> ) e da área superficial específica (S <sub>i</sub> ) calculada a partir do método <i>I point</i> .....	53
<b>Figura 34</b> - Desenho esquemático da interação entre o ânion de Keggin e os grupos funcionais presentes da superfície do carbono ativado.....	55



# Introdução e Objetivos

## 1. Introdução

O aumento da demanda de produtos industrializados devido ao constante desenvolvimento econômico e tecnológico em todo o mundo tem causado uma preocupação quanto à emissão e deposição de resíduos tóxicos no meio ambiente. Com isso, o desenvolvimento de uma tecnologia sustentável aliada à diminuição dos índices de liberação de produtos tóxicos no ambiente tem sido um dos grandes desafios relacionados à Química Verde. Atualmente uma pequena parcela dos processos industriais ainda é auxiliada por catalisadores homogêneos, ácidos ou básicos, de difícil recuperação do meio reacional, além de serem altamente prejudiciais quando em contato com o meio ambiente. Como exemplos de catalisadores homogêneos ácidos estão o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o ácido fluorídrico (HF), usados em reações de hidrólise, alquilação e de esterificação [1,2].

Como solução para tal problema, diferentes métodos estão sendo empregados para que se tenha uma recuperação eficiente dos catalisadores na reação, principalmente através da utilização de catalisadores heterogêneos como óxidos mistos [3], heteropoliácidos [4], zeólitas [5], entre outros. A Tabela 1 lista alguns dos catalisadores heterogêneos existentes, classificados de acordo com suas funções catalíticas. Além disso, o desenvolvimento das técnicas de heterogeneização desses materiais tem sido de grande importância no meio acadêmico e na indústria. A técnica tem como princípio fundamental dispersar, ou suportar, um composto ativo (o catalisador) sobre um sólido poroso que pode ou não apresentar alguma atividade catalítica. Contudo, para que essa dispersão seja considerada eficaz, é necessário que existam interações específicas entre os grupos funcionais da superfície do sólido poroso e os grupos terminais do composto ativo.

Os catalisadores suportados apresentam como vantagens uma fácil reutilização e recuperação, além do aumento da superfície de contato entre o catalisador e os reagentes devido ao aumento da sua área superficial causando, na maioria das vezes, uma melhora significativa da atividade catalítica em direção ao produto final [15,16].

Os heteropoliácidos (HPAs) são óxidos poliméricos formados pela condensação de dois ou mais oxoânions diferentes e é uma importante classe de catalisadores que apresentam propriedades redox e ácida, além de serem menos

prejudiciais ao meio ambiente, já que geram uma menor quantidade de resíduos tóxicos liberados durante sua utilização [17]. Outra característica importante é que os HPAs são muito menos corrosivos e de fácil manuseio, quando comparados aos catalisadores homogêneos inorgânicos [18].

**Tabela 1.** Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas respectivas funções catalíticas [6–13].

<b>Classe</b>	<b>Função Catalítica</b>	<b>Exemplos</b>
Metais	Hidrogenação	Ni-Fe-P [6] Pd-Ag [7]
Óxidos	Oxidação	NiO / MgO [8] Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [9] ZnO [10]
Ácidos	Polimerização	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> [11] ZSM-5 [12]
Células Imobilizadas	Hidrólise	<i>Arthrobacter</i> [13]
Zeólitas	Craqueamento de hidrocarbonetos	<i>Zeólita USY</i> [14]

Os heteropoliácidos de Keggin, de fórmula geral H<sub>8-n</sub>X<sup>n</sup>M<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, onde *n* é o estado de oxidação do heteroátomo X, têm despertado grande interesse no meio acadêmico devido a sua elevada estabilidade térmica, elevada força ácida e baixa redutibilidade. Contudo, sua aplicação direta como catalisador heterogêneo é limitada

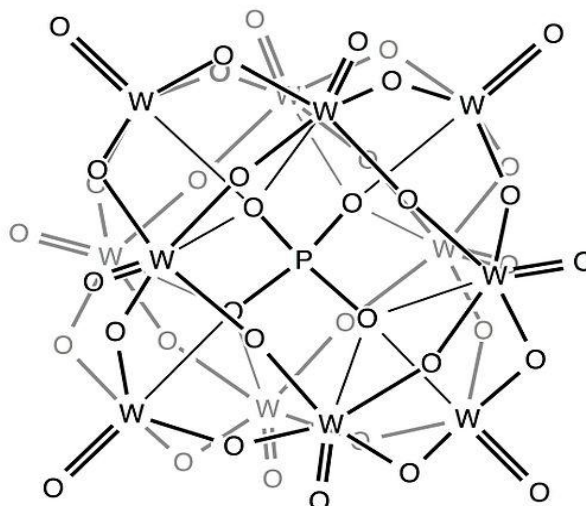
devido a sua baixa área superficial ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e alta solubilidade em reações conduzidas em solventes polares. Uma forma de melhorar as características desse material seria a sua dispersão sobre um sólido poroso. Uma variedade de suportes tem sido utilizada com sucesso para imobilizar HPAs, como sílicas [19], zeólitas [20], matrizes poliméricas [21] e carbonos ativados [22]. A estrutura porosa e a superfície química do carbono ativado são importantes propriedades em conexão com seu comportamento adsorvente. Os grupos funcionais na superfície desses materiais influenciam de maneira decisiva nas propriedades catalíticas e eletrônicas, principalmente quando utilizados como suporte [23]. Devido a sua elevada área superficial, podendo chegar até  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o carbono ativado tem capacidade de capturar certa quantidade de heteropoliácidos em seus poros, através de interações físicas e químicas na superfície do carbono [24]. O catalisador suportado pode ser então utilizado convenientemente para reações orgânicas em fase líquida e em fase de vapor em meio polar. Em fase gasosa o catalisador suportado normalmente apresenta maior atividade catalítica já que o processo de dispersão do componente ativo sobre o suporte disponibiliza maior acessibilidade aos sítios ácidos catalíticos.

## 1.1 Heteropoliácidos de Keggin – o ácido 12-tungstofosfórico

O primeiro ânion de Keggin que se tem conhecimento foi reportado por Berzelius em 1826. Sua estrutura, indefinida na época, era a do fosfomolibdato de amônio, o qual posteriormente recebeu a designação de  $\alpha$ -Keggin e tinha como fórmula geral  $((\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}])$ . Mas foi somente em 1933, através de resultados de difração de raios X em pó, que J. F. Keggin propôs com mais precisão a estrutura cristalina (estrutura de Keggin), a partir do ácido dodecatungstofosfórico, ou ácido 12-tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) [25].

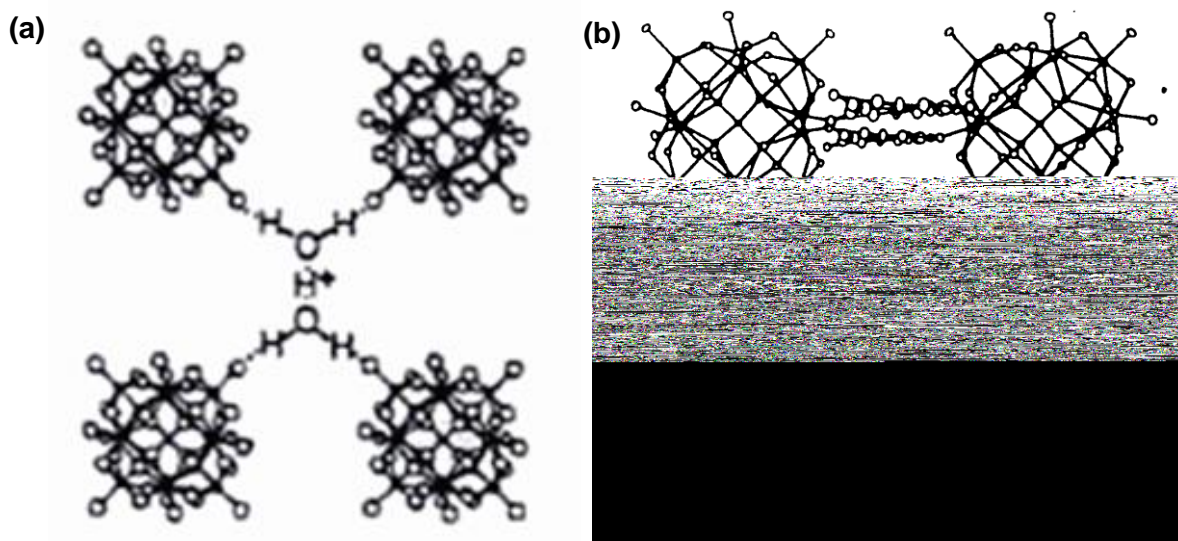
O ácido 12-tungstofosfórico, de fórmula geral  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (ou, de forma abreviada,  $\text{H}_3\text{PW}$ ), é composto de um tetraedro central, do tipo  $\text{PO}_4$ , rodeado por 12 octaedros do tipo  $\text{WO}_6$  compartilhados pelos vértices e pelas arestas. Os octaedros são arranjados em quatro unidades  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ , conhecidas como tríades. Cada uma das tríades é formada por três octaedros compartilhados pelas arestas e tendo um átomo de oxigênio em comum, o qual também é compartilhado com o tetraedro central  $\text{PO}_4$ . A estrutura completa do ânion representada na Figura 1 comporta 40 átomos de oxigênio divididos em quatro tipos: 12 terminais do tipo  $\text{W}=\text{O}$ , 12 ligados de forma angular pelas arestas  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ , 12 ligados pelos vértices  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  compartilhados

pelos octaedros dentro da tríade  $W_3O_{13}$ , e quatro internos do tipo P-O-W [26]. A essa estrutura foi atribuída a designação de  $\alpha$ -Keggin e, a partir dela, foram então determinados seus dois isômeros principais, os do tipo  $\beta$  e  $\gamma$ -Keggin. A estrutura completa, envolvendo os cátions de compensação de carga e a microestrutura das partículas, pode ser dividida em primária, secundária e terciária [25].



**Figura 1.** Estrutura primária do ânion de Keggin [27].

A partir da Figura 1 é possível observar a estrutura primária do  $H_3PW$ . Ela consiste no ânion e tem simetria total tetraédrica. A periferia dos ânions contém ligações fracas ou ligações múltiplas não básicas a átomos de oxigênio, o que reduz a probabilidade de polimerização dos ânions [28]. Já a estrutura secundária, descrita a partir da Figura 2, é a estrutura tridimensional do heteropoliácido a qual engloba os poliânions, os cátions e a água de cristalização.



**Figura 2.** Estrutura secundária na qual os poliânions de Keggin são mantidos juntos por ligações com (a)  $H^+(H_2O)_2$  e (b)  $H^+(H_2O)_4$  [29].

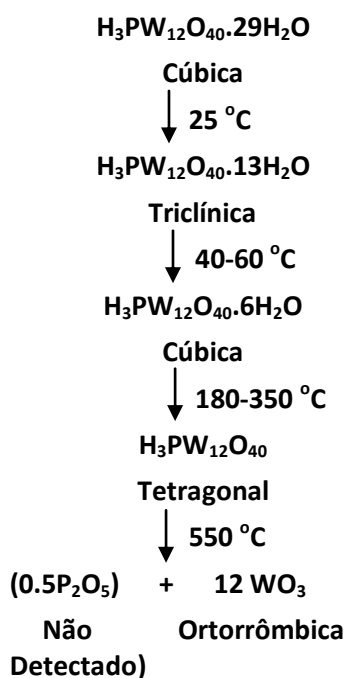
Na sua forma hexahidratada ( $H_3PW \cdot 6H_2O$ ) a rede cristalina é formada pelo empacotamento do poliânion em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), sendo as faces do cubo ocupadas por um próton coordenado a duas moléculas de água, formando a espécie iônica quase planar  $[H_5O_2]^+$ , ligadas a quatro ânions vizinhos por ligações hidrogênio aos oxigênios terminais dos ânions. Através de estudos de espectroscopia Raman e de Infravermelho, é possível observar que os íons dioxoânion ( $H_5O_2^+$ ) e o oxoânion ( $H_3O^+$ ) existem na forma hexahidratada no equilíbrio [30]. A estrutura terciária, Figura 3, é a estrutura completa do sólido formada pelas partículas iônicas e suas formas de agregação que definem o tamanho e a distribuição dos poros. A estrutura de Keggin apresenta volume molecular de  $[PW_{12}O_{40}]^{-7}$  de aproximadamente 685 Å e densidade da espécie  $(H_5O_2)_3 \cdot [PW_{12}O_{40}]$  de  $5,6 \text{ g cm}^{-3}$ . A combinação favorável entre o raio iônico e a carga do metal associada com a acessibilidade dos orbitais-d vazios para as ligações- $\pi$  entre metal-oxigênio contribui para que átomos de tungstênio(VI), assim como de molibdênio(VI), formem polioxoânions [31].



**Figura 3.** Representação da estrutura terciária dos heteropoliácidos (estrutura cúbica de corpo centrado – ccc) [32].

As moléculas de água presentes na rede cristalina dos heteropoliácidos influenciam na acidez e na capacidade de sorção desses materiais. Devido à existência da água de cristalização na estrutura secundária do  $H_3PW$ , moléculas polares podem facilmente penetrar no bulk cristalino, posicionando-se entre os

poliânions, e formar monômeros protonados ou clusters oligoméricos. Além disso, em reações de desidratação de alcoóis ou hidratação de olefinas, a água pode participar das reações catalíticas, tanto como substrato quanto como produto da reação [33]. A quantidade de moléculas de água de cristalização na estrutura do HPA pode variar de 20 a 30 moléculas por ânion. Com isso, dependendo do grau de hidratação, a estrutura final do heteropoliácido pode ser classificada de acordo com o Esquema 1, em cúbica, triclínica ou tetragonal [34,35].

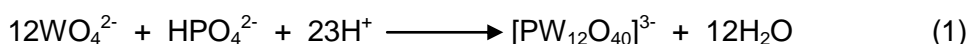


**Esquema 1.** Variações estruturais em função da temperatura para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com diferentes hidratações [34, 35].

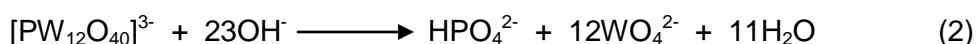
A elevada acidez do  $\text{H}_3\text{PW}$  está diretamente ligada à pequena densidade de carga na superfície das moléculas aniônicas esféricas desses sólidos. Como a molécula é muito grande, a carga negativa na base conjugada é forçada a se deslocalizar sobre a extensa estrutura de Keggin, não permitindo que existam cargas de desestabilização para a segunda e terceira ionizações [36]. Assim, os prótons são bastante móveis resultando em ácidos de Brønsted fortes, sendo quase 100 vezes mais fortes do que o ácido sulfúrico quando aplicados como sólidos ou em meio não aquoso [37].

## 1.2 Métodos de preparação do ácido 12-tungstofosfórico

O método de preparo dos heteropoliácidos mais utilizado consiste na acidificação de uma solução aquosa, mais comumente realizada pela adição de ácidos minerais, que contenha os oxoânions e os heteroátomos necessários ao produto final. Para a síntese do  $H_3PW$ , os oxoânions e os heteroátomos utilizados são o tetróxido de tungstênio e o mono-hidrogenofosfato, respectivamente. A reação completa pode ser descrita a partir da Equação 1.



Em solução aquosa, os poliânions recém formados podem ser facilmente decompostos por íons hidróxidos (Equação 2).



Os poliânions são facilmente cristalizados como sais, já que a constante de equilíbrio e a velocidade da reação são fortemente favoráveis à sua formação. Contudo, é necessário que haja um controle específico com respeito à temperatura, ao pH da solução ou à quantidade total de heteroátomo adicionada ao meio a fim de evitar a formação de isômeros ou outros tungstofosfatos indesejáveis ao produto final. Por fim, com a adição de um contra-íon apropriado, como metais alcalinos, amônio ou tetraalquilamônio, os poliânions podem ser isolados da solução [18].

### 1.3 Tipos de catálise

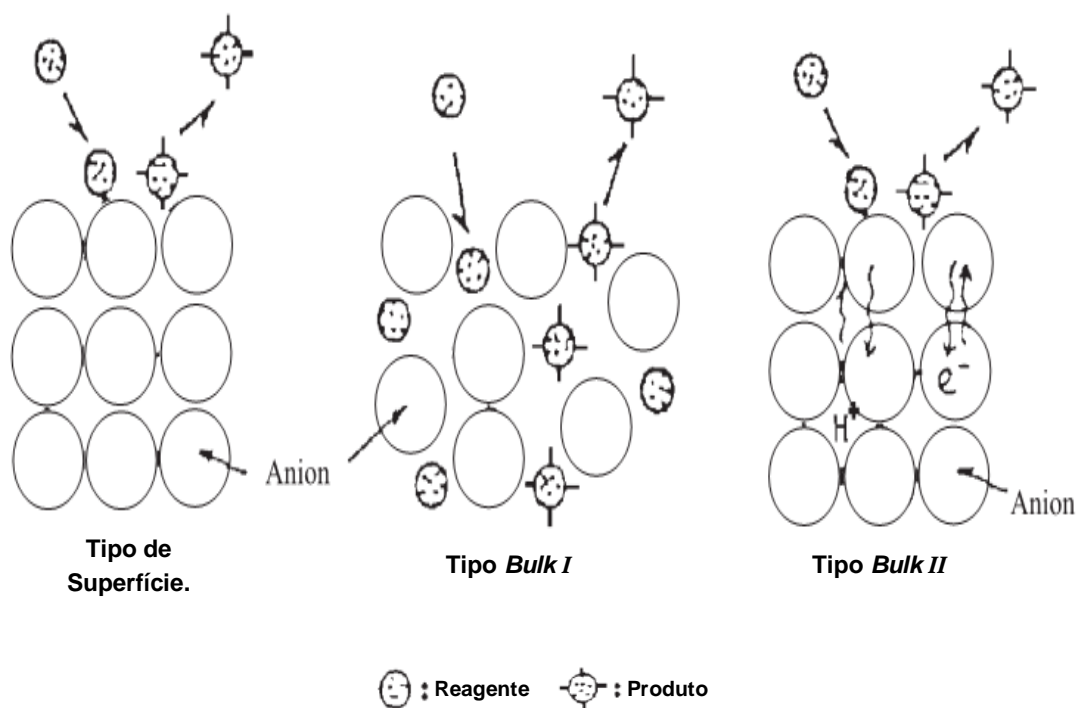
Os heteropoliácidos de Keggin podem realizar processos catalíticos através de três formas principais: catálise de superfície, catálise do tipo *bulk I* e catálise do tipo *bulk II*, identificadas a partir da Figura 4.

Na catálise de superfície, os reagentes entram em contato somente com a superfície ativa do heteropoliácido. A reação envolve a superfície externa e os poros do catalisador de forma bidimensional, sem que as moléculas dos reagentes se difundam para o bulk cristalino. A velocidade da reação é proporcional à área superficial do sólido [32].

Na catálise do tipo *bulk I*, o catalisador funciona como um pseudo-líquido, permitindo a difusão dos reagentes por todo o interior (bulk) cristalino. Com isso, é possível atingir a maior superfície de contato possível com os sítios ácidos do catalisador, sendo a velocidade da reação proporcional à acidez total. Nesse tipo de



reação, os reagentes devem possuir certa propriedade polar, para facilitar a difusão em todo o sólido.



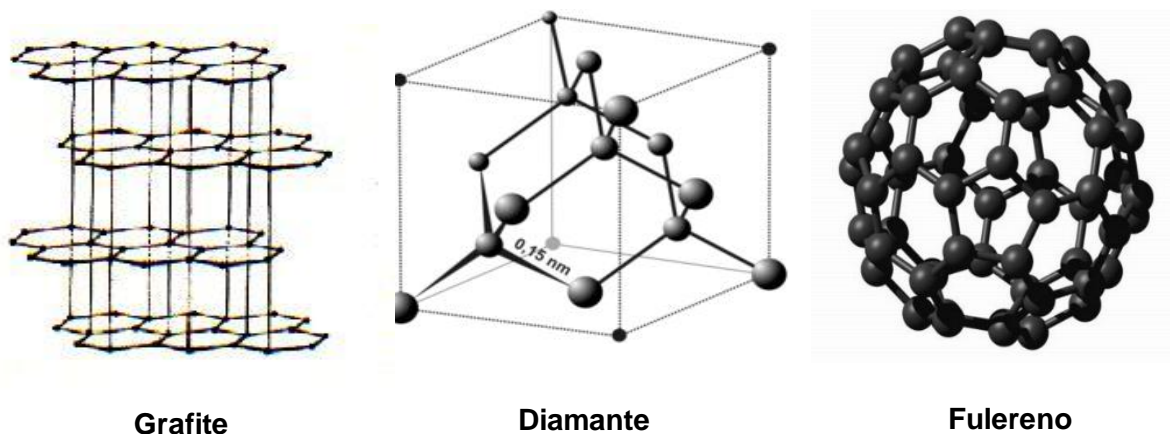
**Figura 4.** Possíveis tipos de interação catalítica entre os reagentes e o heteropolíacido de Keggin [32].

Reações caracterizadas pela catálise do tipo *bulk II* são direcionadas à catálise redox. Nesse caso, a reação principal ocorre na superfície do catalisador, mas todo o interior do sólido (bulk) participa do processo permitindo a rápida migração dos prótons e elétrons [38].

## 1.4 Carbono ativado

Carbonos ativados, ou carvões ativados, são materiais carbonáceos de elevada área superficial e que possuem a principal aplicação na indústria como materiais adsorventes devido à heterogeneidade de sua superfície. Esses materiais carbonáceos são submetidos a temperaturas em torno 700 °C, na ausência de ar, para produzir diferentes tipos de cadeias carbônicas e diversos grupos funcionais em sua superfície devido à oxidação. Pelo menos três formas cristalinas de carbono com parâmetros de camada bem definidos são conhecidas e podem ser observadas na Figura 5: o carbono grafite, o diamante e os fulerenos [40].

Para o grafite, o plano basal é formado por anéis hexagonais compostos de átomos de carbonos e arranjados em rede, podendo formar uma seqüência hexagonal do tipo -ABAB-, conhecido como  $\alpha$ , ou uma seqüência romboédrica do tipo -ABCABC- conhecida como  $\beta$ . Em ambas as formas, o espaço interplanar é de aproximadamente 0,335 nm e a distância entre as ligações C-C dentro do plano é de 0,142 nm [39].



**Figura 5.** Estruturas geométricas dos carbonos grafite, diamante e fulereno [39].

Na forma cristalina do diamante, cada átomo de carbono é rodeado por quatro vizinhos eqüidistantes de forma tetraédrica. Cada tetraedro interligado forma uma célula unitária de geometria cúbica contendo oito átomos de carbono, com distância entre as ligações C-C de, aproximadamente, 0.154 nm. Já os fulerenos apresentam como característica uma redução do grau da ligação  $\pi$  e um aumento da característica  $\sigma$  nas ligações dos anéis aromáticos que formam seu plano basal. Esses materiais carbonáceos são compostos por anéis de cinco ou seis membros e o alto grau de curvatura das camadas de carbono permite a formação de moléculas gigantes que podem comportar até 60 átomos de carbono em sua estrutura [40].

Sob condições extremas, dois tipos de carbonos ativados podem ser obtidos. Quando ativados a 400 °C, a forma reduzida hidrofílica pode ser sintetizada. Ela é formada principalmente por grupos ácidos possuindo característica predominantemente aromática. Já se aquecidos a 800 °C, os carbonos ativados iniciam então a sua forma oxidada hidrofóbica, composta principalmente por ligações duplas e de estrutura parecida com a da quinona [41].

Os carbonos ativados podem ser divididos, de acordo com suas características físicas, em [42]:

- a) **Carbonos ativados em pó:** apresentam-se sob a forma de pó ou de finos grânulos menores que 1 mm e possuem elevada área superficial com pequena distância difusional para o adsorbato.
- b) **Carbonos ativados granulares:** possuem área superficial externa um pouco menor do que os carbonos ativados em pó e maiores tamanhos de partícula. Por apresentarem maiores velocidades difusionais, são os adsorbatos preferíveis para adsorção de gases e vapores.
- c) **Carbonos ativados de extrusão:** trata-se da fusão e extrusão de uma combinação entre o carbono ativado em pó com certa quantidade de aglutinador (“binder”, material adicionado ao carbono para dar liga e formar pellets) formando cilindros de carbono ativado em blocos de diâmetros de 0,8 até 130 mm. Como apresentam alta estabilidade mecânica e reduzida quantidade de impurezas, são muito utilizados na indústria para aplicações na fase gasosa.
- d) **Carbonos impregnados:** são carbonos ativados porosos impregnados com sólidos inorgânicos, como prata, manganês, zinco e ferro, e que são utilizados principalmente no controle da poluição do ar em galerias e museus.
- e) **Carbonos revestidos com polímeros:** seria o revestimento de carbonos porosos com polímeros biocompatíveis para dar maciez e permeabilidade ao carbono sem bloquear seus poros. Esses materiais são utilizados na área médica em uma técnica conhecida como hemoperfusão, na qual uma grande quantidade de sangue do paciente passa sobre o sólido adsorvente para remoção de substâncias tóxicas do sangue [42].

## 1.5 Heteropoliácidos de Keggin suportados em carbonos ativados

Os heteropoliácidos de Keggin apresentam uma elevada acidez quando comparados a ácidos minerais convencionais. Por exemplo, a acidez de Hammett ( $H_0$ ) para o ácido 12-tungstosfórfico é de aproximadamente -13,2 enquanto a acidez do ácido sulfúrico 100% é  $H_0 = -11,94$  [43]. Contudo, apesar da alta acidez, a área superficial do  $H_3PW$  é relativamente baixa (menor do que  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Isso dificulta a difusão e acessibilidade dos reagentes em direção aos sítios ácidos fortes. Além disso, a alta afinidade do  $H_3PW$  em meio polar o torna solúvel [44] e dificulta a sua remoção do meio reacional, a qual só pode ser realizada através de destilação, um processo demorado e dispendioso. Como consequência, muitos estudos estão sendo realizados a fim de aumentar a área superficial destes sólidos ácidos para permitir um maior grau

de difusão das moléculas reagentes. Duas possibilidades são possíveis: a utilização de sólidos porosos de elevadas áreas superficiais para servirem como suporte para a dispersão dos heteropoliácidos; ou o desenvolvimento de formas microporosas de elevada área superficial partindo de polioxometalatos já existentes, através da inserção de metais na rede cristalina.

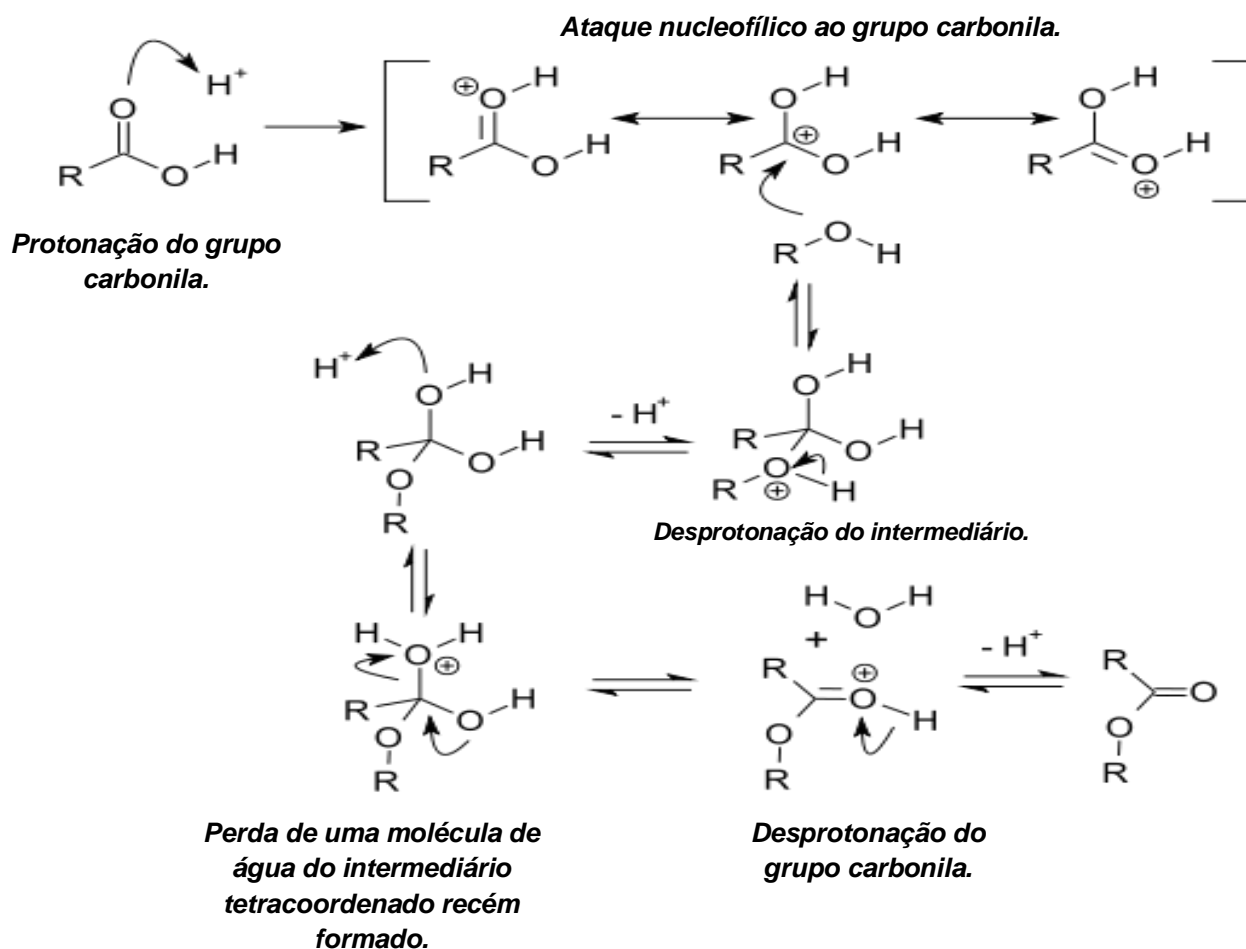
Diferentes tipos de suportes sólidos porosos estão disponíveis no mercado, como sílica, sílica-alumina, zircônia, nióbia e carbonos ativados. A escolha do suporte deve ser feita criteriosamente já que é possível que ocorra substituição parcial dos prótons no  $H_3PW$  por diferentes cátions em catalisadores suportados, resultando em seus sais correspondentes os quais tendem a formar suspensões coloidais em meio polar, aumentando ainda mais as dificuldades na separação do catalisador [45]. Em contraste com outros suportes, o carbono ativado apresenta uma elevada área superficial específica e é estável mesmo em grandes variações de pH. Seu uso como suporte se deve a sua capacidade de capturar uma certa quantidade de heteropoliácidos em seus poros, provavelmente devido a adsorções químicas na superfície do carbono [24]. O catalisador formado pode ser utilizado convenientemente para reações orgânicas em fase líquida e em fase de vapor em meio polar.

A natureza da interação entre o  $H_3PW$  e o suporte depende fundamentalmente dos átomos centrais e periféricos os quais constituem o poliânion, do tipo de suporte e da concentração do  $H_3PW$  no suporte. Ou seja, a atividade catalítica está diretamente relacionada à técnica de preparação e às diferentes variáveis de operação, as quais determinam a natureza das espécies do  $H_3PW$  presentes na superfície, fornecendo informações importantes como a concentração, a dispersão e a interação do  $H_3PW$  com o suporte. Deve se tomar cuidado com fatores relacionados às mudanças de acidez, às possíveis agregação de partículas e, principalmente, na possibilidade de decomposição [19].

Carbono ativado amorfo geralmente demonstra resistência ao meio ácido/básico, além de elevada porosidade, elevada área superficial e superfície química controlável. Assim, seu uso como suporte é bem conhecido, e suas propriedades adsorptivas são fortemente dependentes da heterogeneidade da superfície, obtida durante o processo de preparação e formulação do material ( $H_3PW$  + suporte). Tal heterogeneidade pode estar relacionada a impurezas quimicamente adsorvidas e aos diferentes grupos funcionais na superfície do carbono ativado [46].

## 1.6 Reações de esterificação – biodiesel

A conversão de ácidos graxos de cadeias longas em ésteres foi primeiramente observada por Emil Fischer em 1895 por aquecimento de ácidos carboxílicos em presença de solução aquosa. Essa reação, auxiliada pela adição de uma pequena quantidade de um ácido mineral forte, em geral ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, conferiu ao autor grande reconhecimento no meio acadêmico. A reação de esterificação de Fischer consiste em uma reação de substituição nucleofílica na qual o ácido mineral protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila deixando-o mais eletrofílico, seguido pela substituição de um grupo  $-OH$  por um grupo  $-OR'$  devido a perda de água de um intermediário tetracoordenado recém formado [47]. Os alcoóis geralmente utilizados para reações de esterificação são aqueles primários e secundários. Os alcoóis terciários normalmente são propensos à eliminação e fenóis não são suficientemente reativos para que sejam observadas altas taxas de conversão. A reação de esterificação pode ser observada através do Esquema 2:



**Esquema 2.** Mecanismo de uma reação de esterificação [47].

Os ésteres orgânicos apresentam grande importância industrial, principalmente através de processos que envolvem a utilização de solventes, polímeros, resinas, plastificantes, fragrâncias, intermediários para a indústria farmacêutica, além de um número significativo de essências sintéticas. Os catalisadores mais utilizados para reações de esterificação são os ácidos clorídrico, sulfúrico e fluorídrico [48,49]. Apesar de apresentarem um elevado fator de conversão, o uso desses ácidos minerais se depara como grande desvantagem a dificuldade em recuperá-los do meio reacional. Além disso, são reagentes tóxicos, cujo manuseio e transporte são altamente perigosos.

Diferentes ésteres de cadeias longas podem ser formados através de reações de esterificação ou transesterificação gerando como produto o popularmente conhecido biodiesel. Considerado como uma alternativa ao diesel de petróleo, o biodiesel é um monoalquil éster de cadeia longa, derivado de fontes renováveis de energia (biomassa) como gorduras animais (triglicerídeos) ou óleos vegetais. Essas reações, catalisadas tanto por catalisadores ácidos quanto por catalisadores básicos (NaOH e KOH), podem utilizar diferentes substratos como matéria prima renovável como, por exemplo, óleo de canola [50], girassol [51], ácido oleico [52], óleo de soja [53], entre outros. O biodiesel produzido apresenta propriedades físico-químicas interessantes, como pode ser analisado a partir da Tabela 2 [49]. Esse combustível exibe como característica principal quantidades reduzidas de enxofre e aromáticos, menor quantidade de coque produzido após a queima, além de menor viscosidade e menor ponto de fulgor, quando comparado ao diesel de petróleo [55].

A fim de resolver o problema da difícil recuperação dos catalisadores ácidos minerais em reações de esterificação, diversos autores têm utilizado os heteropoliácidos de Keggin como catalisadores heterogêneos. Siddhartha e colaboradores [56] utilizaram diferentes heteropoliácidos suportados em Bentonita ativada ácida como catalisadores na esterificação do ácido acético com n-butanol, butano-2-ol e metilpropano-2-ol. Os autores observaram que para 20% de H<sub>3</sub>PW suportado em Bentonita, a seletividade para os ésteres correspondentes eram em torno de 100% com elevada conversão. Kulkarni e colaboradores [50] utilizaram o ácido 12-tungstosfosfórico suportado em diferentes sólidos porosos como ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e carbono ativado como catalisador ácido em reações de esterificação e transesterificação de uma mistura de óleo de canola e ácido oleico, em proporção 90:10, para obtenção de biodiesel. Os autores observaram uma conversão de até 77%

para o catalisador contendo 10% em massa de H<sub>3</sub>PW suportado em zircônia após 10 h de reação. Uma das grandes vantagens observadas para a catálise ácida em reações de esterificação é evitar reações laterais de saponificação, muito comuns em catálise básica.

**Tabela 2.** Algumas propriedades físico-químicas do biodiesel.

Propriedade	Valor
Alcalinidade total	Entre 0,004 e 0,006 meq g <sup>-1</sup>
Ponto de ebulição	130 °C.
Ponto de fulgor	112 a 122 °C.
Densidade	0,820 a 0,880 g cm <sup>-3</sup>
Acidez total	0,224 mg KOH g <sup>-1</sup>
Glicerina livre	0,01 a 0,02%
Teor de enxofre	0,003%
Viscosidade	4,0 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

## 1.7 Objetivos e justificativas

Este trabalho tem como objetivo principal a preparação e o estudo detalhado das interações do heteropoliácido de Keggin (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) suportado em carbono ativado pelo processo de impregnação. Os catalisadores obtidos, com diferentes teores de H<sub>3</sub>PW e submetidos a diferentes temperaturas de calcinação foram caracterizados através de técnicas físico-químicas a fim de obter informações dos parâmetros estruturais e texturais dos sólidos. Além disso, com o auxílio de técnicas de adsorção e calorimetria (Cal-Ad) utilizando um calorímetro modelo ISC 4300 da Calorimetry

Sciences Corporation, o número de sítios ácidos ( $n_i$ ), as constantes de equilíbrio ( $K_i$ ) e os valores de entalpias ( $\Delta H$ ) para diferentes sítios ácidos nesse sólido também puderam ser analisados.

Em seguida, os catalisadores foram submetidos a testes de lixiviação em etanol, a fim de simular uma possível aplicação em reação de esterificação. O interesse nas reações de esterificação vem de encontro ao constante aumento no número de trabalhos relacionados à produção de combustíveis alternativos, obtidos de fontes renováveis como, por exemplo, o biodiesel.



# Experimental

## 2.0 Experimental

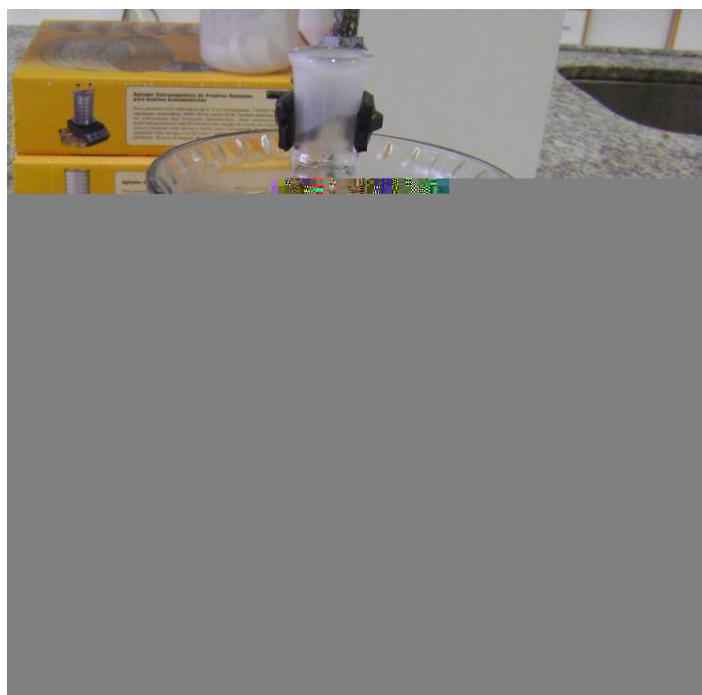
Os catalisadores suportados foram preparados através de reações de impregnação por evaporação utilizando ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  como solvente da reação. Em seguida, o sólido obtido foi caracterizado por FTIR, RMN de  $^{31}\text{P}$ , DRX, TG/DTG, análises texturais (BET/BJH) e análises de adsorção e calorimetria (Cal-Ad). Além disso, testes de lixiviação foram realizados a fim de determinar o grau de interação entre composto ativo e suporte nos catalisadores impregnados.

### 2.1 Materiais

- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado sólido,  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99,9 \%$ , SIGMA-ALDRICH;
- Carbono Ativado, tamanho de partícula de  $2,54 \text{ nm}$ , área superficial de  $1160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , NORBIT® SA3;
- Água purificada por osmose reversa (Q842 – 210, Quimis);
- Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) 5.0, pureza  $\geq 99,999\%$ , WHITE MARTINS.
- Ar sintético 5.0,  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  ( $80 \pm 0,5\%$  e  $20 \pm 0,5\%$ , respectivamente), WHITE MARTINS;
- Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , solução  $37\%$ , VETEC;
- Hidreto de Cálcio,  $\text{CaH}_2$ , pureza  $\geq 98\%$ , MERCK;
- Piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pureza  $\geq 99,5 \%$ , VETEC;
- Ciclohexano P.A.,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , VETEC;
- Álcool etílico absoluto,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , VETEC;
- Brometo de potássio,  $\text{KBr}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , MERCK;
- Peneira molecular  $4\text{Å}$ , SIGMA-ALDRICH;

## 2.2 Preparação do catalisador $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ suportado em carbono ativado

O catalisador suportado foi obtido através da técnica de impregnação por evaporação de acordo com o trabalho de *Caliman e colaboradores* [57]. Soluções do ácido 12-tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ ) em ácido clorídrico (HCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas a fim de se obter porcentagens em massa de  $H_3PW$  no carbono ativado variando entre os valores de 20, 30, 40 e 50 (m/m)%. A proporção final foi obtida utilizando-se 1 g da massa total ( $H_3PW$  + carbono ativado) para cada 10 mL do solvente (HCl,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após pesagem, as amostras foram inseridas em balões de fundo redondo (volume de 50 mL) devidamente identificados e levados ao aquecimento em banho de óleo a uma temperatura de aproximadamente  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  sob constante agitação até a completa evaporação de todo o solvente. De acordo com *Ciola* [58], durante o processo de evaporação do material, é possível que ocorra a migração de alguma quantidade de catalisador que estaria dentro do poro do suporte para a superfície formando, portanto, materiais não uniformes. Assim, para que esse fenômeno seja parcialmente evitado, a impregnação deve ocorrer em temperaturas de, no máximo,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . A montagem do sistema reacional pode ser observada a partir da Figura 6.



**Figura 6.** Montagem do sistema reacional.

O sólido obtido foi levado ao forno à vácuo por 1 h a 135 °C e armazenado em recipientes adequados para posterior análise. Em um segundo momento, novas amostras foram preparadas e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação (200, 300, 400 e 500 °C) em um forno mufla (EDG, modelo 3P-S) em atmosfera de ar. A velocidade de aquecimento foi mantida a 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final desejada (200, 300, 400 ou 500 °C), permanecendo constante por 4 horas. Em seguida, os sólidos foram armazenados em recipientes fechados e mantidos em um dessecador para análises posteriores.

## 2.3 Técnicas de caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RAM-RMN de <sup>31</sup>P), antes e depois da calcinação, para verificar se houve algum grau de colapso da estrutura de Keggin após o processo de impregnação. Além disso, para verificar a existência da estrutura cristalina de longo alcance do heteropoliácido suportado, dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos e os picos de difração observados foram comparados para identificar possíveis mudanças de cristalinidade após diferentes tratamentos térmicos.

Informações estruturais e texturais dos catalisadores foram obtidas através de adsorção de nitrogênio para conhecimento dos valores de área superficial específica (método BET) e volume e diâmetro de poros (método BJH). Análises térmicas (TG/DTG/DTA) foram realizadas a fim de determinar as condições de estabilidade térmica dos materiais e, com o auxílio de técnicas de adsorção e calorimetria (Cal-Ad), o número de sítios ácidos ( $n_i$ ), as constantes de equilíbrio ( $K_i$ ) e os valores de entalpias ( $\Delta H$ ) para diferentes sítios ácidos nesse sólido puderam ser analisados.

Os programas computacionais utilizados para a análise dos espectros de infravermelho e para os difratogramas foram o *OPUS* (Brüker, versão 3.1) e *Origin 5.0*. Para o tratamento das curvas de análise térmica foi também utilizado o programa *Universal Analysis* (TA Instruments, versão 3.1E), além daqueles já citados anteriormente.

### 2.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho (FTIR) das amostras foram obtidos a temperatura ambiente (25 °C) utilizando uma mistura pulverizada contendo 1% da amostra diluída em KBr seco. O espectrômetro utilizado foi um Nicolet 6700 da Thermo Scientific equipado com detector DTGS, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras, abrangendo a região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

- RMN de <sup>31</sup>P no estado sólido (RAM RMN)

Os espectros em estado sólido (RAM-NMR) de <sup>31</sup>P (121,496 MHz) das amostras foram obtidos a partir de um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe de 7 mm (rotor de zircônia) à temperatura ambiente (25° C). Foi usado o método de pulso único com duração de 8 μs (π/2), tempo de aquisição de 0,1 s, intervalo entre pulsos de 10 s, mínimo de 128 aquisições e velocidade de rotação da amostra de 5 kHz. O ácido fosfórico concentrado (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) foi empregado como referência externa (δ = 0 ppm).

### 2.3.3 Difração de raios X (DRX)

A análise das amostras pelo DRX foi feita utilizando-se o equipamento Bruker D8 FOCUS, à temperatura de 25 °C, usando a radiação monocromática de Cu K<sub>α1</sub> = 1.5418 Å, nas condições de voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A faixa de varredura dos ângulos de Bragg (2θ) analisados foi entre 5 e 65° com velocidade de varredura de 1°.min<sup>-1</sup>.

### 2.3.4 Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG/DTG/DTA foram adquiridas a partir de um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente (≅ 25 °C) até 800 °C em fluxo de 100 mL por minuto de ar sintético analítico (5.0). Cadinhos de platina com cerca de 15 mg de amostra foram utilizadas em todos os experimentos tendo α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de referência.

### 2.3.5 Análise textural

Os materiais foram caracterizados através de medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C, após prévia degaseificação dos materiais realizada a 100 °C, no vácuo, por 12 h. O equipamento usado foi o modelo ASAP 2020C da Micromeritics. A área superficial específica e o volume de poro das amostras foram calculados a partir das isotermas de adsorção usando o modelo de BET e BJH, respectivamente.

A área superficial específica pelo método BET foi calculada das curvas de adsorção em um intervalo de pressão relativa de 0,06 – 0,20. O material de referência utilizado foi o Negro de fumo de área superficial específica de aproximadamente 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [59]. O tamanho médio do poro e o volume de poro foram obtidos das curvas de adsorção utilizando o método BJH. O volume do microporo foi obtido através da construção de um gráfico de volume adsorvido (**V<sub>a</sub>**) versus a espessura do filme adsorvido (**t**), o qual pode ser calculado através da Equação (3):

$$t = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

A extrapolação da porção linear ao eixo de adsorção fornece um intercepto positivo equivalente ao volume do microporo [59,60].

### 2.3.6 Análises de adsorção e calorimetria (Cal-Ad)

Sendo todas as operações realizadas em atmosfera inerte, amostras do catalisador suportado (0,5 g) foram pesadas e transferidas a uma célula calorimétrica isolada com vácuo contendo uma barra magnética. Para cada titulação, foram adicionados 50 mL de ciclohexano à célula. Uma seringa calibrada (Hamilton, 5 mL) foi preenchida com aproximadamente 0,1 mol L<sup>-1</sup> de uma solução de piridina recém preparada. Em seguida, ambos os sistemas (célula e seringa) foram inseridos dentro do suporte, o qual foi imerso em banho térmico regulado a 25 °C. O calorímetro (modelo ISC 4300 da Calorimetry Sciences Corporation) foi conectado ao computador, e a configuração do experimento foi feita utilizando o software do equipamento. A fim de obter a energia equivalente do sistema, uma curva analítica foi preparada antes e depois de cada titulação. O calor proveniente da diluição da solução de piridina no ciclohexano foi medido e desprezado em função do seu valor estar abaixo do limite de

detecção do calorímetro. Depois de cada adição, a medida do calor liberado entre a reação da base com a amostra foi realizada. Cada titulação foi repetida três vezes.

Com o auxílio da Equação (2), é possível calcular o número de sítios ácidos ( $n_i$ ), a constante de equilíbrio ( $K_i$ ) e a entalpia ( $\Delta H_i$ ) para análise da soma do calor liberado por grama do sólido (h/g) e a concentração da base em solução ([B]).

$$\frac{h}{g} = \sum \left( \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \right) \cdot \Delta H_i \quad (4)$$

A quantidade de base em solução ([B]) foi obtida através de experimentos de adsorção que produzem uma isoterma da quantidade de base adsorvida *versus* a concentração de base em solução [57]. Para tal, foi pesado em uma câmara de atmosfera inerte 0,5 g do sólido e transferido para um balão de fundo redondo de três bocas com 50 mL de ciclohexano. Com o auxílio de uma bureta automática da Metrohm (Dosimat 665), os mesmos volumes de piridina anteriormente medidos para o experimento calorimétrico foram adicionados ao balão, a fim de seguir os requerimentos necessários para o método Cal-Ad. Após cada adição, 0,5 mL da amostra da solução foi removida do frasco e colocada dentro de uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Meio mililitro de ciclohexano foi adicionado de volta dentro do frasco com o intuito de manter o volume constante. A absorvância da piridina foi medida no comprimento de onda de 251 nm (espectrômetro Beckman DU-650 UV-Vis) com a finalidade de determinar a concentração de equilíbrio em solução a partir de uma curva analítica, previamente preparada. Assim, sabendo-se a quantidade de piridina adicionada foi possível obter informações da quantidade de base adsorvida pelo sólido por diferença.

### 2.3.7 Análise quantitativa da lixiviação dos catalisadores suportados

Amostras com os teores de 20, 30, 40 e 50 (m/m)% de H<sub>3</sub>PW suportado em carbono ativado as quais foram previamente submetidas às temperaturas de calcinação de 200, 300 e 400 °C foram analisadas para verificação da estabilidade das mesmas quando submetidas a processos de lixiviação. Inicialmente, foi preparada uma curva analítica com o heterepoliácido puro, calcinado previamente a uma temperatura de 200 °C por 4 h resultando na sua forma hexahidratada. O H<sub>3</sub>PW·6H<sub>2</sub>O foi dissolvido em etanol 99,8% (fornecido pela ALDRICH) e diluído adequadamente para preparação da curva. Em seguida teve início o teste de lixiviação. Para isso, os

catalisadores suportados foram colocados em etanol em erlenmeyers de 100 mL com possíveis concentrações em solução variando na escala de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, as quais eram condizentes com a curva analítica recém preparada. As soluções foram mantidas sob constante agitação e os erlenmeyers foram mantidos selados durante todo o tempo. A cada 5 min, uma alíquota era retirada da solução, passando por um filtro (13 mm de diâmetro a 40 µm de porosidade) para completa eliminação de partículas em suspensão. Em seguida, a alíquota era adicionada a uma cubeta de quartzo (1 cm) para varredura do espectro de UV-Vis (espectrofotômetro Beckman DU650).



# Resultados e Discussão

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Caracterização estrutural e textural dos catalisadores

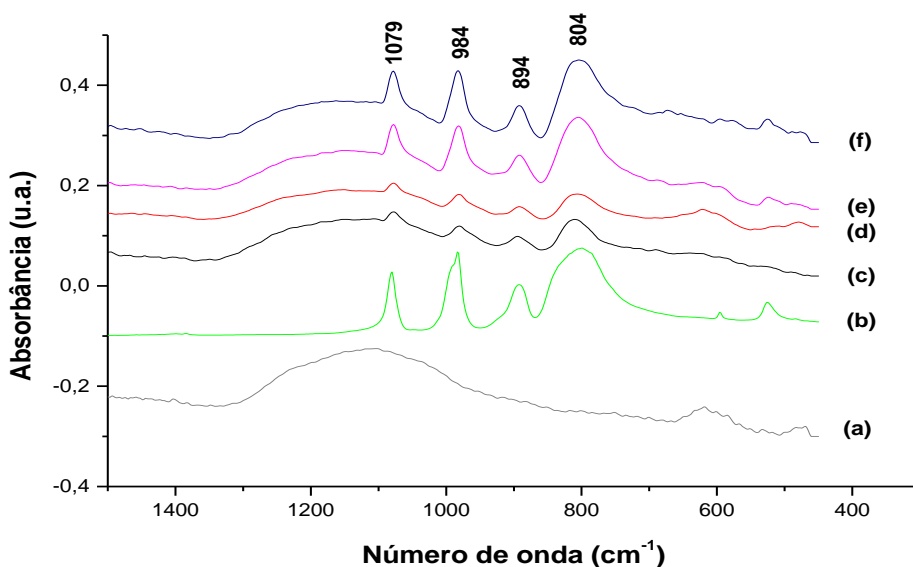
##### 3.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura de Keggin apresenta quatro bandas intensas no espectro de infravermelho que estão compreendidas entre  $1100$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  e estão relacionadas aos quatro tipos de ligações de oxigênio existentes no ânion. Como já mencionado, o ânion de Keggin contém 40 átomos de oxigênio no total, divididos em quatro grupos: 12 oxigênios terminais do tipo  $W=O$ ; 12 ligados de forma angular pelas arestas  $W-O-W$ ; 12 ligados pelos vértices  $W-O-W$  compartilhados pelos octaedros dentro da tríade  $W_3O_{13}$ , e quatro oxigênios internos do tipo  $P-O$ . Cada tipo de oxigênio pode ser distinguido através de uma banda de absorção espectral no infravermelho, além de uma absorção menos intensa em aproximadamente  $595\text{ cm}^{-1}$  referente às deformações angulares  $O-P-O$  do ânion. Assim, as vibrações observadas para cada grupo podem ser analisadas a partir da Tabela 3.

**Tabela 3.** Impressão digital da estrutura de Keggin no infravermelho, sendo que  $O_v$  está relacionado ao oxigênio posicionado no vértice e  $O_a$  ao oxigênio posicionado na aresta [56].

Grupos de ligação a partir do oxigênio	Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
(P – O)	1081
(W – O)	984
(W – $O_v$ – W)	892
(W – $O_a$ – W)	794
(O – P – O)	595

A partir da Figura 7 é possível analisar os espectros de FTIR das amostras impregnadas antes da calcinação. Os espectros mostram as bandas características da estrutura de Keggin [61] presentes em  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ ), em  $892\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$ ) e em  $983\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{W-O})$ ) cuja intensidade cresce à medida que a quantidade de  $\text{H}_3\text{PW}$  aumenta. A interação ( $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_e\text{-W})$ ) que apresenta uma banda característica no  $\text{H}_3\text{PW}$  puro em  $797\text{ cm}^{-1}$  surge com um leve deslocamento para  $804\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a interação das pontes  $\text{W-O}_a\text{-W}$  de Keggin com grupos funcionais na superfície do carbono.

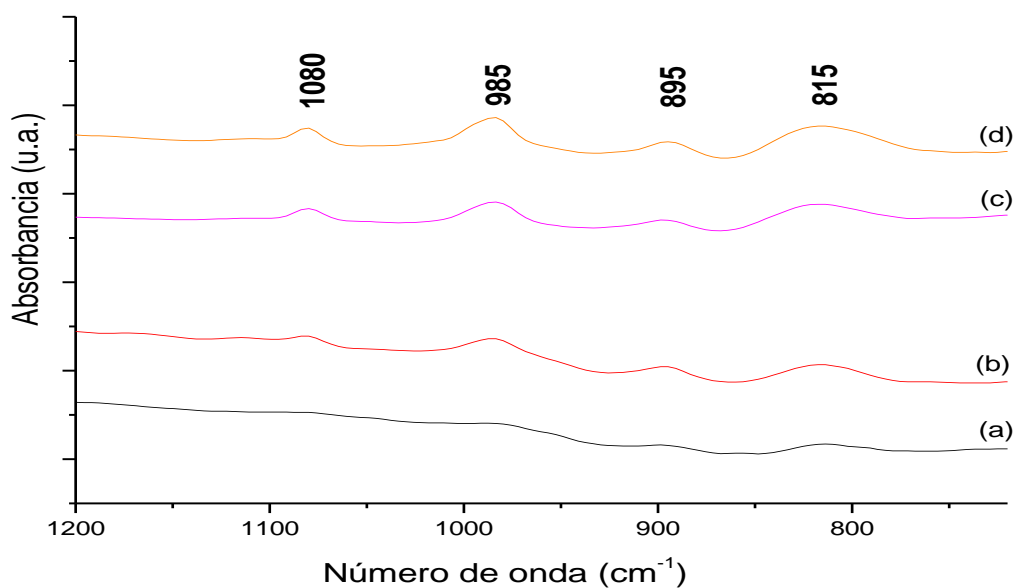


**Figura 7.** Espectros de FTIR de (a) carbono ativado; (b)  $\text{H}_3\text{PW}$ ; e  $\text{H}_3\text{PW/C}$  com teores de: (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% e (f) 50 (m/m)%  $\text{H}_3\text{PW}$ .

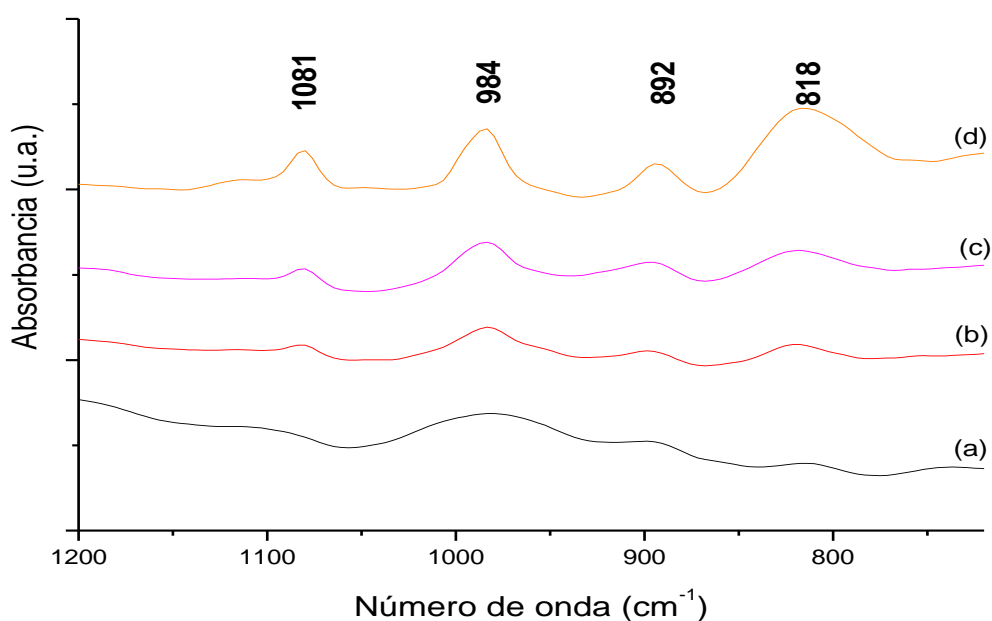
A fim de analisar a influência da temperatura na estrutura dos catalisadores suportados, foram realizadas calcinações a diferentes temperaturas em cada uma das amostras citadas. Em seguida, o material foi analisado novamente por FTIR e a faixa que compreende a identidade do ácido 12-tungstofosfórico (entre  $1080$  e  $797\text{ cm}^{-1}$ ) foi evidenciada. Os espectros podem ser analisados a partir das Figuras 8, 9, 10 e 11.

Com a ajuda de um software específico (Microcal Origin 5.0) é possível obter os dados de intensidade das absorções referentes ao heteropoliácido nas temperaturas de  $200\text{ °C}$ ,  $300\text{ °C}$  e  $400\text{ °C}$  de forma qualitativa, cujos valores são dados na Tabela 4 e 5. Analisando os dados fornecidos por FTIR observa-se que nas amostras com teores de 40 e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}$ , à medida que se aumenta a temperatura de calcinação aumenta-se também a intensidade das absorções relativas ao

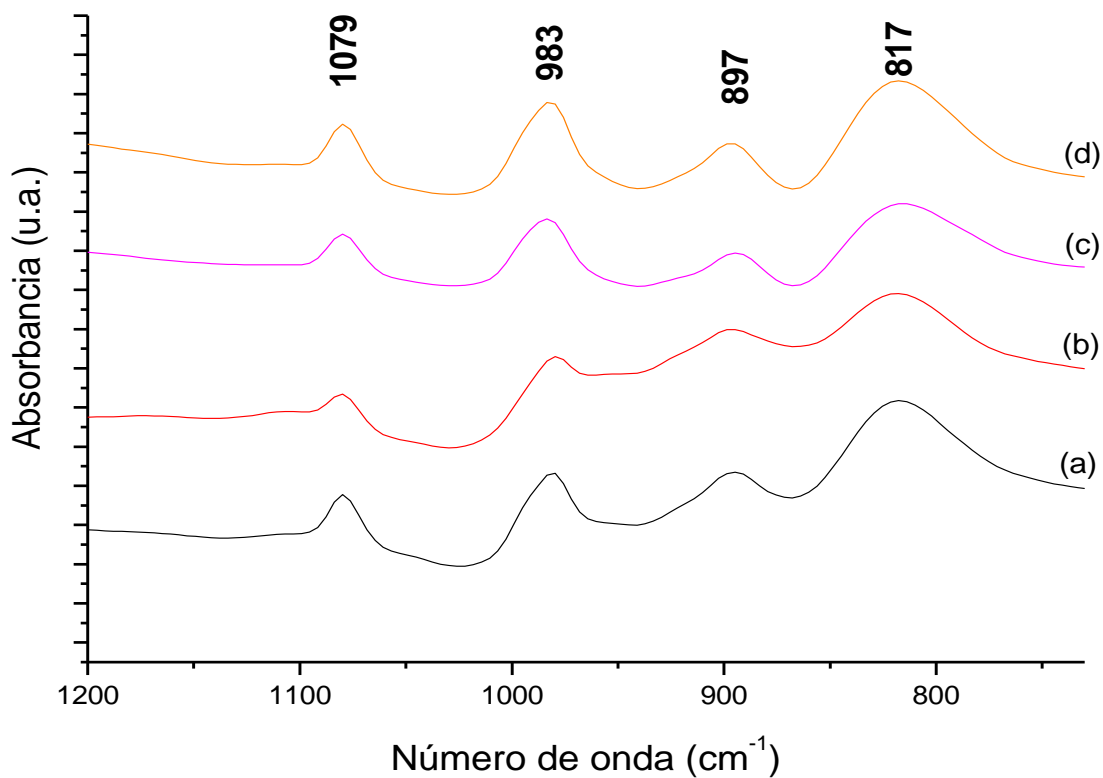
heteropoliácido, sendo que na temperatura de 400 °C se observam as absorções de maiores intensidades para esses teores de H<sub>3</sub>PW. Essa tendência também é identificada nas amostras com teores de 20 e 30% quando a temperatura aumenta de 200 para 300 °C, porém quando se atinge temperaturas próximas a 400 °C as intensidades das absorções diminuem, evidenciando que a baixas concentrações a temperatura máxima que o heteropoliácido suportado no carbono ativado apresenta maiores intensidades e, possivelmente, melhor atividade encontra-se na faixa entre 300 e 400 °C.



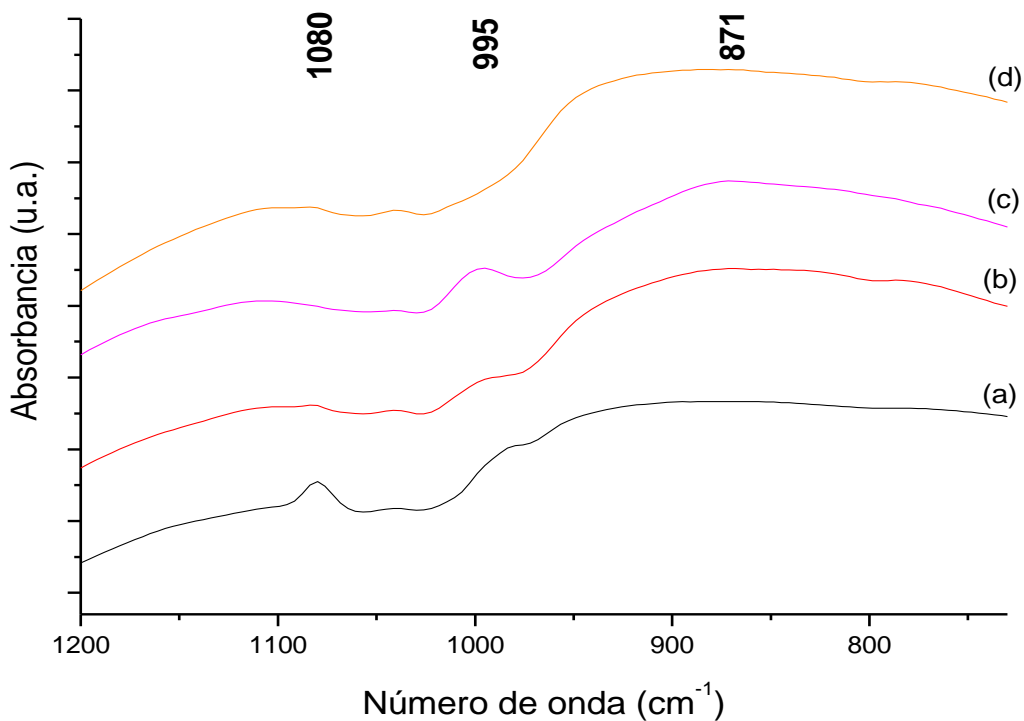
**Figura 8.** Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado, calcinadas a 200 °C.



**Figura 9.** Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado, calcinadas a 300 °C.



**Figura 10.** Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado, calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 11.** Espectros de FTIR das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado, calcinadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

O aumento da intensidade das absorções com o aumento da temperatura pode ser explicado devido à oxidação do carbono, que se torna evidente ao se analisar a diferença entre as massas iniciais e finais das amostras, as quais diminuem em aproximadamente 20% para a temperatura de calcinação de 400 °C. Contudo, quando a temperatura se aproxima de 500 °C a estrutura do heteropoliácido é rompida e ocorre a decomposição do mesmo juntamente com a oxidação quase total do carbono, identificadas pelas absorções em aproximadamente 868,3  $\text{cm}^{-1}$  referente à espécie  $\text{WO}_3$  e pela formação de cinzas em tais amostras.

**Tabela 4.** Intensidades das absorções referentes aos espectros de FTIR obtidos das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado, calcinadas nas temperaturas de 200 °C e 300 °C.

	Calcinação a 200°C				Calcinação a 300°C			
	1079 $\text{cm}^{-1}$	984 $\text{cm}^{-1}$	895 $\text{cm}^{-1}$	814 $\text{cm}^{-1}$	1081 $\text{cm}^{-1}$	984 $\text{cm}^{-1}$	892 $\text{cm}^{-1}$	818 $\text{cm}^{-1}$
20%	---	0,22	0,208	0,208	---	1,034	1,026	1,019
30%	0,269	0,268	0,252	0,253	1,054	1,059	1,052	1,054
40%	0,341	0,345	0,335	0,344	1,077	1,085	1,079	1,082
50%	0,387	0,393	0,379	0,388	1,111	1,117	1,108	1,124

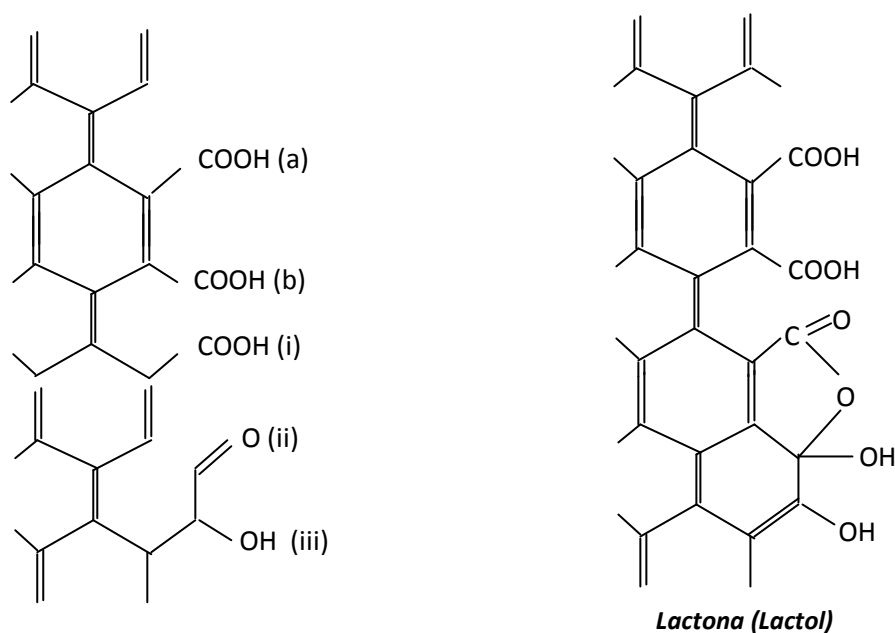
**Tabela 5.** Intensidades das absorções referentes aos espectros de FTIR obtidos das amostras com teores de 20%; 30%; 40% e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado, calcinadas na temperatura de 400 °C.

	Calcinação a 400°C			
	1079 $\text{cm}^{-1}$ .	983 $\text{cm}^{-1}$ .	896 $\text{cm}^{-1}$ .	817 $\text{cm}^{-1}$ .
20%	0,975	0,986	0,986	1,024
30%	1,026	1,046	1,059	1,078
40%	1,108	1,116	1,099	1,124
50%	1,165	1,175	1,155	1,187

Alguns leves deslocamentos nas posições das bandas características do  $\text{H}_3\text{PW}$  foram observados no catalisador suportado ao ser submetido a diferentes temperaturas de calcinação, o que indica a influência da temperatura de calcinação nas interações entre os grupos funcionais na superfície do carbono e aqueles característicos do heteropoliácido puro.

Considerando ainda os espectros de FTIR obtidos, é importante ressaltar o surgimento de uma forte absorção 1729,1  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras submetidas à

temperatura de 400 °C, cuja intensidade aparentemente aumenta à medida que os teores de H<sub>3</sub>PW aumentam. Tal absorção é característica de frequências de estiramento C-O que pode estar relacionada a grupos contendo a forma de lactonas, cuja frequência relativa se encontra em aproximadamente 1725 cm<sup>-1</sup>. A interação entre o suporte e o poliânion é feita através de forças específicas do tipo ácido-base entre alguns prótons do poliácido e alguns sítios básicos do suporte (por exemplo, grupos hidroxila), as quais juntamente com a sua protonação, permitem então uma interação aniônica entre as duas espécies [62]. Como a superfície do carbono ativado é formada em sua maioria por hidroxilas e grupos carboxílicos, a interação entre o heteropoliácido e o suporte é forte e um aumento de temperatura resulta na quebra das ligações O-H e na formação de ligações C-O-C na forma de lactonas. Isso pode ser visualizado a partir da Figura 12 que mostra as duas formas possíveis da superfície do carbono ativado se arranjar em relação aos seus grupos terminais.



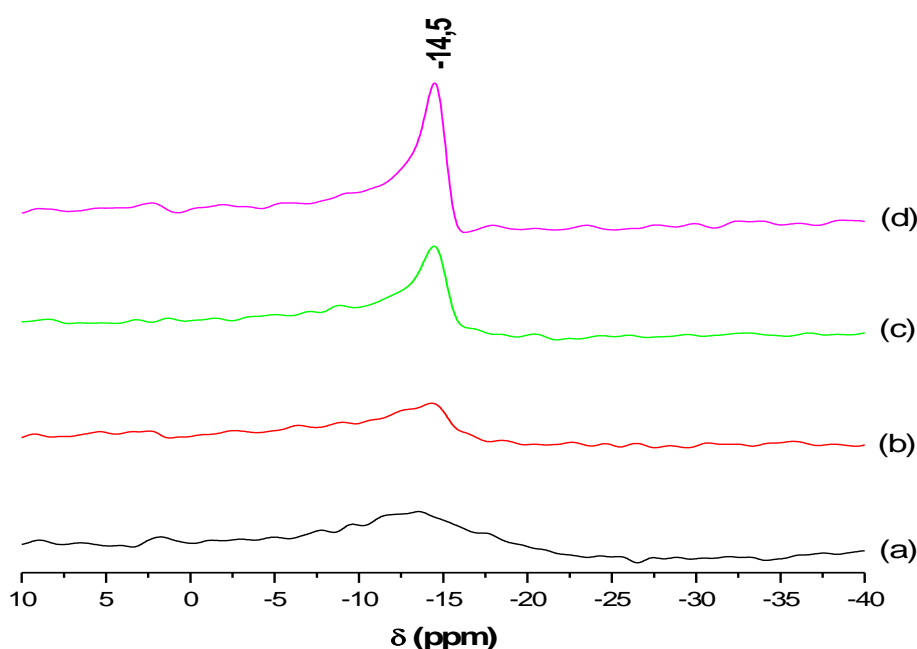
**Figura 12.** Representação de todos os grupos funcionais detectados na superfície do carbono ativado, onde se observa (a) grupos carboxílicos removidos a partir de 325 °C; (b) grupos carboxílicos removidos a aproximadamente 200 °C, porém somente observados em produtos resultantes de oxidação entre 150 – 200 °C e (ii) grupos carbonila que reagem com o grupo carboxila (i) para formar a lactona e (iii) grupos hidroxilas [63].

Em todas as amostras submetidas à calcinação, exceto aquela cuja temperatura atingiu 500 °C, observa-se uma absorção em aproximadamente 1600cm<sup>-1</sup> que pode estar relacionada a existência de grupos carboxilatos (R-HCO<sub>2</sub>) na superfície do catalisador. É importante ressaltar que a estrutura do heteropoliácido assim como a

do suporte mantém suas características principais até temperaturas em torno de 400 °C.

### 3.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Nos espectros de RAM-RMN de  $^{31}\text{P}$  (Figura 13) as amostras contendo 30, 40 e 50% de  $\text{H}_3\text{PW}$  apresentam um único pico centrado em -14.5 ppm o qual pode ser atribuído à espécie  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ , indicando que não houve decomposição do HPA já que o  $\text{H}_3\text{PW}$  cristalino apresenta sinal em aproximadamente -15.0 ppm. O leve deslocamento está relacionado à perda de algumas moléculas de água ligadas ao  $\text{H}_3\text{PW}$  no processo de impregnação do suporte. A diminuição da quantidade de água na estrutura reduz a mobilidade do próton, resultando em uma ligação mais forte para o poliânion. Como a transferência química do  $^{31}\text{P}$  no RMN é muito dependente do número de moléculas de água presentes no  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , os sinais mostrados dependem do valor de  $n$ . Se  $n = 6$ , as bandas apresentam um valor entre  $\delta = -15,1$  a -15,6 ppm. Porém quando  $n = 0$  os valores decaem para uma faixa entre  $\delta = -11,1$  a -10,5 ppm [64].



**Figura 13.** Espectros de RAM-RMN de  $^{31}\text{P}$  do  $\text{H}_3\text{PW}$  suportado em carbono ativado nas proporções de (a) 20%; (b) 30%; (c) 40% e (d) 50%  $\text{H}_3\text{PW}$ .

Como a principal espécie em solução durante a impregnação do poliácido no suporte, em meio aquoso ácido, são os íons  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ , como identificado nos



espectros de UV-Vis, é possível presumir que a forte interação entre o H<sub>3</sub>PW e o suporte deve-se a uma interação do tipo eletrostática a qual permite uma transferência de prótons para o carbono. O comportamento de adsorção do ácido no suporte parece estar relacionado a basicidade do ânion do H<sub>3</sub>PW. Como nos heteropoliânions a carga negativa acaba sendo espalhada sobre ânions de grande volume causando uma fraca interação eletrostática entre o próton e o ânion, a força ácida dos heteropoliácidos tendo a estrutura de Keggin é extremamente elevada. Um fator adicional é, possivelmente, a deslocalização dinâmica da carga eletrônica que sofre uma mudança significativa causada pela desprotonação, a qual pode ser espalhada sobre toda a unidade do poliânion.

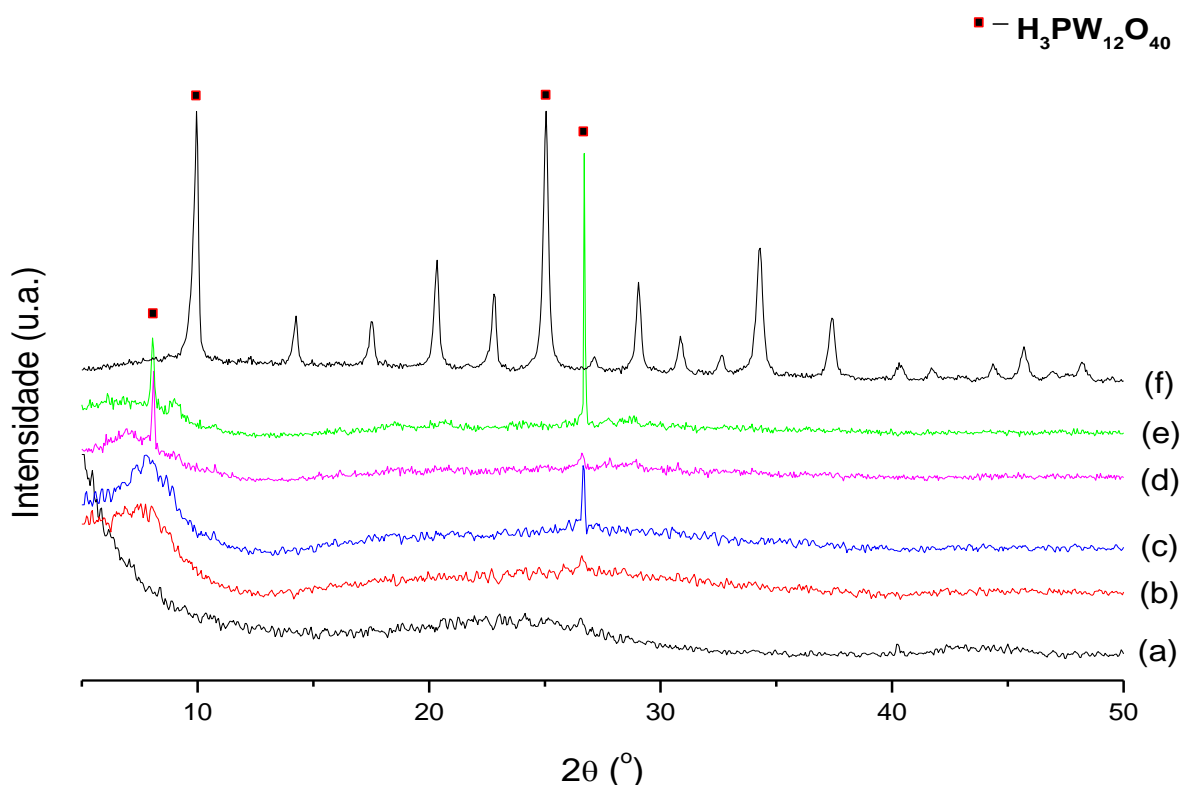
A amostra com 20% de H<sub>3</sub>PW suportado em carbono ativado apresenta um comportamento diversificado das outras amostras. A existência de uma banda bastante alargada centrada em aproximadamente -13.5 ppm é observada, o que indica que mais de uma espécie de H<sub>3</sub>PW pode estar presente na superfície. A presença de uma segunda espécie tem sido detectada em vários sistemas de H<sub>3</sub>PW suportado, como por exemplo, em sílica, alumina, zircônia e nióbia [39, 47, 52, 66]. Esta segunda espécie tem sido atribuída a transferência parcial de um ou mais prótons do poliácido para grupos funcionais da superfície do suporte.

### 3.1.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica de raios X está baseada na detecção de fótons difratados após a incidência da radiação em uma amostra. Como a técnica consiste fundamentalmente na identificação e determinação da estrutura cristalina dos sólidos, somente materiais que possuem essa característica formam no difratograma resultante. Materiais que não possuem estruturas organizadas de longo alcance, ou seja, materiais amorfos não formam picos no difratograma.

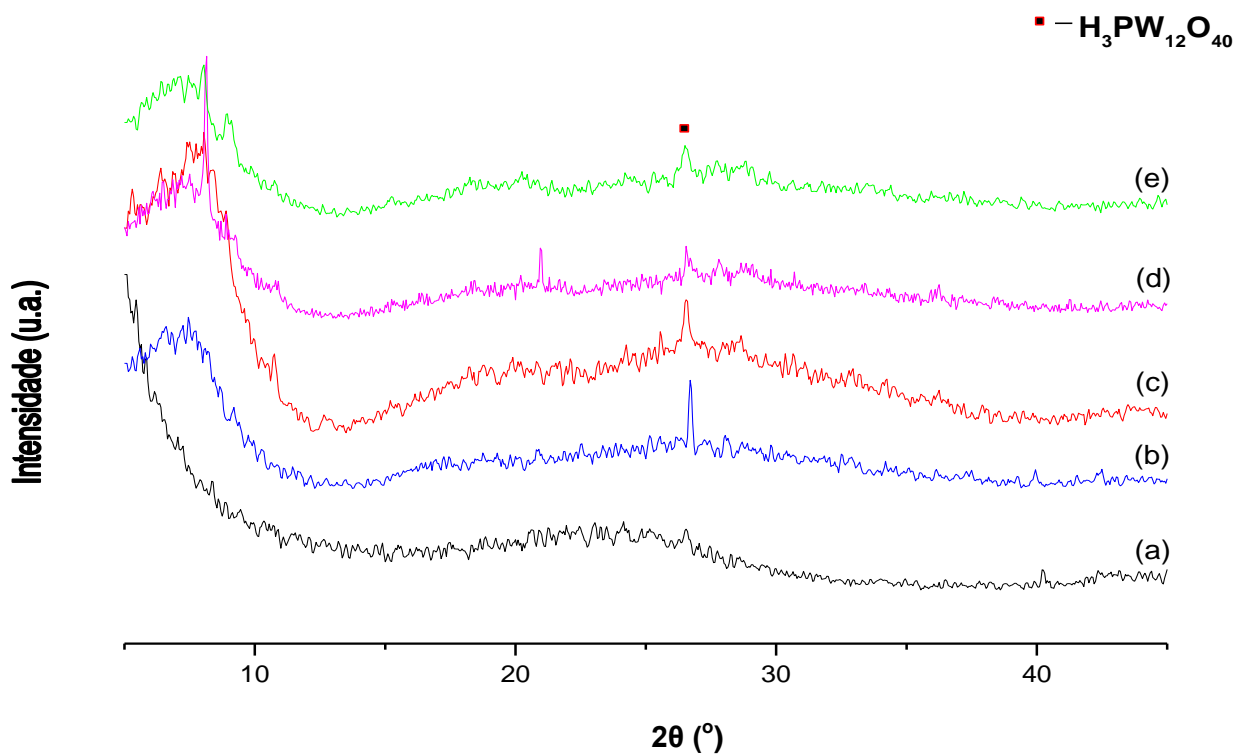
Os difratogramas obtidos dos catalisadores impregnados sem calcinação podem ser analisados a partir da Figura 14. As reflexões mais importantes do H<sub>3</sub>PW hexahidratado, de estrutura cúbica cristalina, estão em  $2\theta = 10,3; 25,3$  e  $34,6^\circ$  [65,66]. Observa-se que o difratograma do carbono ativado puro não apresenta nenhum pico de difração, mostrando apenas um largo pico centrado em  $2\theta \sim 23^\circ$ , o qual é característico de um halo amorfo. Além disso, as amostras contendo 20 e 40% do H<sub>3</sub>PW depositado sobre o suporte apresentam linhas de difração muito similares

àquelas apresentadas pelo carbono ativado puro, enquanto que as amostras de 30 e 50% evidenciam dois picos: um mais intenso, centrado em aproximadamente  $2\theta = 26,7^\circ$  (hkl 110) o qual aumenta de intensidade da amostra de 30% para a amostra de 50%, e um segundo, menos intenso, centrado em aproximadamente  $2\theta = 8,1$  (hkl 100). Esses deslocamentos podem estar relacionados à modificações nos parâmetros de rede das células unitárias do HPA após a impregnação no suporte devido à presença de moléculas de água na estrutura. Em geral, quanto mais hidratado estiver o HPA, maior é a distorção associada às ligações entre os átomos no ânion de Keggin e, portanto uma distorção da estrutura cúbica é esperada.

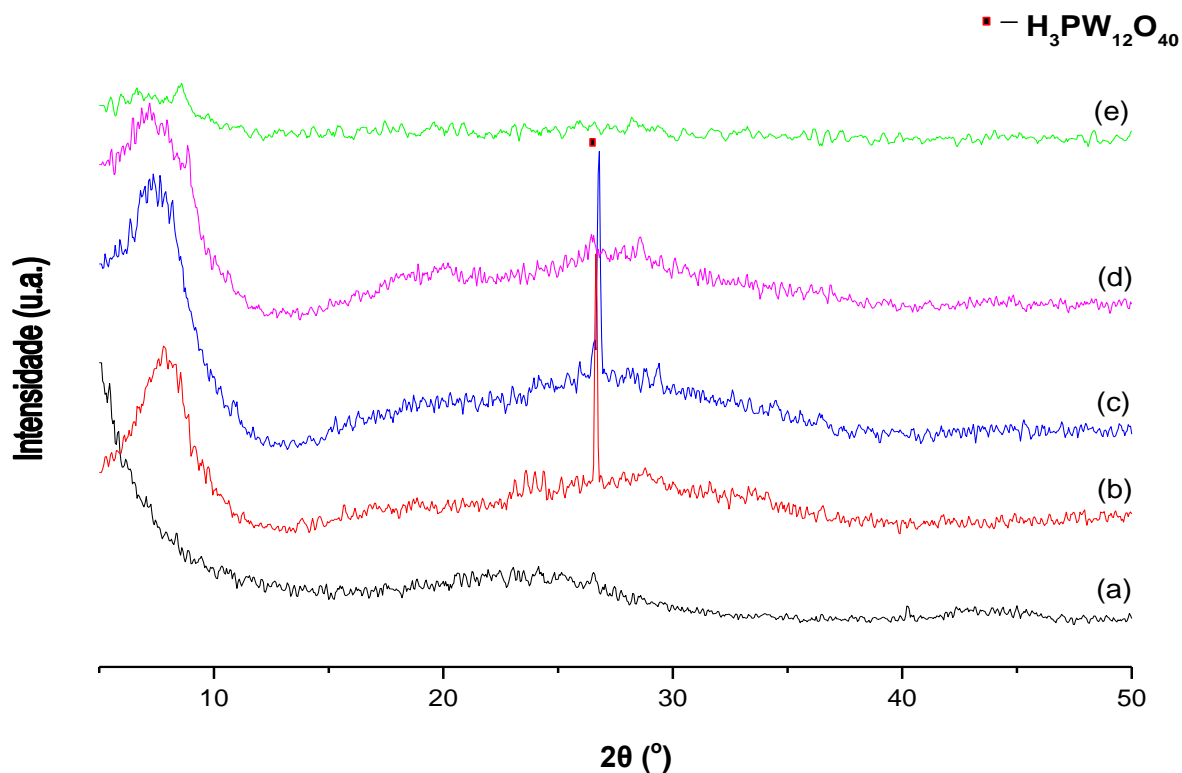


**Figura 14.** DRX do (a) carbono ativado puro e do H<sub>3</sub>PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%, (e) 50% de H<sub>3</sub>PW e (f) H<sub>3</sub>PW puro.

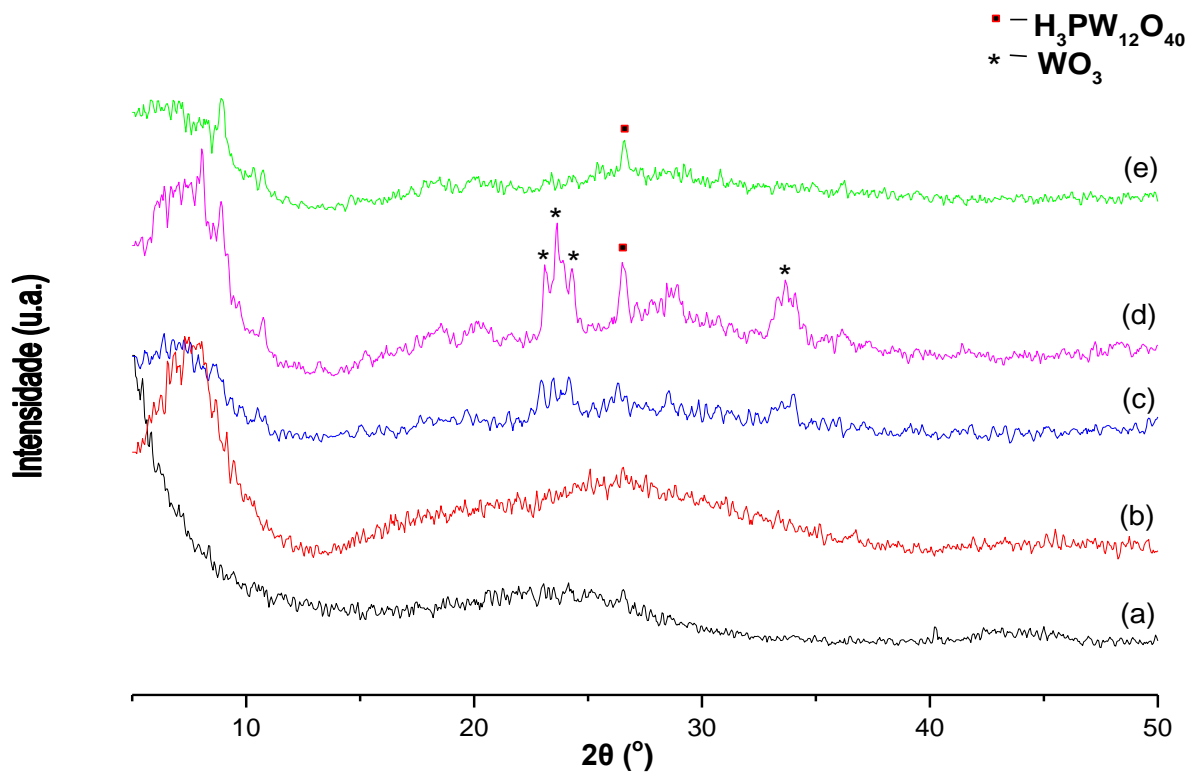
As amostras submetidas a diferentes temperaturas de calcinação também foram analisadas através da difração de raios X e podem ser avaliadas a partir das Figuras 15, 16, 17 e 18, as quais mostram a influência da variação da temperatura em cada concentração de HPA impregnado.



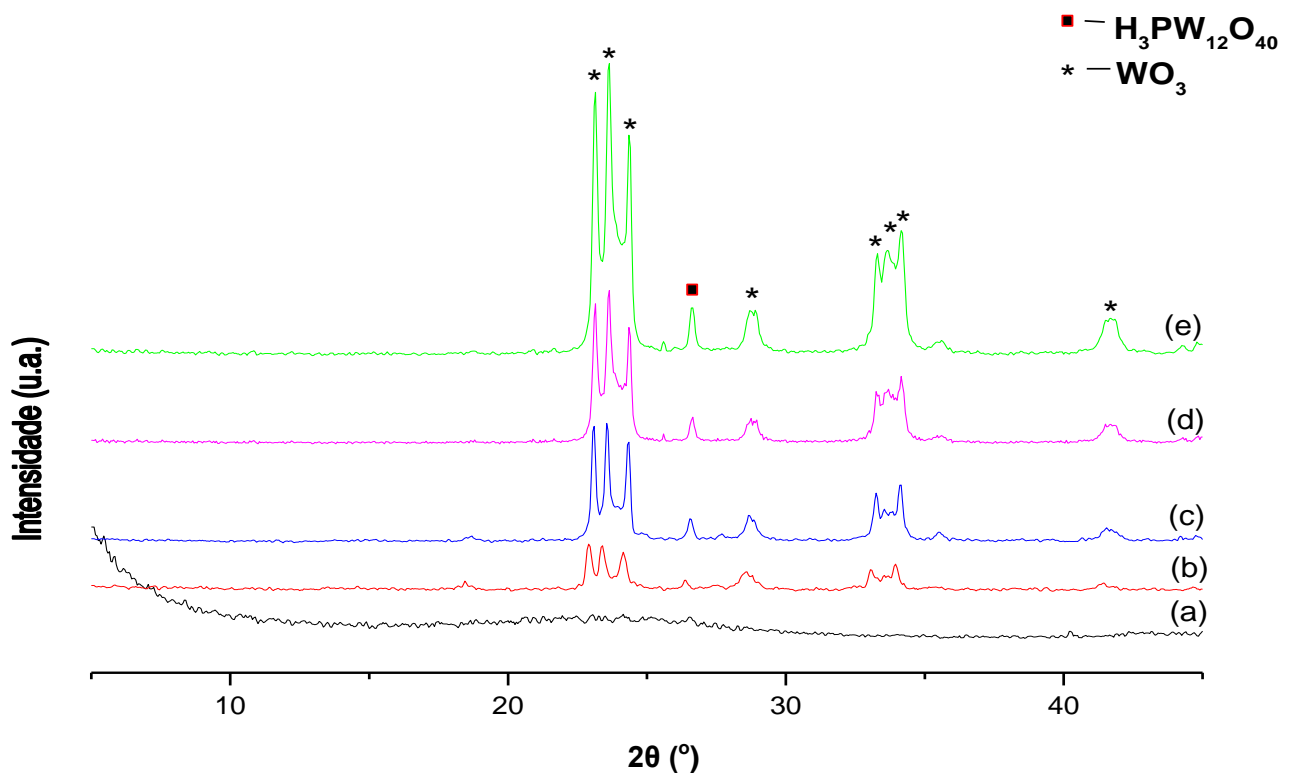
**Figura 15.** DRX do (a) carbono ativado puro e do  $H_3PW/C$  com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50%  $H_3PW$  calcinados a 200 °C.



**Figura 16.** DRX do (a) carbono ativado puro e do  $H_3PW/C$  com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50%  $H_3PW$  calcinados a 300 °C.



**Figura 17.** DRX do (a) carbono ativado puro e do H<sub>3</sub>PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H<sub>3</sub>PW calcinados a 400 °C.



**Figura 18.** DRX do (a) carbono ativado puro e do H<sub>3</sub>PW/C com teores de: (b) 20%; (c) 30%; (d) 40% e (e) 50% H<sub>3</sub>PW calcinados a 500 °C.

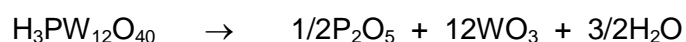
Pode-se inferir a partir dos resultados apresentados nas Figuras 15, 16, 17 e 18 que as espécies presentes sobre a superfície do suporte para a amostra de 20 e 40% de H<sub>3</sub>PW apresentam alto grau de dispersão, e a quase ausência dos picos característicos evidencia que as amostras encontram-se em seu estado amorfo. Além disso, é possível que haja a formação de espécies cristalinas bem pequenas (nanocristálitos), menores do que o tamanho das partículas do carbono, as quais também não difratam no DRX devido à forte interação com o suporte. Enquanto isso, as amostras contendo os teores de 30 e 50% de H<sub>3</sub>PW apresentam um evidenciado aumento da cristalinidade do material suportado, fato este evidenciado pelo surgimento do pico característico em  $2\theta = 26^\circ$ .

É possível observar com base nas Figuras citadas que nas amostras com teores de 20 e 30 %, há um aumento gradual na cristalinidade do material até uma temperatura de aproximadamente 400 °C. A partir dessa temperatura de calcinação, é quase impossível observar o pico de difração referente ao heteropoliácido, cuja intensidade é extremamente pequena, no nível de ruído do difratograma. O mesmo não ocorre com a amostra contendo 50 % de H<sub>3</sub>PW. Nesta, é possível observar um pico intenso na amostra não calcinada, porém ao aumentar a temperatura, o pico característico do heteropoliácido fica cada vez menos intenso, quase desaparecendo para as temperaturas acima de 200 °C. Contudo, as amostras de 40% apresentaram-se quase amorfas durante todo o tratamento térmico, apresentando somente reflexões de muito baixa intensidade em torno do ângulo  $2\theta \approx 26^\circ$ . Ainda na temperatura de calcinação de 400 °C é possível observar alguns picos não centrados entre  $2\theta = 20$  a  $25^\circ$  e entre  $2\theta = 30$  a  $35^\circ$ , provavelmente referentes a um possível início de degradação da estrutura de Keggin com formação de espécies de WO<sub>3</sub> que apresenta difrações intensas nas regiões citadas.

Analisando cuidadosamente os difratogramas, observa-se que a temperatura de calcinação para os teores mais elevados de H<sub>3</sub>PW influencia enormemente na cristalinidade do material, a qual diminui com o aumento da temperatura. Além disso, para uma temperatura de calcinação específica, à medida que se aumenta o teor de H<sub>3</sub>PW há uma diminuição na intensidade do pico de difração, comportamento muito diferente daquele visto na Figura 14 a qual mostra as difrações das amostras não calcinadas.

Os difratogramas obtidos das amostras calcinadas revelam que um aumento da temperatura de calcinação parece rearranjar as espécies do heteropoliânion sobre a elevada área superficial do carbono ativado, provavelmente por um melhor mecanismo de difusão, fazendo com que a adsorção seja mais eficiente e as amostras se apresentem no seu maior grau de dispersão, quando comparadas às amostras sem calcinação. Além disso, observa-se que todos os teores de H<sub>3</sub>PW suportados apresentam o mesmo comportamento quando submetidos a temperaturas de calcinação de 400 °C, devido a quase ausência da reflexão característica das espécies de H<sub>3</sub>PW em 2θ ≈ 26°. Com isso, é possível inferir que o menor grau de cristalinidade do heteropoliácido encontra-se em temperaturas de calcinação próximas a 400 °C e que as amostras com teor de 40% são as que apresentam um mais alto grau de dispersão comparadas aos teores de 20, 30 e 50% de H<sub>3</sub>PW.

Quando as amostras são submetidas a temperaturas próximas a 500 °C, é possível observar uma nítida decomposição térmica através do surgimento das difrações mais intensas centradas em 2θ ≈ 23,1; 23,6 e 24,3° além daquelas menos intensas observadas em 2θ ≈ 33,2 e 34,2°, características de espécies de WO<sub>3</sub>. Esse resultado pode ser explicado de acordo com a forma com que o heteropoliácido interage na superfície do suporte. No momento em que o H<sub>3</sub>PW é impregnado na superfície do carbono, a adsorção parece ocorrer através da fraca força coulombiana da superfície do carbono protonada em conjunto com as unidades do heteropoliânion carregadas negativamente [67], como foi descrito anteriormente através dos resultados de RAM-RMN de <sup>31</sup>P. Com o aumento da temperatura de calcinação, há o fortalecimento das ligações do cluster por meio de interações específicas dos prótons do H<sub>3</sub>PW com grupos funcionais básicos na superfície do carbono ativado. Esses clusters sofrem decomposição e se quebram dentro de aglomerados menores em calcinações acima de 400 °C, culminando com a seguinte reação,



como evidenciado através dos difratogramas obtidos para a temperatura de calcinação de 500 °C.

### 3.1.4 Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica realizada em amostras para determinar mudanças na massa em relação à temperatura, ou seja, os resultados

devem ser precisos para que se possam identificar com acurácia as espécies químicas provenientes da decomposição. Para melhor avaliação das curvas de perda de massa se utiliza a derivada da curva termogravimétrica (DTG) que mostra com maior clareza a temperatura na qual a perda de massa é máxima.

As análises térmicas dos materiais preparados mostraram que todos os catalisadores impregnados apresentam algum grau de decomposição em temperaturas acima de 300 °C. A Figura 19 evidencia o comportamento dos catalisadores impregnados frente ao aumento de temperatura.

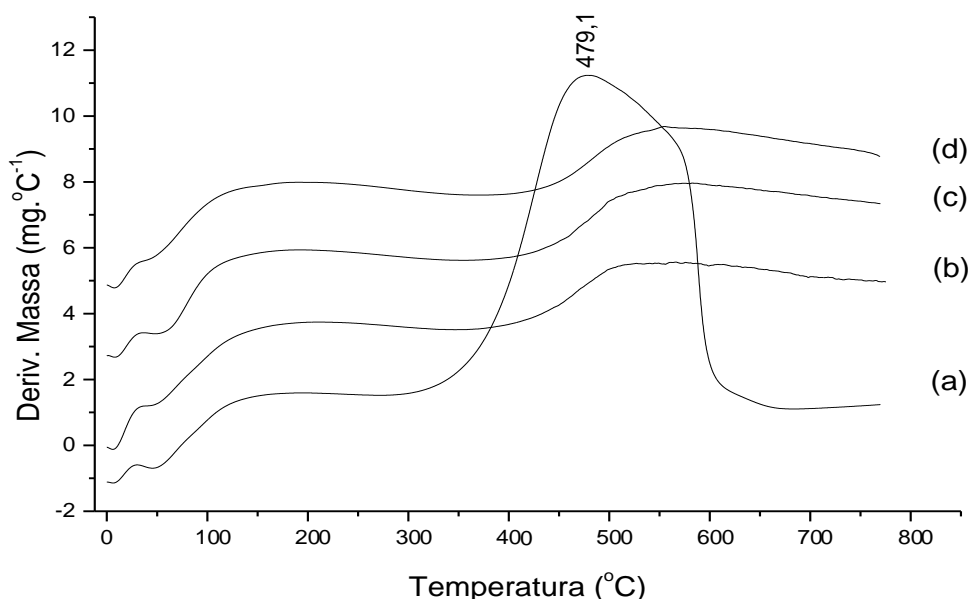
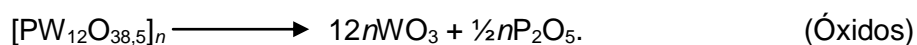
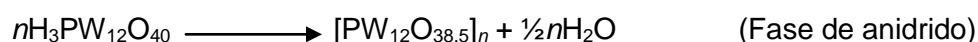
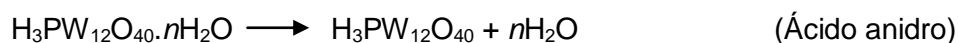


Figura 19. Curvas de DTG de: (a) 20% H<sub>3</sub>PW/C; (b) 30% H<sub>3</sub>PW/C; (c) 40% H<sub>3</sub>PW/C e (d) 50% H<sub>3</sub>PW/C sem calcinação.

Drago *et al.* [68] identificaram, a partir de análises termogravimétricas, que quando o H<sub>3</sub>PW puro é aquecido até 130 °C, as moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidas da estrutura do catalisador, formando o ácido tungstofosfórico hexahidratado (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O). Quando o heteropoliácido é tratado de 150 a 250 °C, no vácuo, o ácido anidro é produzido, cuja máxima acidez está relacionada a remoção de todas as moléculas de água da estrutura cristalina. Se a temperatura continua a aumentar, a fase de anidrido é formada pela remoção dos prótons da estrutura cristalina que reagem com os oxigênios da rede liberando moléculas de água e diminuindo drasticamente a acidez do heteropoliácido.

Após 400 °C, o catalisador começa lentamente a se decompor formando os respectivos óxidos. As reações podem ser vistas a seguir:



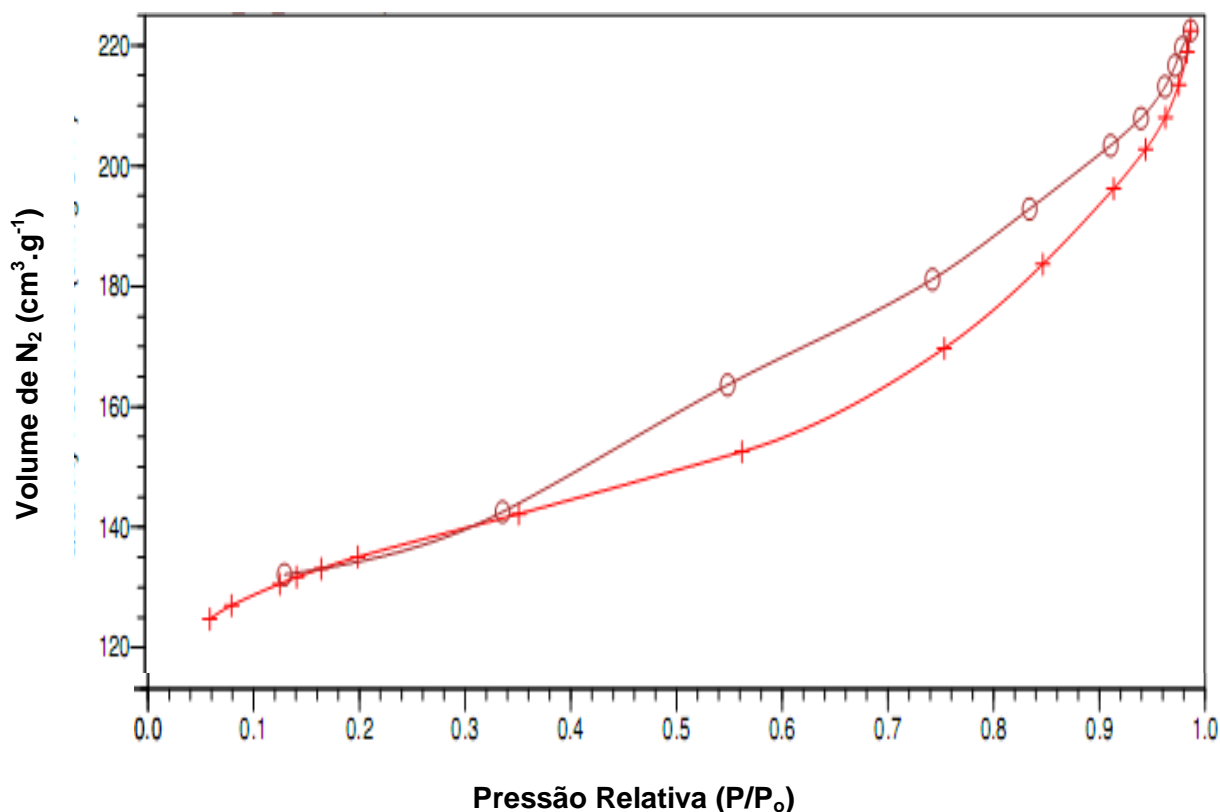
Com o auxílio da Figura 19 é possível observar que o catalisador contendo 20% de HPA suportado no carbono ativado apresenta uma menor estabilidade térmica quando comparado aos demais, já que seu processo de degradação tem início a temperaturas próximas de 376 °C, enquanto que para as amostras de 30, 40 e 50% de H<sub>3</sub>PW suportado, a temperatura de decomposição começa a partir de 444 °C. Esses resultados sugerem que o heteropoliácido suportado apresenta um ganho de estabilidade térmica de cerca de 40 °C. No entanto, este ganho em estabilidade térmica é difícil de ser estabelecido apenas baseado em dados de TG/DTG, pois os eventos térmicos associados são picos muito largos e de definição complexa do início e fim do processo por envolver etapas intermediárias de decomposição. Além disso, observa-se que quanto maior a quantidade de HPA no suporte, maior será a interação entre os ânions de Keggin e os grupos funcionais na superfície do carbono ativado, o que reforça a idéia da elevada interação eletrostática entre os precursores como proposto anteriormente pelas análises de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup>P. Isso parece auxiliar no aumento da estabilidade térmica dos catalisadores impregnados. Outro ponto a ser destacado está no fato de que a baixa estabilidade térmica do catalisador contendo 20% de H<sub>3</sub>PW no carbono pode estar relacionada a existência de mais de uma espécie de heteropoliácido disperso na superfície do carbono, como já citado nos resultados de RMN de <sup>31</sup>P. Provavelmente, a existência dessas espécies interfere diretamente nas forças de interação entre os grupos funcionais da superfície do carbono e os ânion de Keggin.

### 3.1.5 Análise textural via isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, área superficial específica (BET) e volume de poro (BJH)

A área superficial específica da maioria dos sólidos catalíticos está diretamente relacionada à sua atividade catalítica. Por isso, um grande número de isothermas de adsorção baseados na classificação de BET têm sido reportados na literatura a fim de explicar a porosidade e a área superficial de diferentes materiais aplicáveis à catálise heterogênea [69]. Um estudo mais detalhado do comportamento dos heteropoliácidos de Keggin suportados em carbono ativado a diferentes temperaturas de calcinação

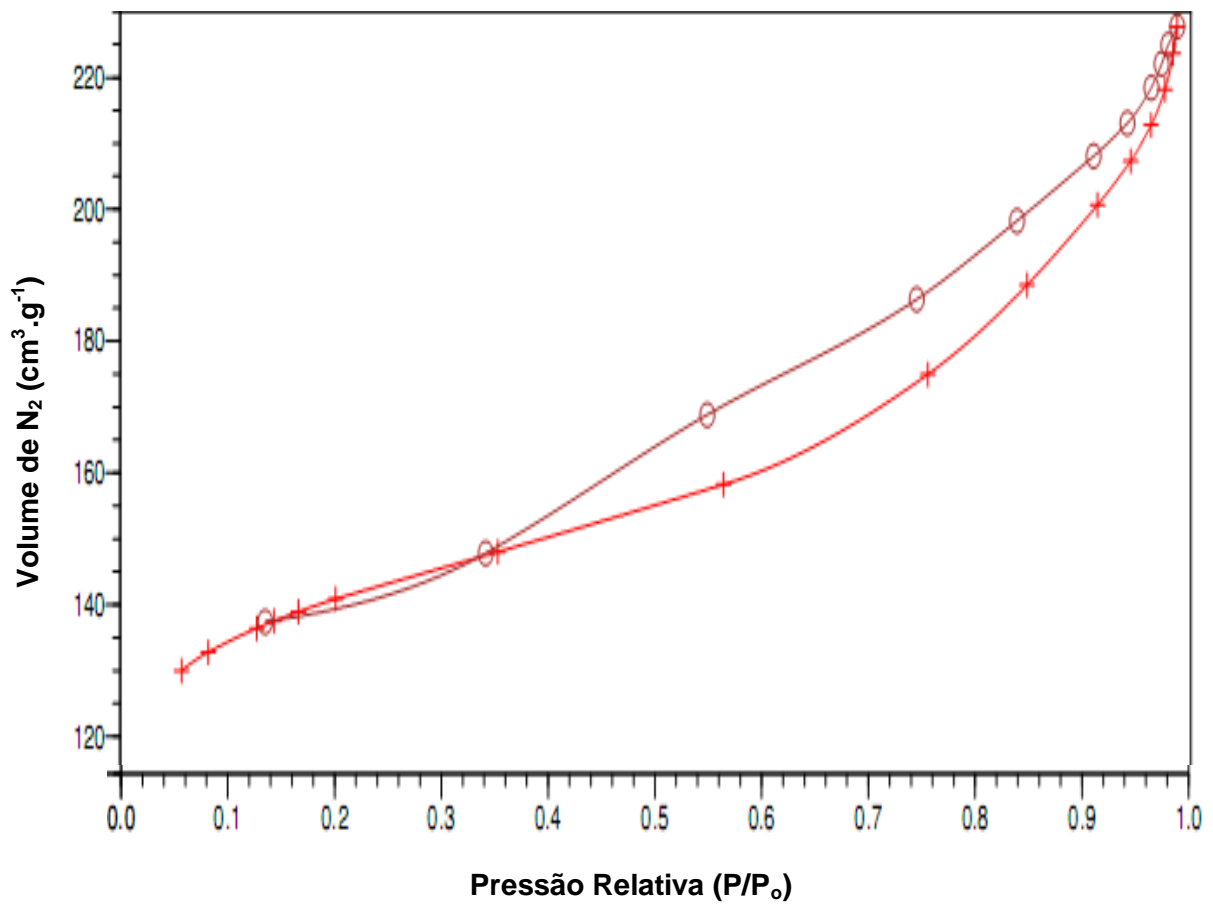


ainda é um assunto a ser aprofundado. Assim, várias isotermas de adsorção foram adquiridas de todos os catalisadores suportados calcinados a diferentes temperaturas.

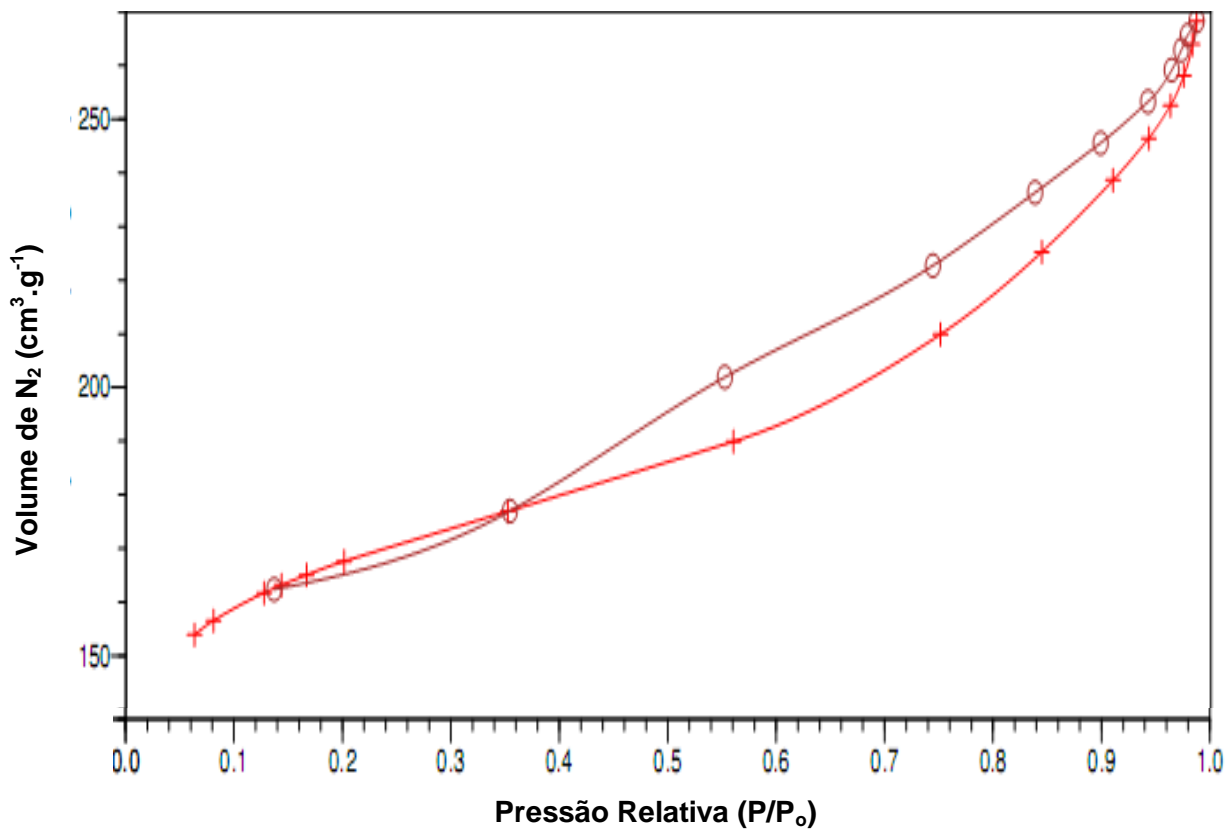


**Figura 20.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 200 °C.

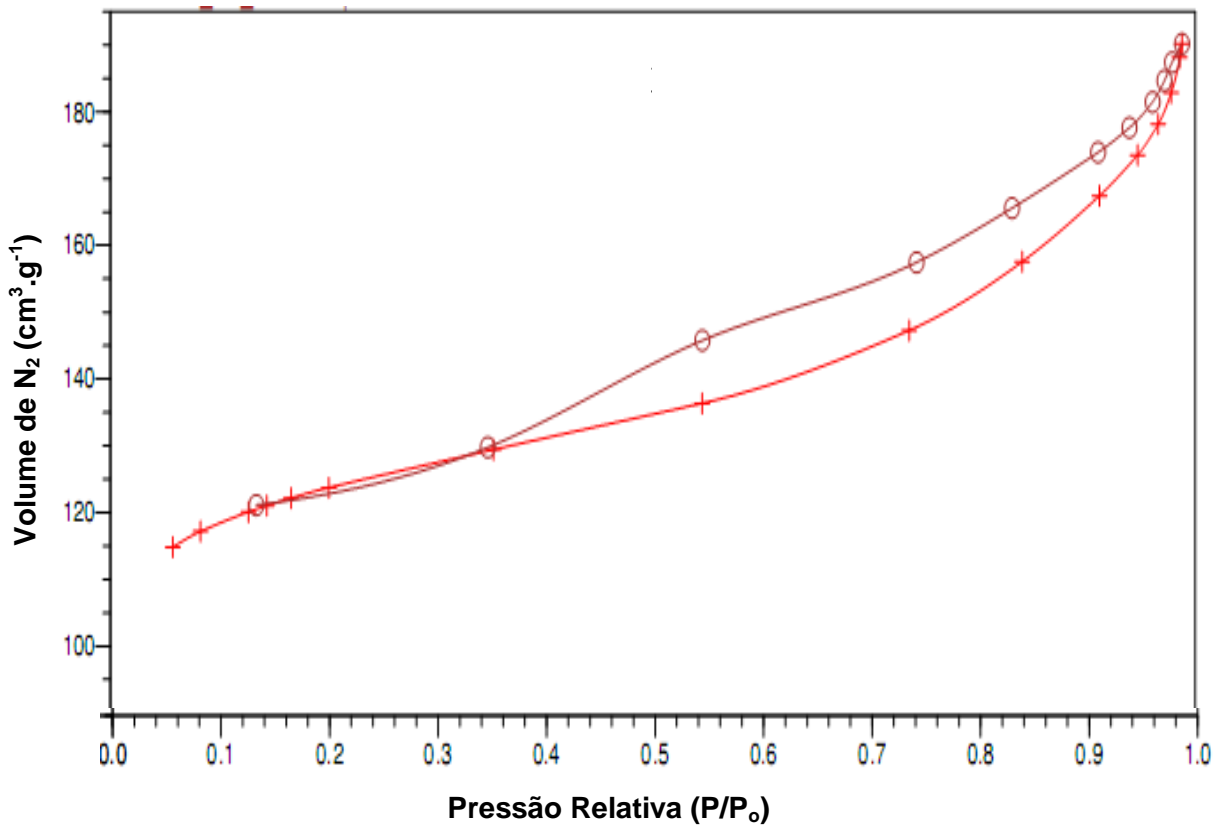
As Figuras de 20 a 33 ilustram as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) nos catalisadores suportados contendo 20, 30, 40 e 50% de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>4</sub> em carbono ativado, calcinados a 200, 300 e 400 °C, além da isoterma de adsorção do suporte de carbono ativado puro antes da impregnação. Todos apresentaram isotermas do tipo IV [60], os quais, de acordo com a classificação de BET, estão relacionados a materiais mesoporosos. Os dados referentes à área superficial de BET, o volume de poro e o tamanho de poro, podem ser visualizados a partir das Tabelas 6 e 7.



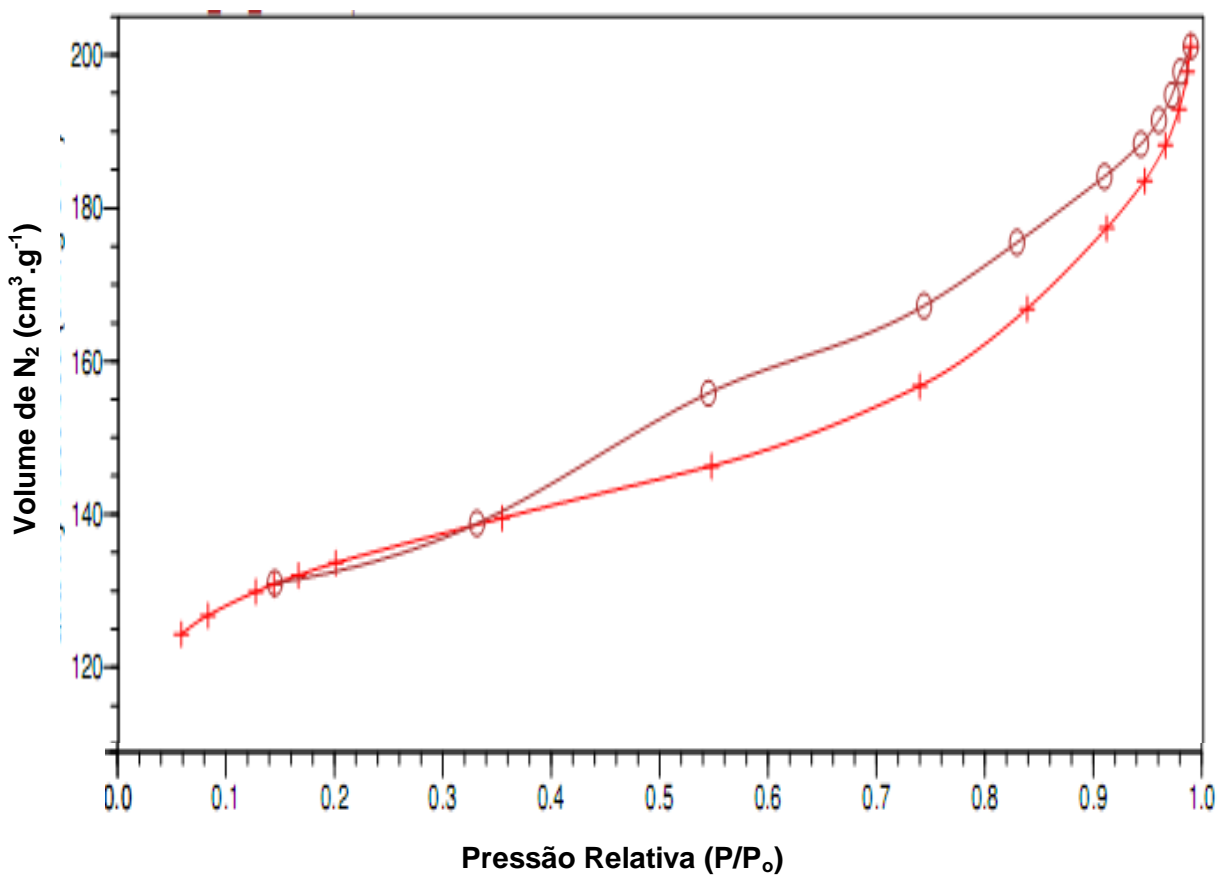
**Figura 21.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 300 °C.



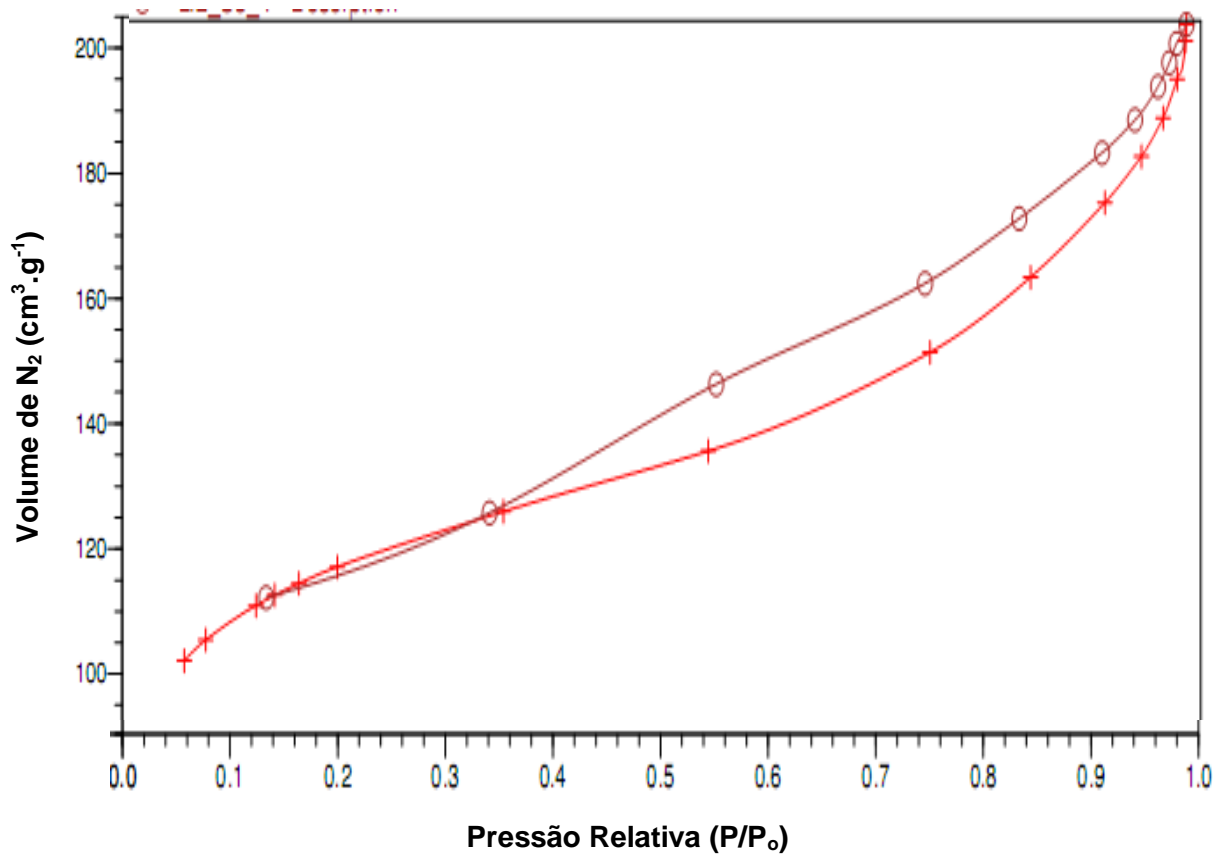
**Figura 22.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 20% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 400 °C.



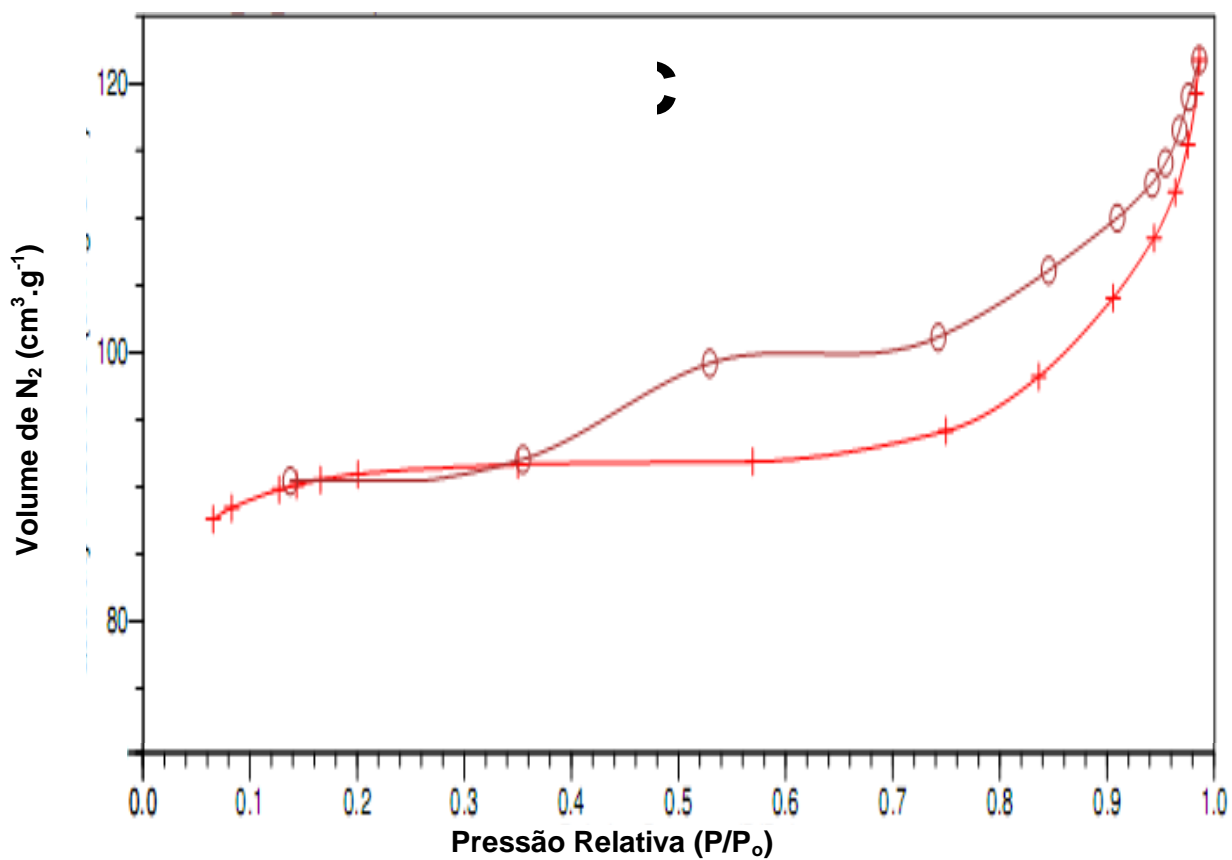
**Figura 23.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 200 °C.



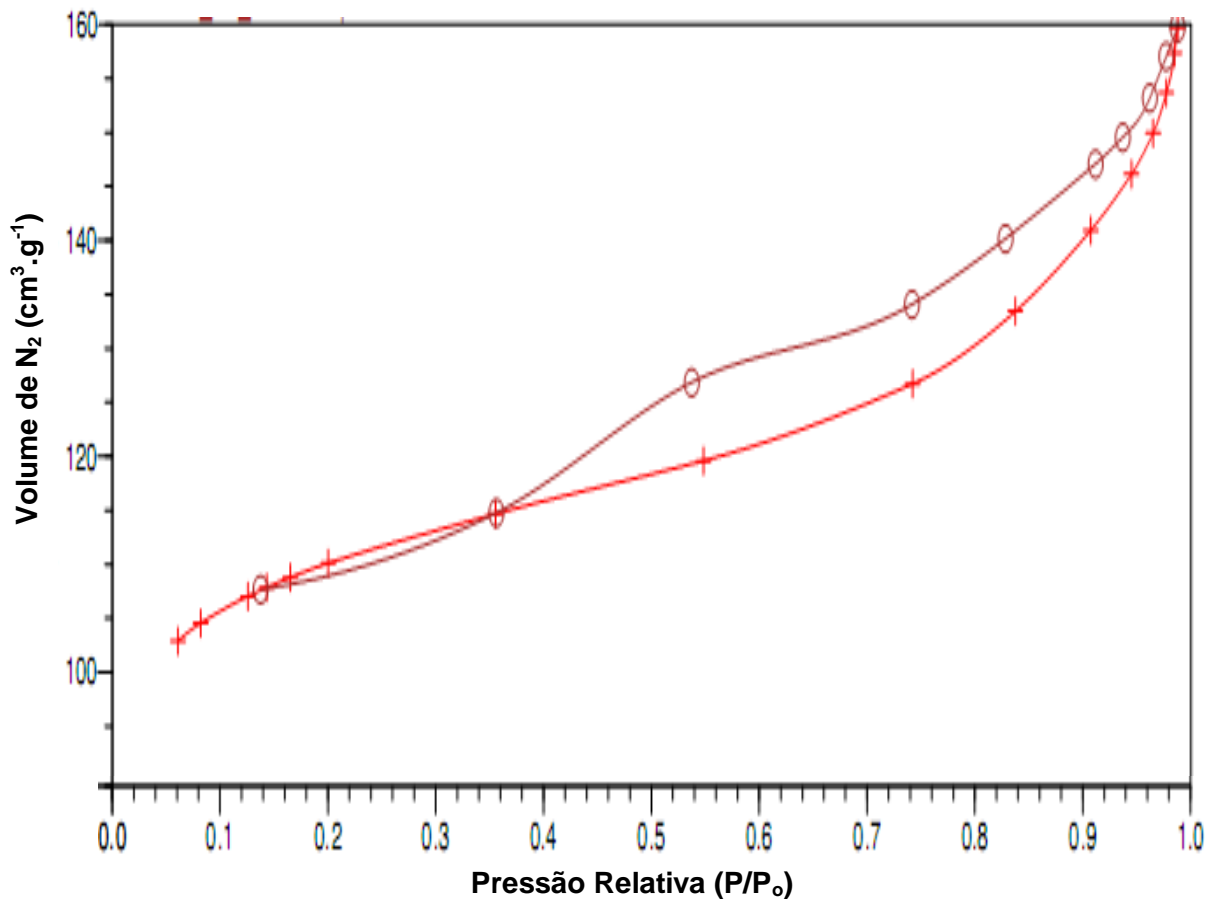
**Figura 24.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 300 °C.



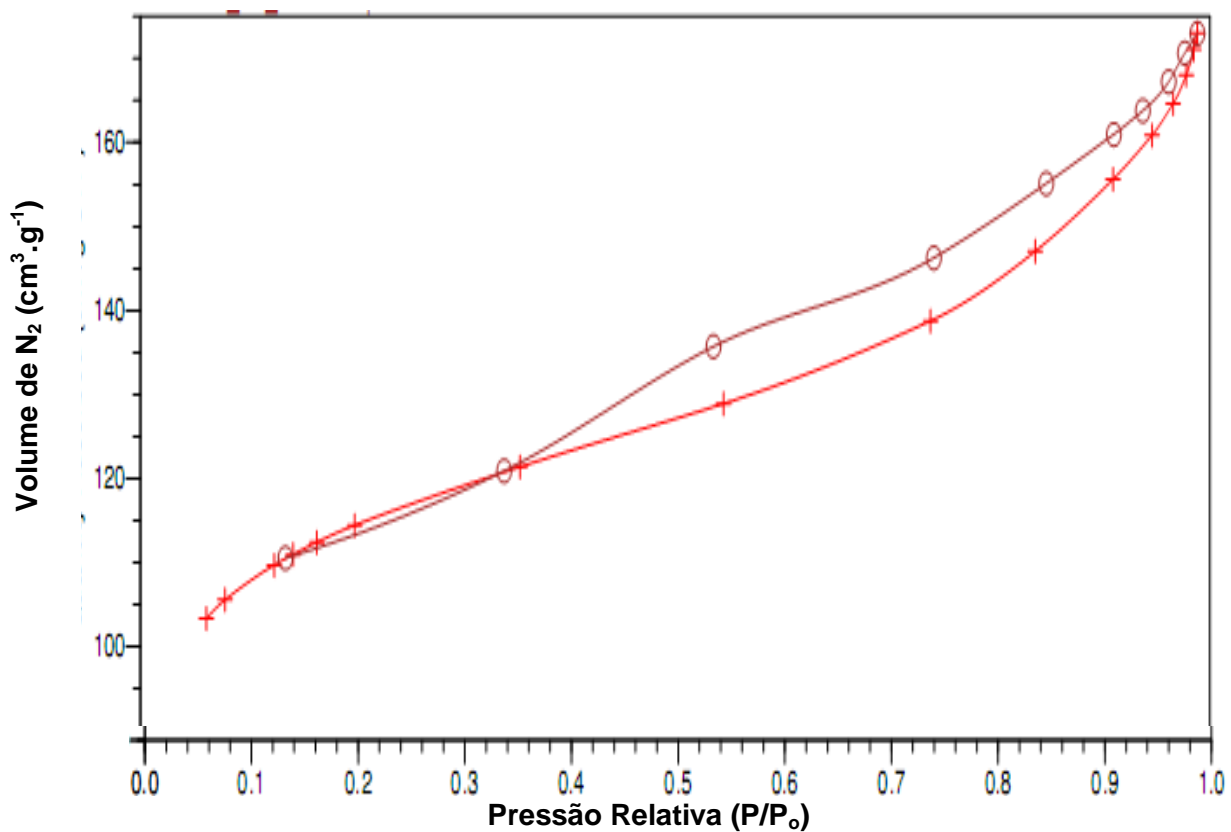
**Figura 25.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 30% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 400 °C.



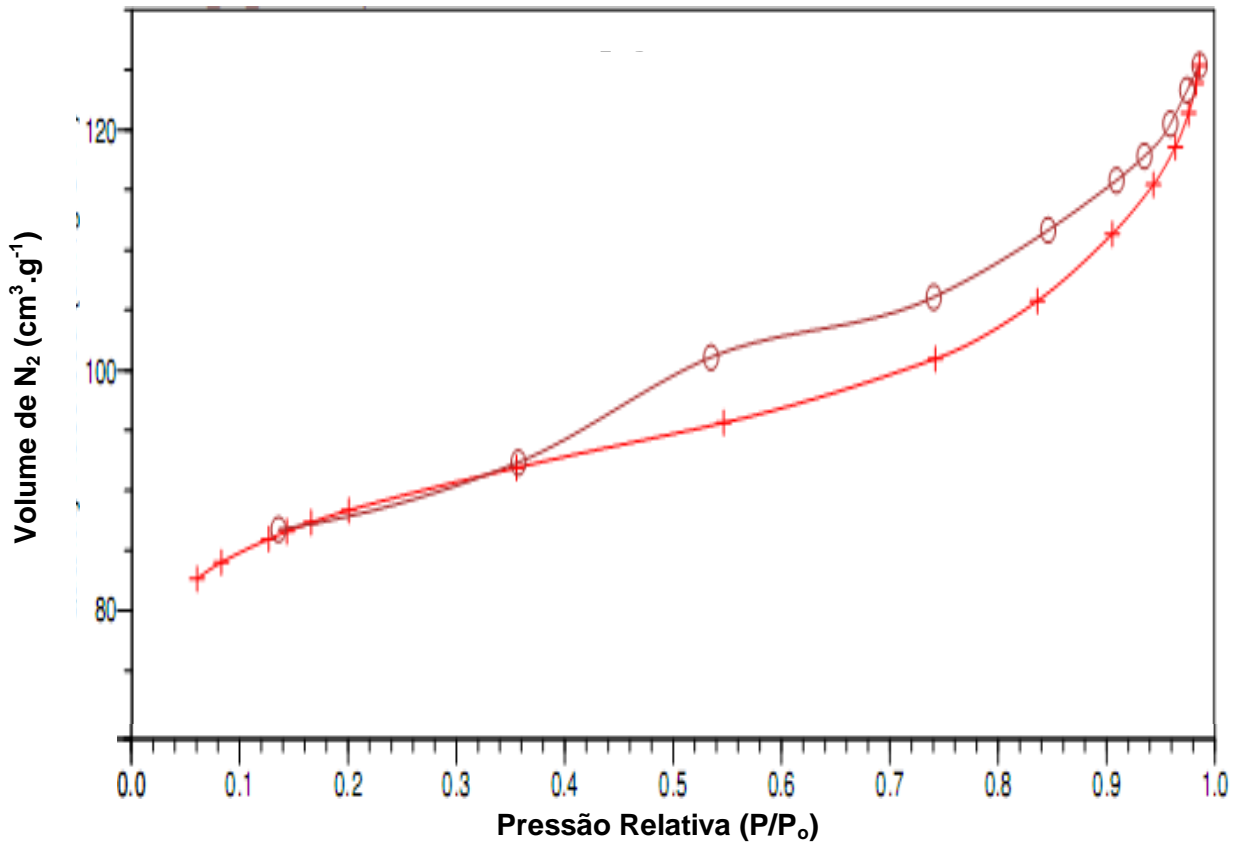
**Figura 26.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 200 °C.



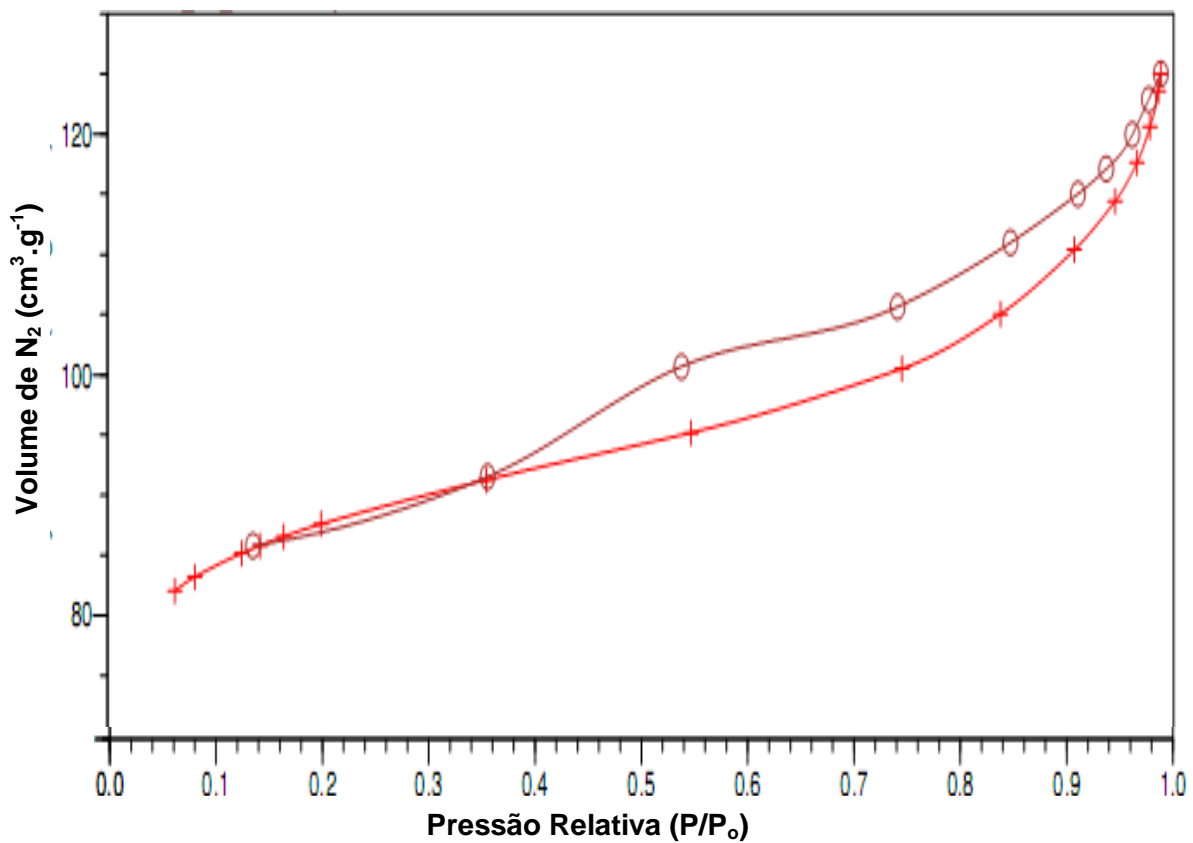
**Figura 27.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 300 °C.



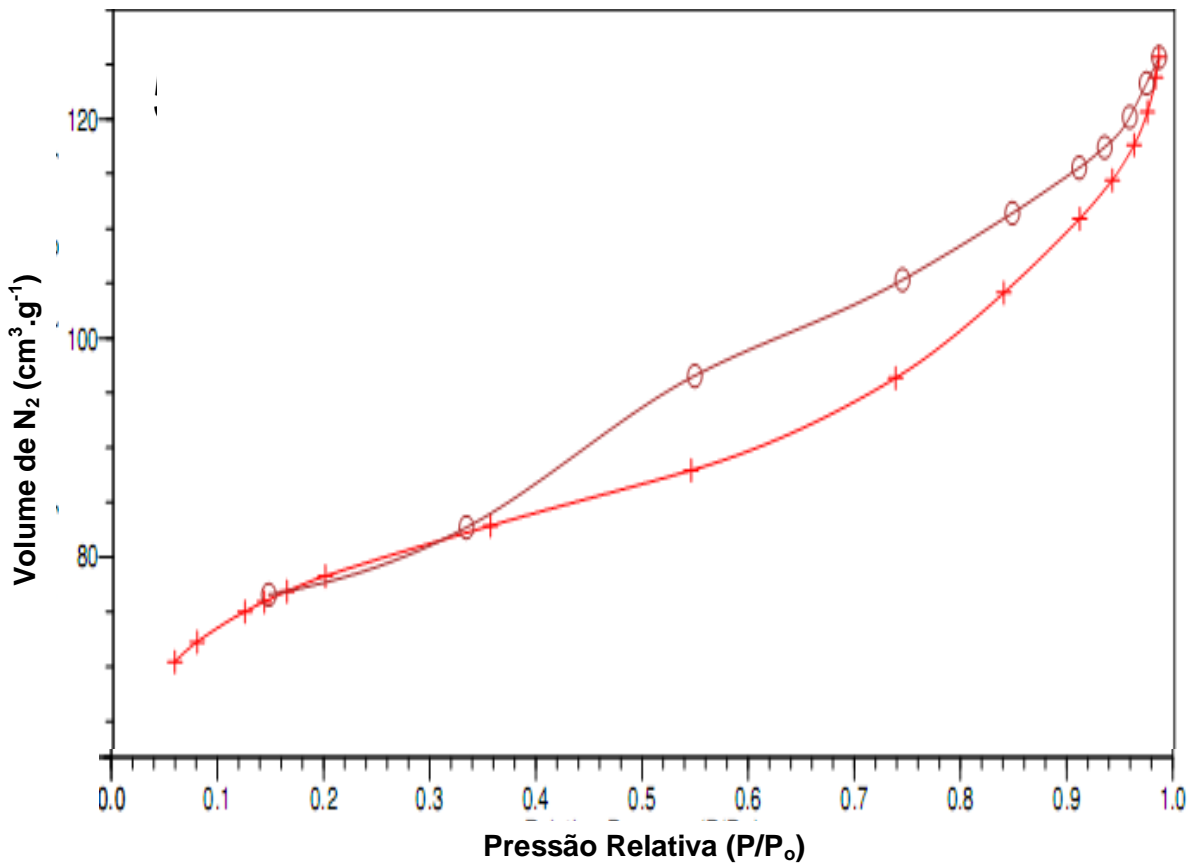
**Figura 28.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 40% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 400 °C.



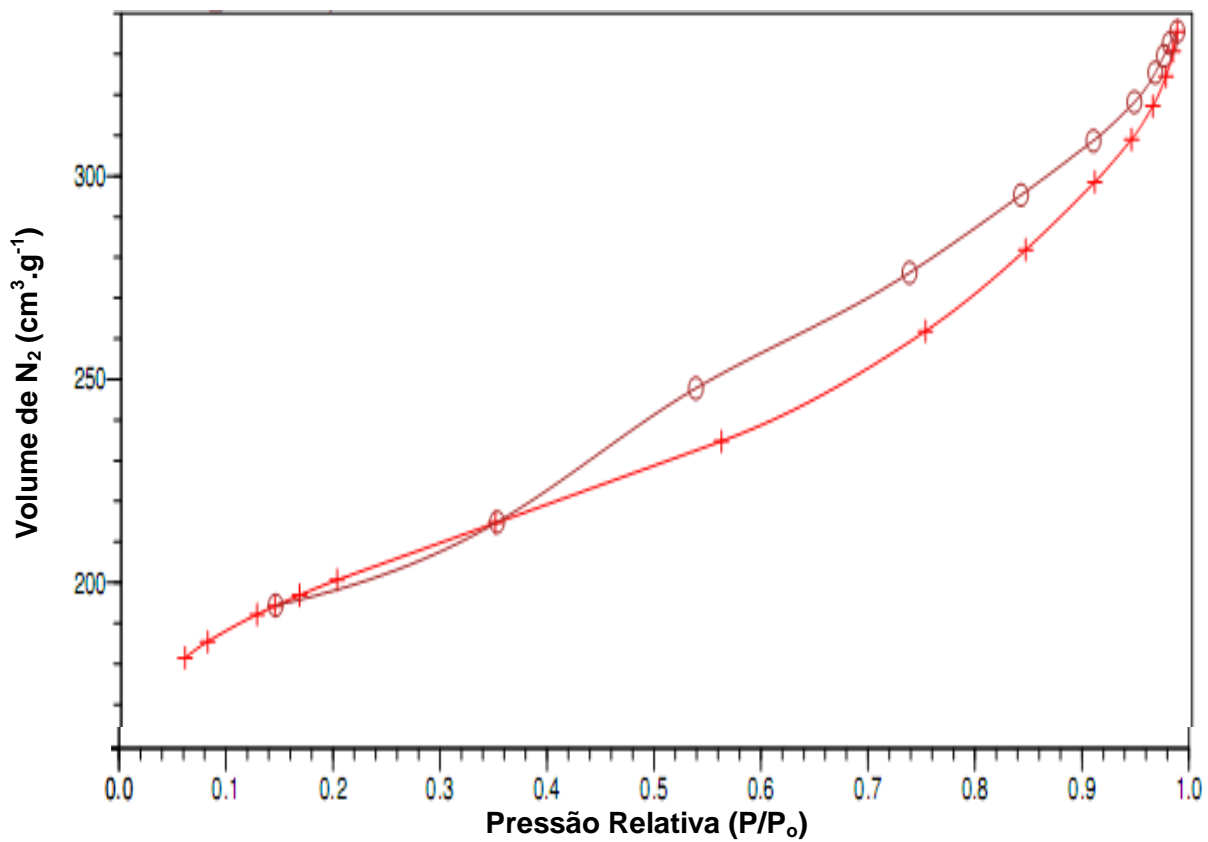
**Figura 29.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 200 °C.



**Figura 30.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 300 °C.



**Figura 31.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador contendo 50% de H<sub>3</sub>PW/C calcinado a 400 °C.



**Figura 32.** Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador carbono ativado puro sem tratamento térmico.

**Tabela 6.** Dados referentes à área superficial específica de BET e à porosidade.

<b>Catalisador</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Tamanho de poro (nm)</b>	<b>Volume de poro (<math>cm^3/g</math>)</b>
H <sub>3</sub> PW	4,5	7,1	n.a.
Carbono Ativado	687,4	2,9	0,512
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	460,3	2,9	0,339
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	480,6	2,9	0,346
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	572,1	2,8	0,408
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	421,4	2,7	0,291
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	455,3	2,7	0,306
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	477,3	2,8	0,267
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	310,6	2,4	0,186
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	374,4	2,6	0,243
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	393,3	2,7	0,265
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	300,3	2,6	0,192
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	297,3	2,6	0,191
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	269,6	2,8	0,192

Para adsorventes mesoporosos, a forma da reversibilidade (“loop”) de histerese pode fornecer informações úteis relacionadas ao tipo de estrutura de poro, isto é, uniformidade e forma dos mesmos.

**Tabela 7.** Dados referentes à cobertura e dispersão dos materiais catalíticos.

<b>Catalisador</b>	<b>Cobertura</b>	<b>Densidade de Keggin (<math>H_3PW\ nm^{-2}</math>)</b>
H <sub>3</sub> PW	-	
Carbono Ativado	-	
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	0,09	0,091
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C		0,087
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C		0,073
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	0,15	0,149
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C		0,138
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C		0,131
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	0,23	0,269
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C		0,223
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C		0,213
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	0,35	0,348
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C		0,352
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C		0,388



A análise das isotermas das amostras revela que o preenchimento dos microporos primários ocorre a baixas pressões relativas ( $P/P_0$ ) sugerindo a existência de uma ampla faixa de microporos. Analisando a forma das curvas de histerese é possível observar que todos os catalisadores exibem histerese do tipo 4, característica de materiais contendo poros na forma de fendas, principalmente na faixa do microporo [39]. Além disso, a curva de histerese é inicialmente aparente na pressão relativa próxima a 0,4, o que significa que a condensação capilar pode ter início em poros com tamanhos de aproximadamente 30 Å [70].

As isotermas revelam que há uma diminuição da área superficial específica de BET com a elevação do teor de H<sub>3</sub>PW suportado quando se é analisada uma mesma temperatura de calcinação. Isso pode ser explicado considerando que com o aumento do teor de heteropoliácido no suporte aumenta-se a quantidade de poros parcialmente bloqueados pelas partículas do HPA. Como a interação entre o H<sub>3</sub>PW e o suporte é forte, o pré-tratamento de desgaseificação a baixas temperaturas (100 °C) não é capaz de remover o heteropoliácido dos poros da superfície do carbono ativado, o que causa uma diminuição da quantidade de poros disponíveis para a adsorção, resultando no decréscimo na área de BET. Essas observações indicam que durante o método de impregnação do H<sub>3</sub>PW no carbono ativado as partículas do HPA são imobilizadas provavelmente na parte interna dos poros, bloqueando a microporosidade e confirmando a observação de um alto grau de dispersão do HPA no suporte.

Os parâmetros calculados de cobertura e densidade do ânion de Keggin [72] revelam um comportamento característico de suportes baseados em carbono ativado. Tais materiais apresentam uma elevada área superficial cuja saturação da monocamada é normalmente difícil de ser alcançada. Mesmo garantindo altas concentrações de HPA impregnado na superfície do suporte, o alcance da monocamada pode ser dificultado pela formação de aglomerados do material catalítico, resultado de um baixo grau de dispersão durante a reação de impregnação. Isso é resultante da predominância de interações entre as unidades de Keggin em detrimento das interações com a superfície do suporte.

Armatas e colaboradores [73] desenvolveram a equação de BET a fim de estimar os valores de C e do volume da monocamada adsorvida em diferentes materiais considerando todo o intervalo  $0 < (P/P_0) < 1$ , usando o tratamento do tipo Scatchard [74]. O método consiste em rearranjar a tradicional equação de BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 + (C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)\left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]\right]} \quad (\text{Eq. 5})$$

na forma,

$$\frac{V\left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]}{\left(\frac{P}{P_0}\right)} = CV_m - (C-1)V\left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (\text{Eq. 6})$$

onde  $V$  é a quantidade de nitrogênio adsorvido na superfície do sólido,  $(P/P_0)$  é a pressão relativa,  $C$  é a constante relacionada ao calor de adsorção e  $V_m$  é o volume da monocamada. Com isso, é possível fazer um gráfico de  $V [1 - (P/P_0)] / (P/P_0)$  versus  $V [1 - (P/P_0)]$ , o qual fornecerá informações sobre o valor de  $C$  (inclinação da reta) e sobre o valor da monocamada, independentemente um do outro. O ponto de maior inclinação da curva, conhecido como *l-point*, projeta no eixo horizontal (eixo x),  $V [1 - P/P_0]$ , exatamente o valor da monocamada,  $V_m$  [75]. Portanto, nesse ponto:

$$V [1 - (P/P_0)] = V_m \quad (\text{Eq. 7})$$

e a área superficial específica ( $S_i$ ) a partir do resultado gerado pelo *l-point* pode ser calculada facilmente a partir de:

$$S_i \text{ (m}^2\text{)} = V [1 - (P/P_0)] \times 4,356 = 4,356 \times V_m \quad (\text{Eq. 8})$$

onde,

$$4,356 = \left[ \frac{6,023 \times 10^{23} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right)}{22,400 \left(\frac{\text{cm}^3 \text{N}_2}{\text{mol}}\right)} \right] \times 16,2 \times 10^{20} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{moléculas N}_2}\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

**Tabela 8.** Área superficial específica de BET ( $S_{BET}$ ), área superficial específica ( $S_i$ ) e volume da monocamada ( $V_m$ ) estimados a partir do *I-point*

<i>Catalisador</i>	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_i$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_m$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
H <sub>3</sub> PW	4,5	-	-
Carbano Ativado	687,4	697,6	160,2
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	460,3	470,1	107,9
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	480,6	490,1	112,5
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	572,1	583,3	133,9
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	421,4	430,5	98,8
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	455,3	465,5	106,9
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	477,3	468,7	107,6
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	310,6	321,3	74,8
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	374,4	383,6	88,1
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	393,3	398,6	91,5
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	300,3	307,7	70,6
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	297,3	305,1	70,0
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	269,6	272,8	62,6

Os dados referentes ao volume da monocamada calculados a partir da Equação 5 e visualizados nas Figuras mostradas no Anexo I, foram devidamente organizados na Tabela 8, e mostram a mesma tendência observada para os valores de área superficial específica de BET ( $S_{BET}$ ), evidenciando que um aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores promove um aumento do volume da monocamada, exceto para os catalisadores contendo 50% H<sub>3</sub>PW/C. Nestes, foi observada uma diminuição da área superficial específica e do volume da monocamada. Talvez tal fato possa estar relacionado a uma maior heterogeneidade da superfície do catalisador suportado com o aumento da temperatura de calcinação. Elevadas concentrações de HPA na superfície do suporte parece resultar na formação de pequenos aglomerados dentro da região porosa. O aumento da temperatura de calcinação promove uma dessorção de moléculas adsorvidas fisicamente, liberando uma maior quantidade de poros disponíveis para a adsorção e, conseqüentemente, aumentando a área superficial, o que é totalmente compatível com dados referentes

aos catalisadores contendo 20, 30, e 40% de H<sub>3</sub>PW/C. Contudo, para o catalisador de 50% H<sub>3</sub>PW/C, a elevação de temperatura parece rearranjar não somente a estrutura da superfície do carbono ativado, mas também parece promover uma maior homogeneização do HPA aglomerado, distribuindo-o entre os poros recentemente esvaziados após o tratamento térmico. Isso acaba por bloquear outros poros do carbono ativado, diminuindo a área superficial do material suportado, como observado a partir da Tabela 8.

**Tabela 9.** Valores referentes ao volume de microporo ( $V_{mic}$ ) e à área do microporo ( $S_{mic}$ ) obtidos a partir dos *t-plots* adquiridos.

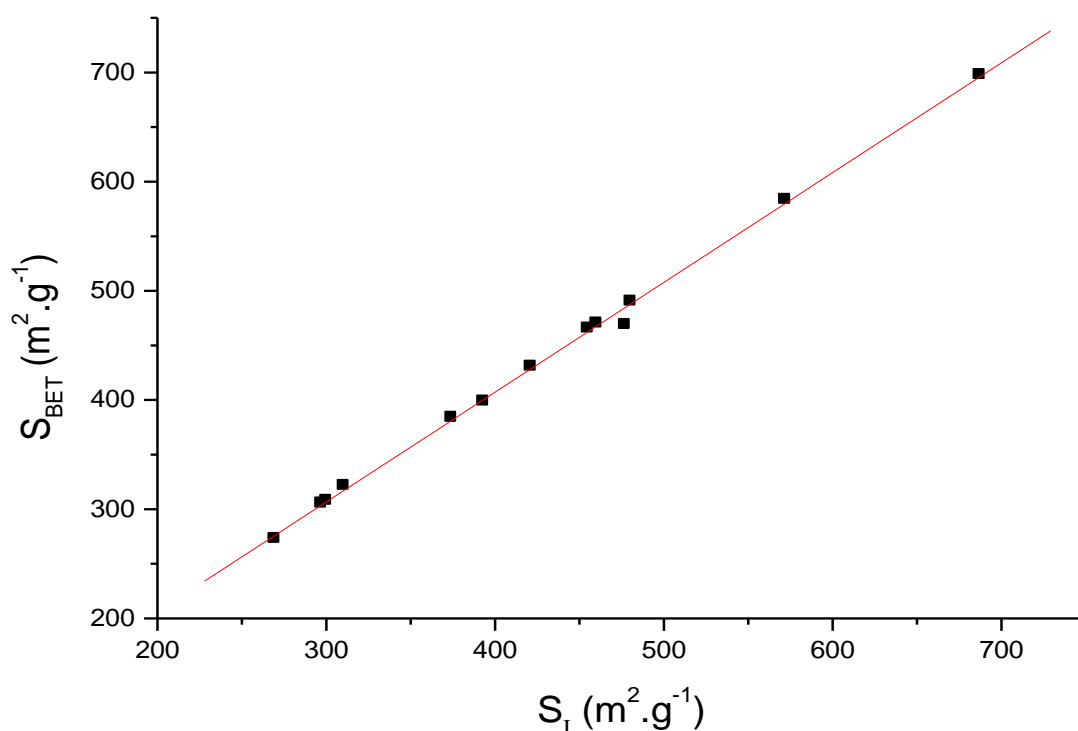
<i>Catalisador</i>	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$S_{mic}$ ( $m^2 g^{-1}$ )
H <sub>3</sub> PW	4,5	-	-
Carbono Ativado	687,4	0,187	404,6
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	460,3	0,142	305,8
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	480,6	0,151	325,4
20% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	572,1	0,172	558,5
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	421,4	0,138	433,4
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	455,3	0,148	320,8
30% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	477,3	0,151	342,3
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	310,6	0,122	261,6
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	374,4	0,123	265,7
40% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	393,3	0,108	233,3
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 200°C	300,3	0,102	299,5
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 300°C	297,3	0,100	311,8
50% H <sub>3</sub> PW/C calcinada a 400°C	269,6	0,074	160,7

As formas das curvas exibidas nos *t-plots* e exibidas no Anexo II são típicas de adsorventes microporosos de poros largos (supermicroporos) [76]. Os desvios das áreas dos microporos para maiores valores à medida que a temperatura de calcinação se eleva (Tabela 9) podem estar relacionados à condensação da capilaridade em uma estrutura de mesoporo separada. Em carbonos ativados, os microporos são normalmente formados durante o processo de ativação e carbonização com formação de estruturas de anéis poliatômicos interconectados. O aumento da temperatura de

calcinação desses materiais resulta na perda de água, dióxido de carbono e de certa quantidade de moléculas orgânicas que possam estar eventualmente adsorvidas fisicamente em sua superfície (alcoóis, cetonas, ácidos) [39], podendo aumentar a acessibilidade à estrutura do poro ou ainda a largura e volume de uma parcela dos poros na superfície.

A forma levemente inclinada a baixas pressões do *t-plot* é devido à distorção da isoterma na região da monocamada, comumente associado ao aumento das interações dos poros de dimensões moleculares em relação à molécula a ser adsorvida, ou seja, é possível inferir que nessa região se tem início o preenchimento do microporo primário [39].

Ainda de acordo com os dados referentes ao volume da monocamada, a área superficial calculada a partir do *I-point* ( $S_I$ ) também é mostrada na Tabela 8. É possível observar que há uma correlação direta entre a área superficial específica de BET e a área superficial do *I-point*. Na Figura 33 essa correlação é ainda mais perceptível o que reforça a validade do método em questão, mostrando que o volume da monocamada e a área superficial do catalisador podem ser facilmente calculados a partir da equação de BET, independentemente do valor de *C* (constante relacionada ao calor de adsorção).



**Figura 33.** Comparação entre os valores da área superficial de BET ( $S_{BET}$ ) e da área superficial específica ( $S_I$ ) calculada a partir do método *I point*.

### 3.1.6 Análises de adsorção e calorimetria (Cal-Ad)

O método de adsorção e calorimetria (Cal-Ad) é comumente aplicado em diferentes sólidos como sílica gel [77], zeólita Y [78], entre outros, além de diferentes heteropoliácidos, tanto puros [79] quanto suportados em algum sólido poroso. Normalmente, dados espectroscópicos são requeridos na complementação do método Cal-Ad a fim de determinar qualitativamente e correlacionar quantitativamente a acidez dos diferentes sólidos ácidos.

O suporte de carbono NORBIT® SA3 com 20 % de H<sub>3</sub>PW impregnado reagiu com a piridina para gerar as isotermas de adsorção e calorimetria, cujos resultados podem ser analisados através da Tabela 10.

**Tabela 10.** Resultados das titulações calorimétricas (25 °C) do H<sub>3</sub>PW/carbono com solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de piridina em ciclohexano.

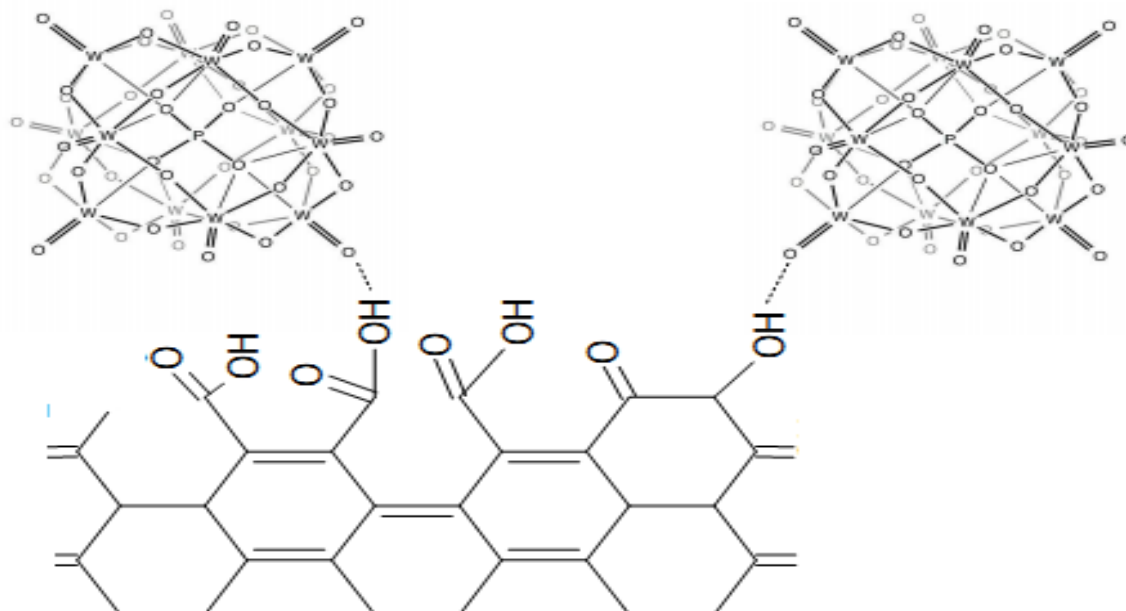
Parâmetros	20% H <sub>3</sub> PW/Carbono
$n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,129 ± 0,002
$K_1$ (M <sup>-1</sup> )	1,2x10 <sup>7</sup> ± 3,2x10 <sup>4</sup>
- $\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	93,7 ± 0,1
- $\Delta G_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	40,6
$\Delta S_1$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	-179,1
$n_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,21 ± 0,11
$K_2$ (M <sup>-1</sup> )	8,6x10 <sup>4</sup> ± 4,8x10 <sup>3</sup>
- $\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	25,1 ± 4,9
- $\Delta G_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	28,0
$\Delta S_2$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	10,0
Total H <sup>+</sup> (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	0,209
- $\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) do H <sup>+</sup>	136,8
- $\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) do H <sup>+</sup>	82,0

Os resultados do método Cal-Ad exibidos na Tabela 9 mostram aproximadamente 0,13 mmol g<sup>-1</sup> do sólido e uma entalpia de -22.4 kcal mol<sup>-1</sup> atribuídos

ao sítio 1. Além disso, pode-se perceber que o ácido H<sub>3</sub>PW suportado no carbono é muito mais fraco do que o H<sub>3</sub>PW puro ( $\Delta H_1 = -32,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). No entanto, a quantidade de sítios fortemente ácidos mostra que o H<sub>3</sub>PW puro ( $n_1 = 0,08 \text{ mmol g}^{-1}$ ) é eficientemente disperso na superfície do carbono. Embora o ácido suportado seja mais fraco do que o H<sub>3</sub>PW puro, 62% dos 0,209 mmol de prótons por grama do sólido são titulados e são caracterizados como pertencentes ao sítio 1 (mais forte). Isso evidencia um aumento em relação ao H<sub>3</sub>PW puro onde somente 8% dos 1,04 mmol de prótons por grama são titulados com piridina referindo-se ao mesmo sítio. Pode ser concluído, a partir dos dados expostos, que os valores de entalpia de cerca de  $23 \text{ kcal mol}^{-1}$  do H<sub>3</sub>PW no carbono tornam-se escolhas viáveis em reações que demandam sólidos ácidos com força equivalente.

Experimentos realizados por *Izumi e colaboradores* [80] utilizando microcalorimetria com adsorção de amônia revelam que o catalisador suportado apresenta um número constante de sítios ácidos por unidade de Keggin seguido por uma diminuição da força ácida. *Lefebvre e colaboradores* [81] observaram, contudo, que ao aumentar a concentração do polânion há um aumento não somente do aquecimento da adsorção da amônia, mas também da atividade por unidade de Keggin em algumas reações.

Os resultados do Cal-Ad ajudam a explicar porque algumas reações mostram melhor atividade para o H<sub>3</sub>PW suportado no carbono quando comparado ao ácido não suportado. A maior área de superfície gera um maior número de sítios ácidos relativos. A titulação do carbono com piridina não produz aquecimento detectável. Portanto, todas as propriedades ácidas do sólido suportado são provenientes unicamente do H<sub>3</sub>PW. Os parâmetros termodinâmicos para o segundo sítio do H<sub>3</sub>PW suportado no carbono ( $\Delta H_2 = -6,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $n_2 = 0,21 \text{ mmol g}^{-1}$ ) correspondem a uma fraca ligação hidrogênio no sítio. As interações entre o heteropoliácido e a superfície do carbono ativado podem, portanto, serem resumidas a partir da Figura 34.



**Figura 34.** Desenho esquemático da interação entre o ânion de Keggin e os grupos funcionais presentes na superfície do carbono ativado.

### 3.1.7 Análise da lixiviação de $H_3PW$ suportado em carbono por absorção molecular na região do ultravioleta-visível (*UV-Vis*).

As amostras com os teores de 20, 30, 40 e 50% de  $H_3PW$  suportadas em carbono ativado e submetidas às temperaturas de calcinação de 200, 300 e 400 °C, após tratamento adequado com etanol, foram levadas a um espectrômetro de absorção molecular no Ultravioleta/Visível (UV-VIS) para a realização do teste de lixiviação com a finalidade de testar o sucesso do procedimento de impregnação e a estabilidade catalítica em solventes polares através da quantidade relativa de heteropoliácido que é perdida durante uma reação de esterificação. A Tabela 10 mostra os dados obtidos durante a análise relacionando as concentrações de HPA, suas respectivas temperaturas de calcinação e a porcentagem de  $H_3PW$  lixiviada durante o período de 60 min de reação. As amostras contendo 20 e 30 (m/m)% de  $H_3PW/C$  não exibiram grau de lixiviação.

Considerando a Tabela 10, é possível observar que a quantidade de heteropoliácido lixiviado nas amostras é muito pequena, se comparada ao tempo de reação adotado. Isso pode ser explicado devido a elevada área superficial do carbono e seu elevado volume de poro. Como o tamanho das moléculas do  $H_3PW$  são extremamente maiores do que as espécies ácidas típicas, e o suporte de carbono ativado apresenta elevado volume de poro, pode-se assumir que os heteropoliácidos são muito mais fáceis de serem imobilizados. Além disso, a elevada quantidade de



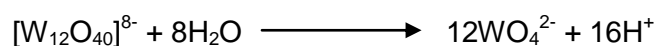
grupos funcionais na superfície do carbono interage fortemente com o H<sub>3</sub>PW, resultando em valores de lixiviação quase inexpressíveis.

Quando o teor de HPA aumenta, observa-se um aumento da lixiviação do mesmo. Isso pode ser explicado por pelo menos duas maneiras. A primeira delas é que, com o aumento do teor de H<sub>3</sub>PW na superfície do carbono, certa parcela dessas moléculas foram devidamente adsorvidas nos poros do suporte, enquanto outra parcela pode ter somente se depositado à beira dos poros do catalisador suportado, resultando em uma fraca interação com o suporte justificada pelo aumento da lixiviação. Há também a questão da forte interação do tipo Keggin-Keggin ser predominante frente à interação Keggin-suporte, o que causa um aumento da lixiviação por conta da grande afinidade do HPA com o solvente. Outra explicação pode ser referente ao tratamento térmico dado às amostras. À medida que a temperatura de calcinação é aumentada, há a formação de carbonáceos originados pela desintegração do carbono ativado, causando envenenamento dos sítios ativos e a redissolução do ácido.

Tempo de reação (min)	Lixiv. 40%HPW/C (%)			Lixiv. 50%HPW/C (%)		
	200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
5	0	1,0	12,7	0	0	15,0
10	0	2,2	29,7	0	0	20,8
15	0	4,1	36,0	0	0	22,1
20	0	5,0	40,2	0	2,0	22,1
25	0	6,9	46,4	3,9	2,1	24,7
30	0	7,9	44,8	6,8	2,3	26,4
60	1,4	11,9	41,9	16,3	4,2	28,7

Resultados parecidos foram alcançados por *Schwegler e colaboradores* [24], os quais foram capazes de determinar, através de experimentos de adsorção e dessorção de diferentes HPAs em solução aquosa, que a quantidade de HPAs adsorvidos dentro dos poros do suporte é muito maior do que a quantidade resultante após a extração com solventes orgânicos ou água.

Na amostra de 40% calcinada a 400 °C nota-se um comportamento diferente daquele gerado pelas outras amostras. Com o auxílio da tabela 9 percebe-se que inicialmente há um aumento da lixiviação do heteropoliácido até o tempo de aproximadamente 25 min de reação. A partir desse momento, a lixiviação diminui, sendo que a alíquota retirada com 60 min de reação quase atinge o valor observado para 20 min de reação. Talvez esse comportamento possa ser explicado através de uma possível hidrólise do heteropoliácido, formando pequenas unidades de  $\text{WO}_4^{2-}$  em solução, as quais podem ser facilmente reabsorvidas nos poros do carbono [80,67].



# Conclusões

## 4. Conclusões e Perspectivas

Materiais baseados na impregnação de diferentes teores de H<sub>3</sub>PW com carbono ativado foram preparados, calcinados a diferentes temperaturas e caracterizados com sucesso. A interação do H<sub>3</sub>PW com o carbono se torna maior quanto maior for a temperatura de calcinação das amostras, fato esse confirmado pelos resultados mostrados nos espectros de FTIR e DRX. Além disso, os espectros de RAM-RMN de <sup>31</sup>P mostraram que em baixas concentrações do heteropoliácido há provavelmente mais de uma espécie adsorvida na superfície do carbono ativado além do íon [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, o qual funciona como carga de compensação. Esse fator, provavelmente, pode levar a uma possível modificação da atividade catalítica destes materiais. Os resultados confirmam que a estrutura primária de Keggin é preservada e que as espécies estão bem distribuídas sobre a superfície do carbono ativado. As análises de DRX evidenciam uma característica que têm se mostrado comum entre a maioria das impregnações realizadas com H<sub>3</sub>PW: as amostras de concentrações próximas a 20% sem calcinação apresentam elevado grau de dispersão sobre o suporte, resultado confirmado pelas análises calorimétricas e de adsorção realizadas. Porém um novo dado se refere às amostras suportadas com teores de 40% de HPA, as quais mostram elevado grau de dispersão dos cristalitos de H<sub>3</sub>PW, comportamento que se repete mesmo em altas temperaturas de calcinação das amostras. Além disso, após diferentes tratamentos térmicos, a análise dos difratogramas sugere que catalisadores com menores teores de H<sub>3</sub>PW no suporte aumentam sua cristalinidade à medida que a temperatura de calcinação é aumentada, exceto para temperaturas próximas a 500 °C na qual se observa a total degradação do heteropoliácido.

Os resultados das análises texturais sugerem que as formas das curvas exibidas nos *t-plots* apresentaram comportamento típico de adsorventes microporosos de poros largos, apresentando poros em forma de fendas e com certo grau de mesoporosidade separada. As isotermas obtidas sugerem que o heteropoliácido de Keggin impregnado no carbono ativado influencia diretamente no valor da área superficial do carbono devido ao bloqueio dos poros pelas partículas do heteropoliácido. Além disso, ao aumentar a temperatura de calcinação um aumento da área superficial dos catalisadores impregnados é observado devido à liberação de moléculas fisicamente adsorvidas, o que disponibiliza uma maior quantidade de poros a serem adsorvidos pelo nitrogênio. Contudo, as amostras contendo o teor de 50% H<sub>3</sub>PW/C apresentaram comportamento oposto, provavelmente relacionado a uma

melhor distribuição do heteropoliácido suportado e a diminuição de aglomerados catalíticos, aumentando a heterogeneidade da superfície do suporte impregnado. O volume da monocamada obtido através do método *I-point* segue a mesma tendência das áreas superficiais específicas de BET, aumentando de valor com o aumento da temperatura de calcinação do material para um mesmo teor de heteropoliácido impregnado, exceto para as amostras de 50%. Com o auxílio dos valores do volume da monocamada foi possível obter a área superficial ( $S_i$ ) dos catalisadores independentemente do valor de  $C$  através do desenvolvimento da equação de BET com grande aproximação ao valor real, reforçando a validade do método *I-point* de obtenção da área total.

Os resultados do Cal-Ad evidenciaram que um elevado grau de dispersão do  $H_3PW$  leva a um aumento dos sítios ácidos disponíveis quando comparado ao  $H_3PW$  puro. Esse comportamento é consequência do aumento da área superficial do  $H_3PW$ , tornando os prótons do catalisador bastante acessível aos substratos o que pode aumentar a atividade catalítica para diversas reações. Além disso, os resultados de Cal-Ad revelam que para reações que demandam sólidos ácidos com valores de entalpia próximos a  $23 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a escolha do catalisador de  $H_3PW$  suportado no carbono ativado seria totalmente viável. As interações entre o heteropoliácido e o suporte parecem ocorrer através de ligações hidrogênio entre as espécies  $W=O$  terminais do  $H_3PW$  e os grupos hidroxilas presentes na superfície do carbono ativado.

Visando a utilização dos catalisadores sintetizados em reações envolvendo meios polares de reação (e.g., esterificação de ácidos orgânicos com alcoóis), os testes de lixiviação realizados comprovam a alta afinidade do heteropoliácido de Keggin pelos grupos funcionais na superfície do carbono ativado. Contudo, ao aumentar a quantidade de  $H_3PW$  impregnado no carbono ativado é possível que parte desse material fique disperso nas bordas dos poros do carbono ou em forma de clusters aglomerados, o que causa um aumento nos resultados de lixiviação observados durante a aplicação das técnicas de UV-Vis utilizando etanol como solvente principal. Já na amostra de 40% calcinada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  nota-se um comportamento diferente daquele gerado pela outras amostras, talvez por uma possível hidrólise do heteropoliácido, formando pequenas unidades de  $WO_4^{2-}$  em solução, as quais podem ser facilmente readsorvidas nos poros do carbono.

Tendo em vista a complementação da caracterização do material, sugere-se que sejam realizados testes de adsorção de piridina, tanto em fase líquida quanto

gasosa, preferencialmente em atmosfera inerte para que seja realizado o estudo do tipo de acidez do catalisador. Além disso, seria interessante aplicar técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o intuito de observar com mais precisão a forma de dispersão das partículas catalíticas sobre a superfície do carbono ativado.

Para aplicação do catalisador no meio reacional, sugerem-se testá-lo em reações de esterificação, transesterificação e reações de polimerização, todas diretamente auxiliadas por catalisadores ácidos.

Finalmente, com a perspectiva de modificar os parâmetros estruturais e físico-químicos dos catalisadores suportados, sugere-se a inserção de novos metais na rede do heteropoliânion e a utilização de novos sólidos porosos como suporte para aplicação direta em catálise ácida.

## 5. Referências

1. D. Jaques; Leisten, J. A.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 2683.
2. Devassy, B. M.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B.; *J. Catal.* **2005**, 231, 1.
3. Oliveira, C. F.; Garcia, F. A. C.; Araújo, D. R.; de Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Appl. Catal., A* **2012**, 413-414, 292.
4. S. Soled, S. Miseo, G. McVicker, W.E. Gates, A. Gutierrez, J. Paes, *Chem. Eng. J.* **1996**, 64, 247.
5. Weitkamp, J.; Raichle, A.; Traa, Y.; *Appl. Catal., A* **2001**, 222, 277.
6. Yan, X.; Sun, J.; Wang Y.; Yang, J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 252, 17.
7. Mei, D.; Neurock, M.; Smith, C. M.; *J. Catal.*, **2009**, 268,181.
8. Ruckenstein, E.; Hu, Y. H.; *Appl. Catal., A* **1999**, 183, 85.
9. Solymosi, F.; Raskó, J.; Papp, E.; Oszkó, A.; Bánsági, T.; *Appl. Catal., A* **1995**, 131, 55.
10. Didenko, O. Z.; Kosmambetova, G. R.; Strizhak, P. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 335, 14.
11. Chen, D.; Xue, Z.; Su, Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 203, 307.
12. Marques, M. F. V.; Moreira, S. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 192, 93.
13. May, O.; Siemann, M.; Siemann, M. G.; Syldatk, C.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **1998**, 5, 367.
14. Williams, B. A.; Ji, J. T.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Kung, H. H.; *Appl. Catal., A* **2000**, 203, 179.
15. Baltork, I. M.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Hojati, S. F.; *Polyhedron*, **2008**, 27, 750.
16. Braga, V. S.; Barros, I. C. L.; Garcia, F. A. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Catal. Today*, **2008**, 133–135, 106.
17. Hill, C. L.; *Chem. Rev.* , **1998**, 98, 1.
18. Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, SpringerVerlag, Berlin, **1983**.
19. Chimienti, M. E.; Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.; *Appl. Catal., A* **2001**, 208, 7.
20. Mukai, S. R.; Masuda, T.; Ogino, I.; Hashimoto, K.; *Appl. Catal., A* **1997**, 165, 219.
21. Choi, J. S.; Song, I. K.; Lee, W. Y.; *Catal. Today*, **2000**, 56, 275.
22. Sepúlveda, J. H.; Yori, J. C.; Vera, C. R.; *Appl. Catal., A* **2005**, 288, 18.
23. ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X.; WANG, Y.; *Chinese J. Catal.*, **2007**, 28 (1), 91.

24. Schwegler, M. A.; Vinke, P.; Van der Eijk, M.; Van Bekkum, H.; *Appl. Catal., A* **1992**, *80*, 41.
25. Brown, G. M.; NOE-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A.; *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 1038.
26. Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Kob, N. E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 228.
27. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodansha Ltd., Tokoyo, **1992**.
28. Pope, M. T.; *Inorg. Chem.*, *11*, 1973 (**1972**).
29. Moffat, J. B.; *Metal-Oxygen Clusters*, Kluwer Academic Publishers, USA, **2001**.
30. Mioc, U. B.; Dimitrijevic, R. Z.; Davidovic, M.; Nedic, Z.; Mitrovick, M. M.; Colomban, P.; *J. Mater. Sci.*, **1994**, *29*, 3705.
31. Delgado, O.; Dress, A.; Muller, A.; Pope, M. T.; *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, 1<sup>th</sup> ed.; Springer, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
32. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1988**.
33. Serwicka, E. M.; Bruckman, K.; Haber, J.; *Appl. Catal.*, **1991**, *73*, 153.
34. Micek-Ilnicka, A.; *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2009**, *308*, 1.
35. Fournier, M.; Feumi-Jantou, C.; Rabia, C.; Herve, G.; Launau, S.; *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*, 971.
36. Dias, J. A.; Caliman, E; Dias, S. C. L.; *Micropor. Mesoporo. Mater.*, **2004**, *288*, 18.
37. Chimienti, M. E.; Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.; *Appl. Catal., A* **2001**, *208*, 7.
38. Kozhevnikov, I. V.; Matveev, K. I.; *Appl. Catal.*, **1983**, *5*, 135.
39. <http://users-phys.au.dk/philip/pictures/physicsfigures/physicsfigures.html>, acessado em 31-10-2011.
40. Rouquerol, F.; *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, França, **1999**.
41. Boehm, H. P.; Morterra, C.; Zecchina, A.; Costa G.; *Structure and Reactivity of Surface*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 145.
42. <http://www.articlesbase.com/agriculture-articles/activated-carbon-2880181.html>, acessado em 31-10-2011.
43. Obali, Z.; Doğu, T.; *Chem. Eng. Journal*, **2008**, *138*, 548.
44. Misono, M.; *Catal. Rev. –Sci. Eng.* **1987**, *29*, 269.



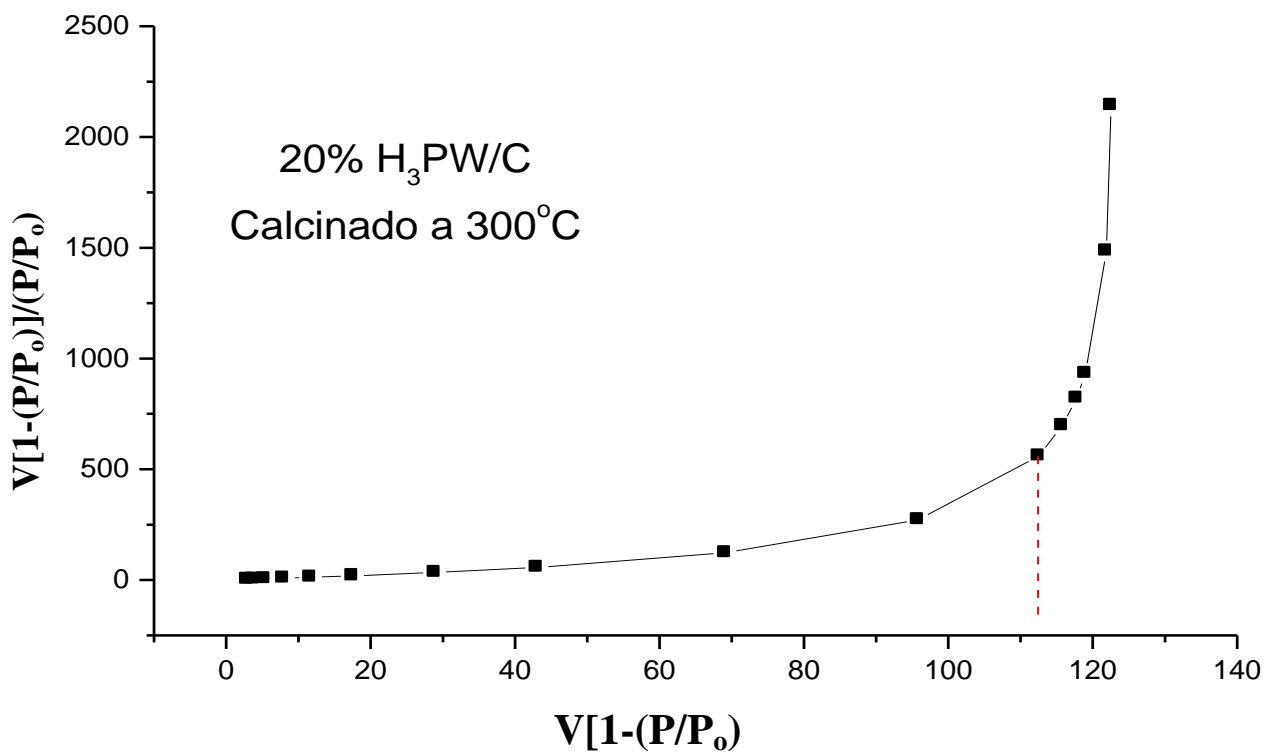
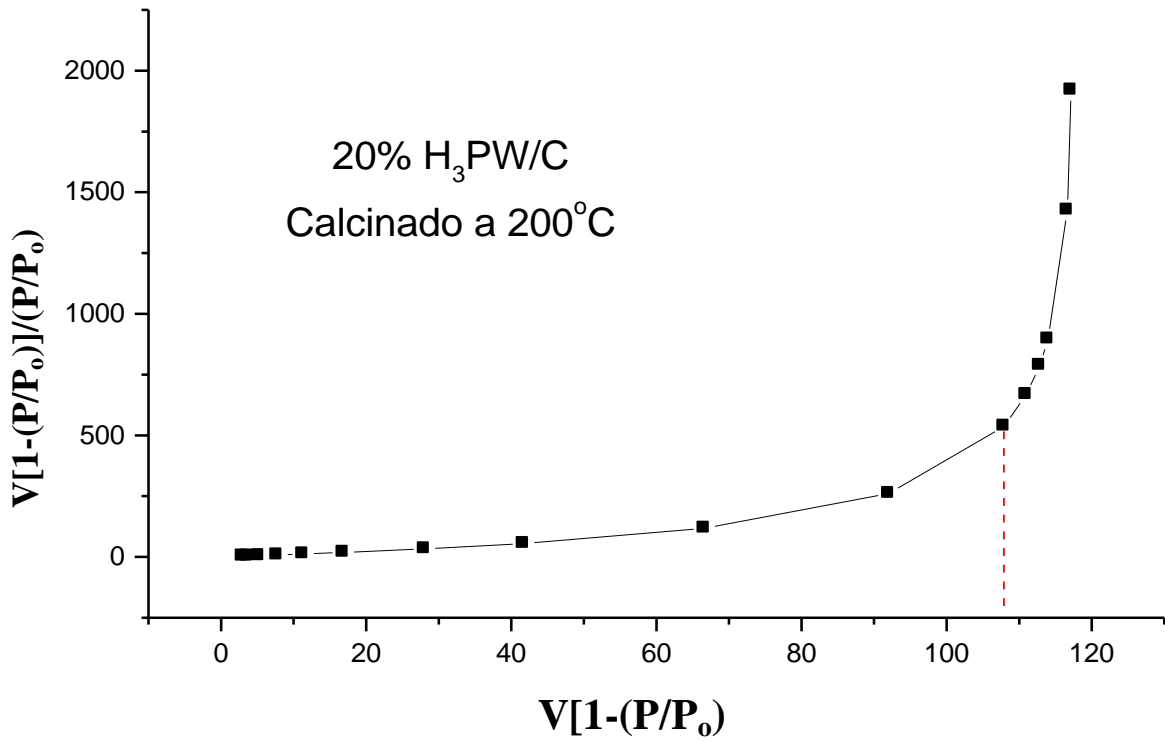
45. Yamamoto, Y.; Nishimura, T.; Suzuki, T.; Tamon, H.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 288, 46.
46. Llorens, J.; Pera-Titus, M.; *Colloids Surf., A* **2009**, 350, 63.
47. McMurry, J.; *Química Orgânica*, Vol. 1, 6ª Edição, Thomson Learning, **2005**, 772.
48. Jacques, D.; Leisten, J. A.; *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2683.
49. Khurana, J. M.; Sahoo, P. K.; Maitkap, G. C.; *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 2267.
50. Kulkarni, M. G.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.; *Green Chem.*, **2006**, 8, 1056.
51. Endalew, A. K.; Kiros, Y.; Zanzi, R.; *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 9, 3787.
52. Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P.; *Appl. Catal., A* **2010**, 372, 153.
53. Morin, P.; Hamad, B.; Sapaly, G.; Rocha, M. G. C.; Oliveira, P. G. P.; Gonzalez, W. A.; Sales, E. A.; Essayem, N.; *Appl. Catal., A* **2007**, 330, 69.
54. Site: <http://www.biodieselbr.com/>. Acessado dia 27/12/2011.
55. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour Technol.*, **1999**, 70, 1.
56. Bhorodwaj, S. K.; Dutta, D. K.; *Applied Clay Sci.* **2011**, 53, 2, 347.
57. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S.; *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 816.
58. Ciola, R.; *Fundamentos de Catálise*, 1ª Ed., Editora Moderna, São Paulo, **1981**;
59. Gregg, J. S.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2ª ed., Academic Press, **1982**.
60. Webb, A. Paul; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics; **1997**, 63.
61. Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E.; *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 573.
62. Dupont, P.; Lefebvre, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 299.
63. Wu, Y.; Ye, X.; Yang, X.; Wang, X.; Chu, W.; Hu, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2546.
64. Nikunj, B.; Anjali, P. J.; *J. Mol. Catal., A* **2005**, 238, 223.
65. Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Sousa, F. S. G.; Almeida, L. S.; *Appl. Catal., A* **2011**, 394, 138.
66. Timofeeva, M. N.; Maksimovskaya, R. I.; Paukshtis, E. A.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 102, 73.
67. Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Greenwood, A.; Vasudevan, P. T.; *Appl. Catal., A* **2001**, 206, 295.

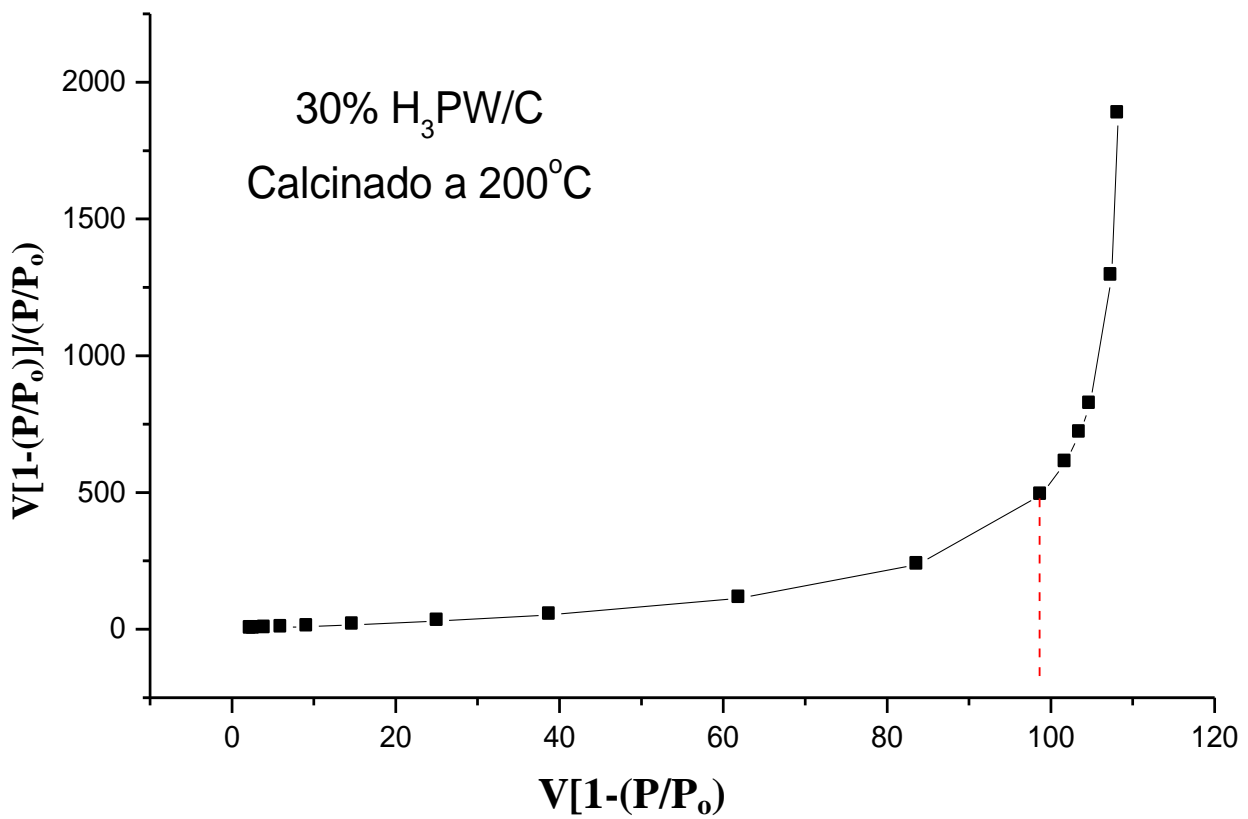
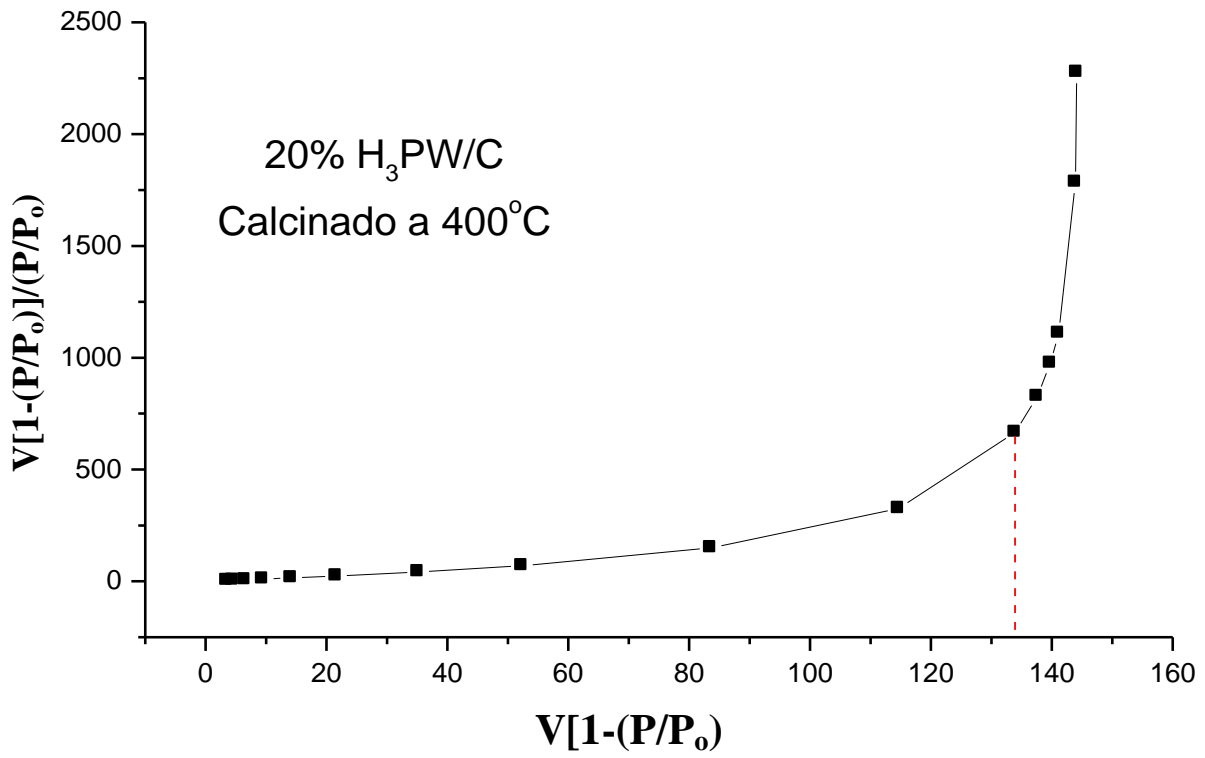
68. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7702.
69. Nieto-Márquez, A.; Toledano, D.; Lazo, J. C.; Romero, A.; Valverde, J. L.; *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 192.
70. Alcaniz-Monge, J.; Trautwein, G.; Parres-Esclapez, S.; Macia-Agullo, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *115*, 440.
71. Chiang, Y. C.; Chiang, P. C.; Chang, E. E.; *Chemosfere*, **1998**, *37*, 2, 237.
72. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Almeida, L. S.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, *132*, 103.
73. Armatas, G. S.; Petrakis, D. E.; Pomonis, P. J.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *83*, 251.
74. Scatchard, G.; *Ann. New York Acad. Sci.*, **1949**, *51*, 660.
75. Pomonis, P. J.; Petrakis, D. E.; Landavos, A. K.; Kolonia, K. M.; Armatas, G. S.; Sklari, S. D.; Dragani, P. C.; Zarhala, A.; Stathopoulos, V. N.; Sdoukos, A. T.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *69*, 97.
76. Suzuki, M.; *Adsorption Engineering*; Kodansha, **1990**, *25*, 6.
77. Chronister, C. W.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4793.
78. Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; *Phys. Chem.Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 5574.
79. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.*, **1999**, *183*, 83.
80. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K.; *J. Catal.*, **1983**, *84*, 402.
81. Lefebvre, F.; Dupont, P.; Auroux, A.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1995**, *55*, 3.

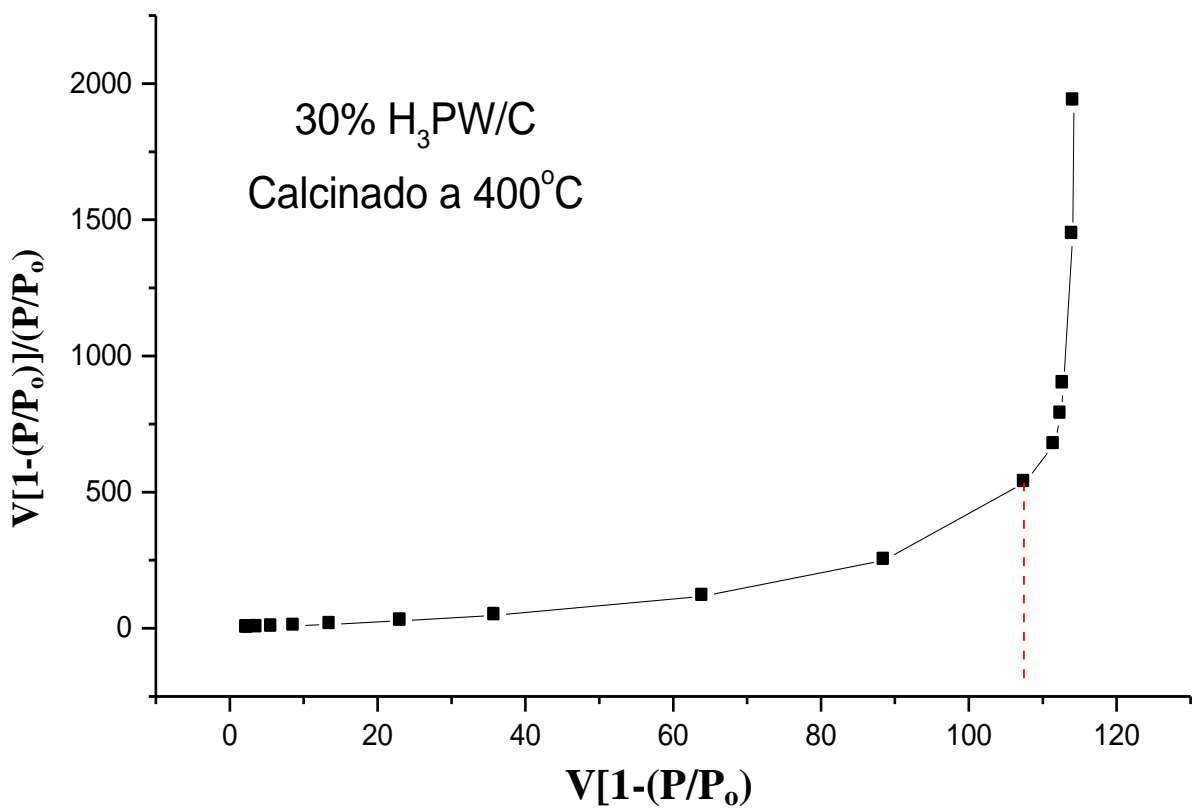
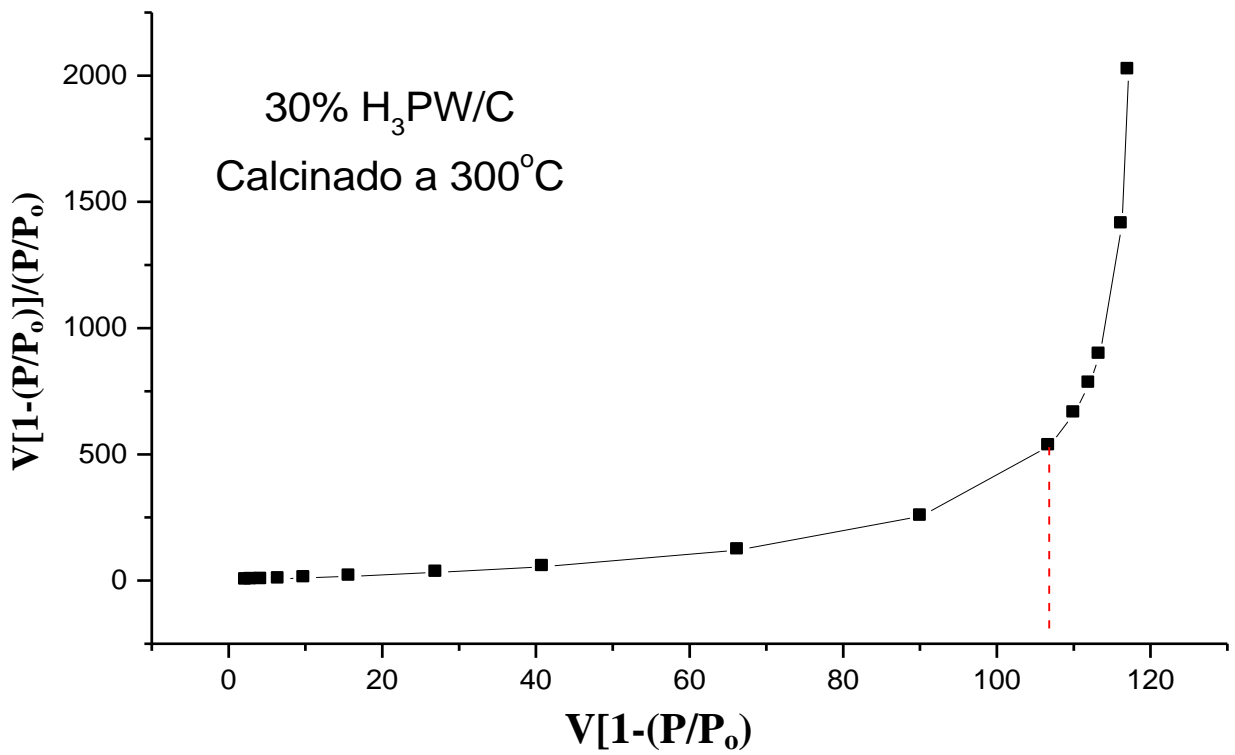
# Anexo I

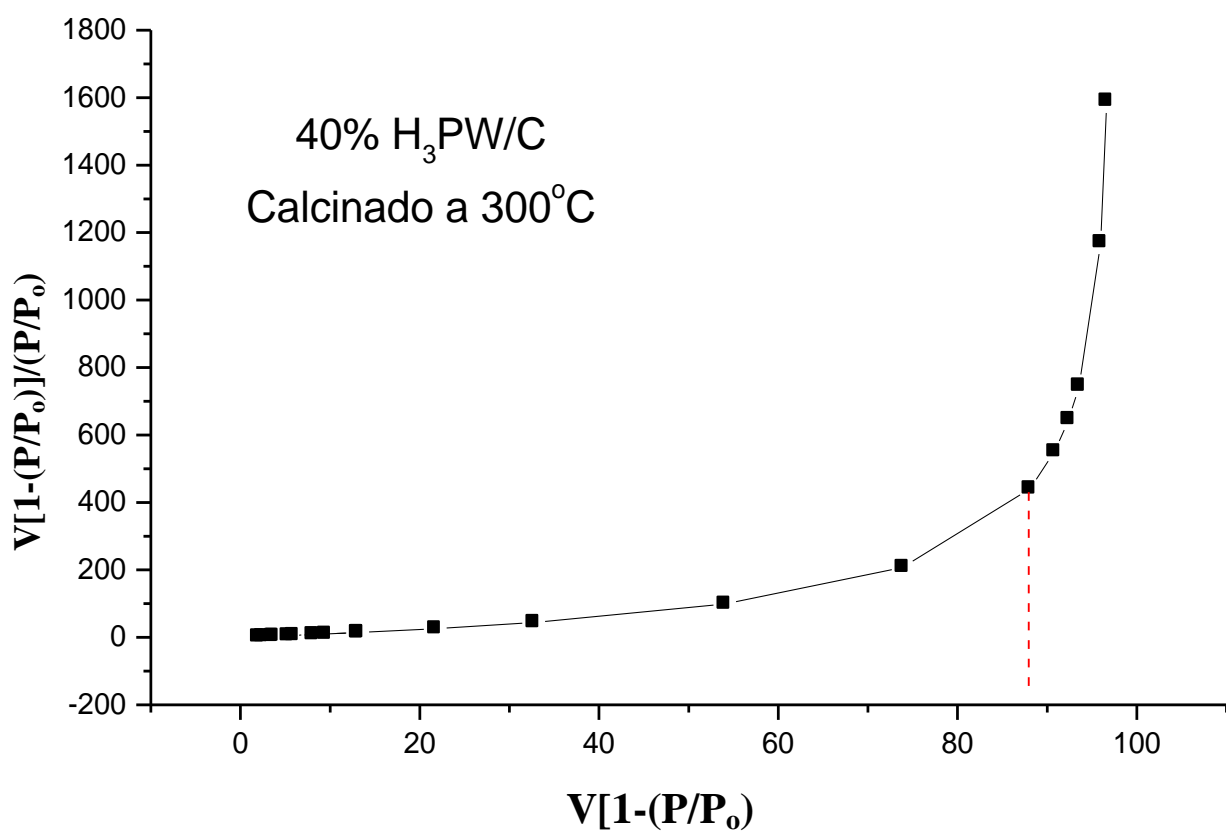
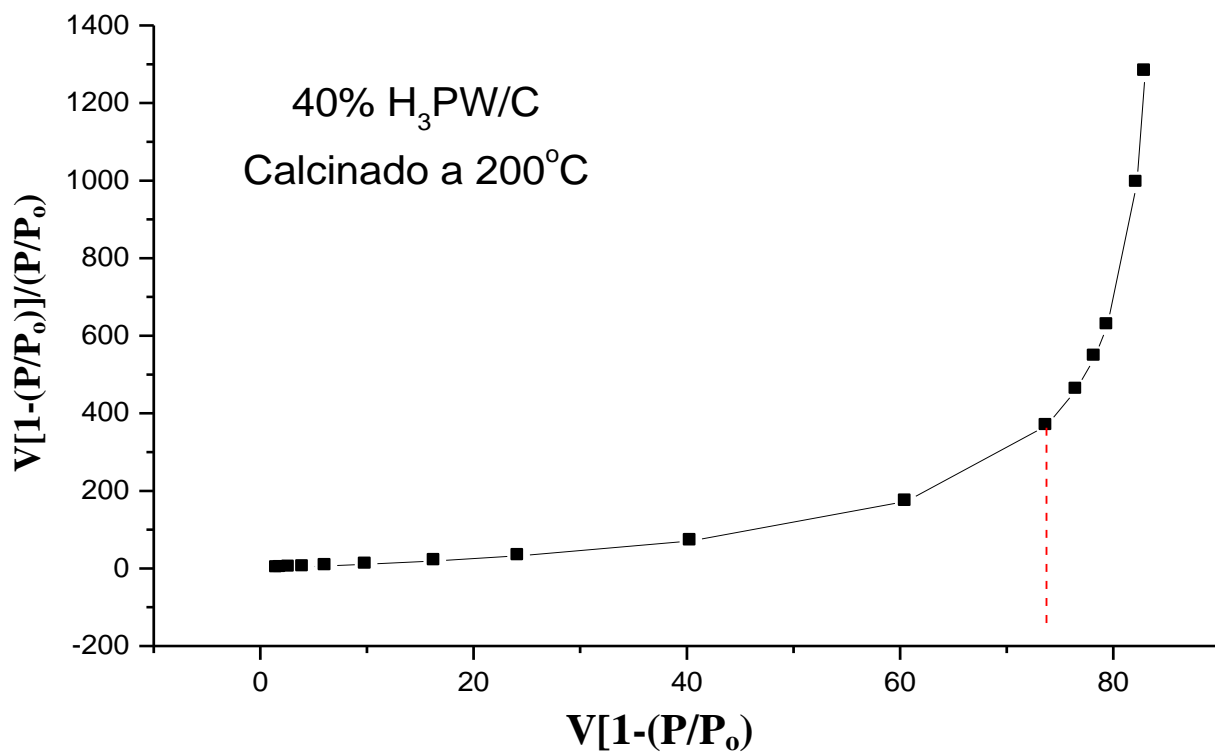
## Anexo I

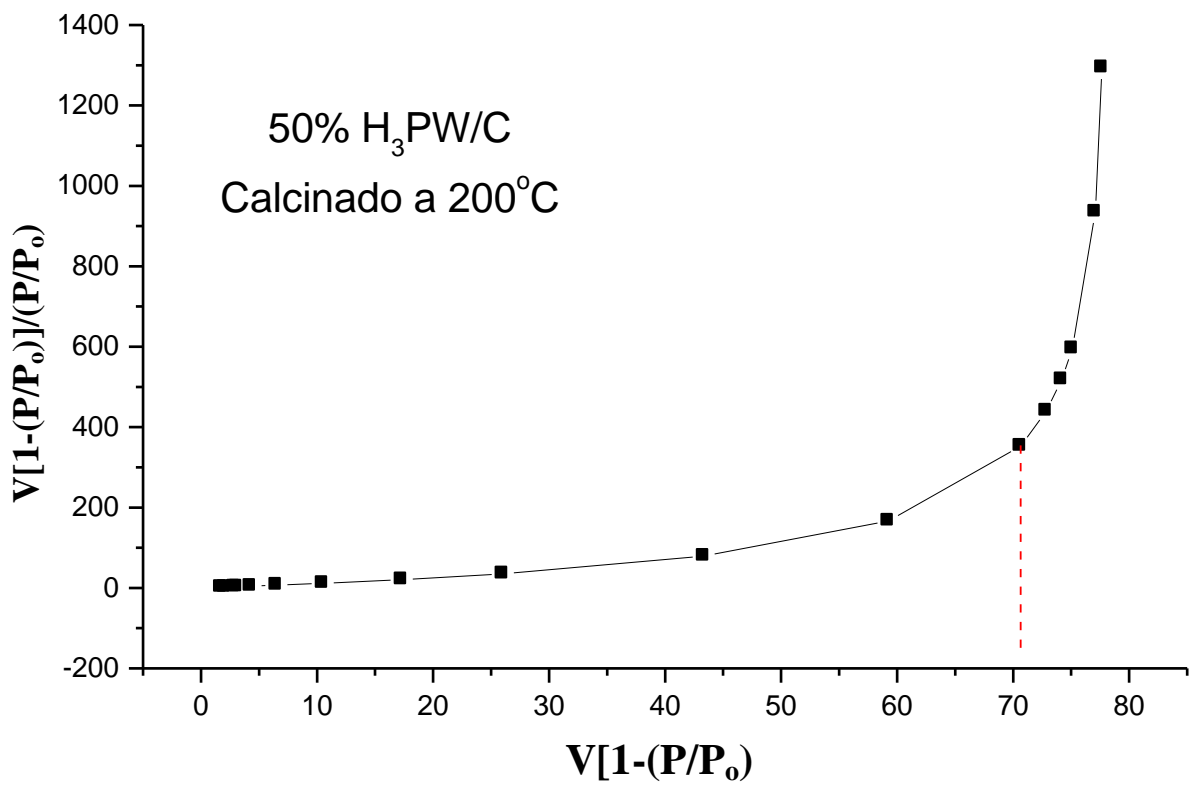
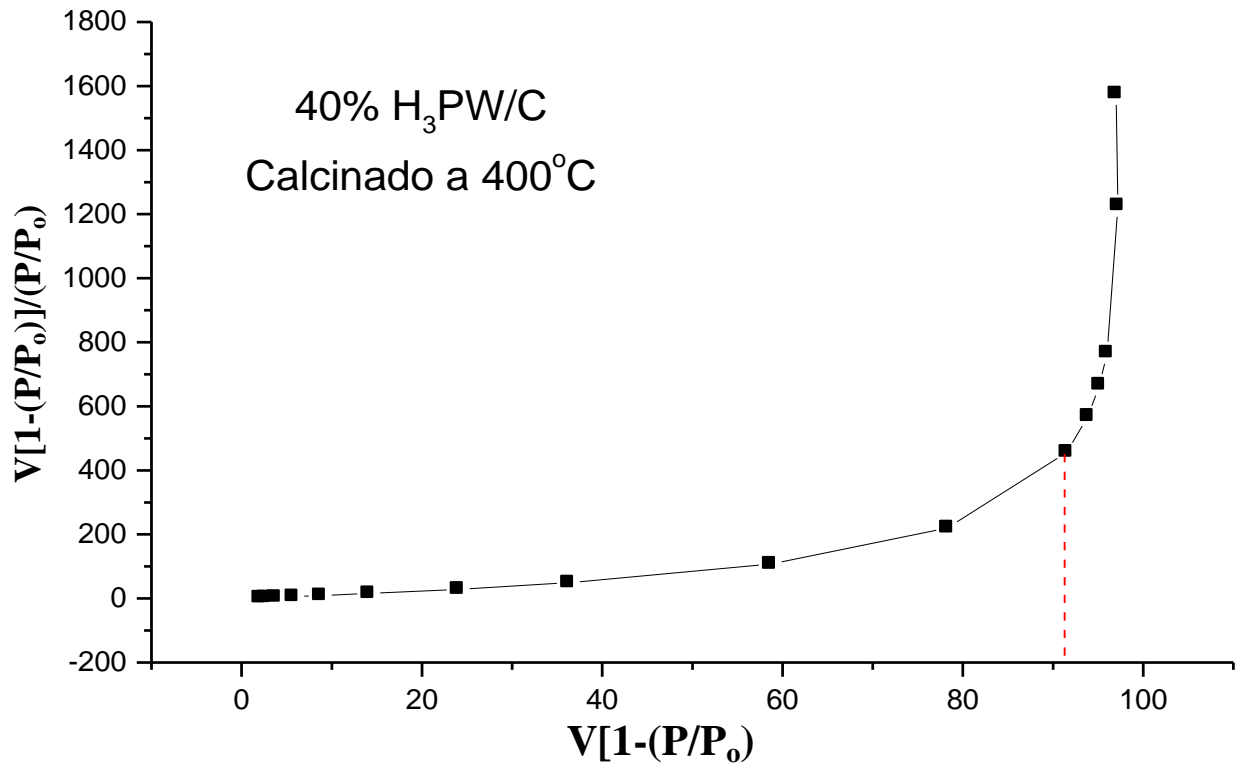
- Volume da monocamada dos catalisadores suportados calcinados em diferentes temperaturas.



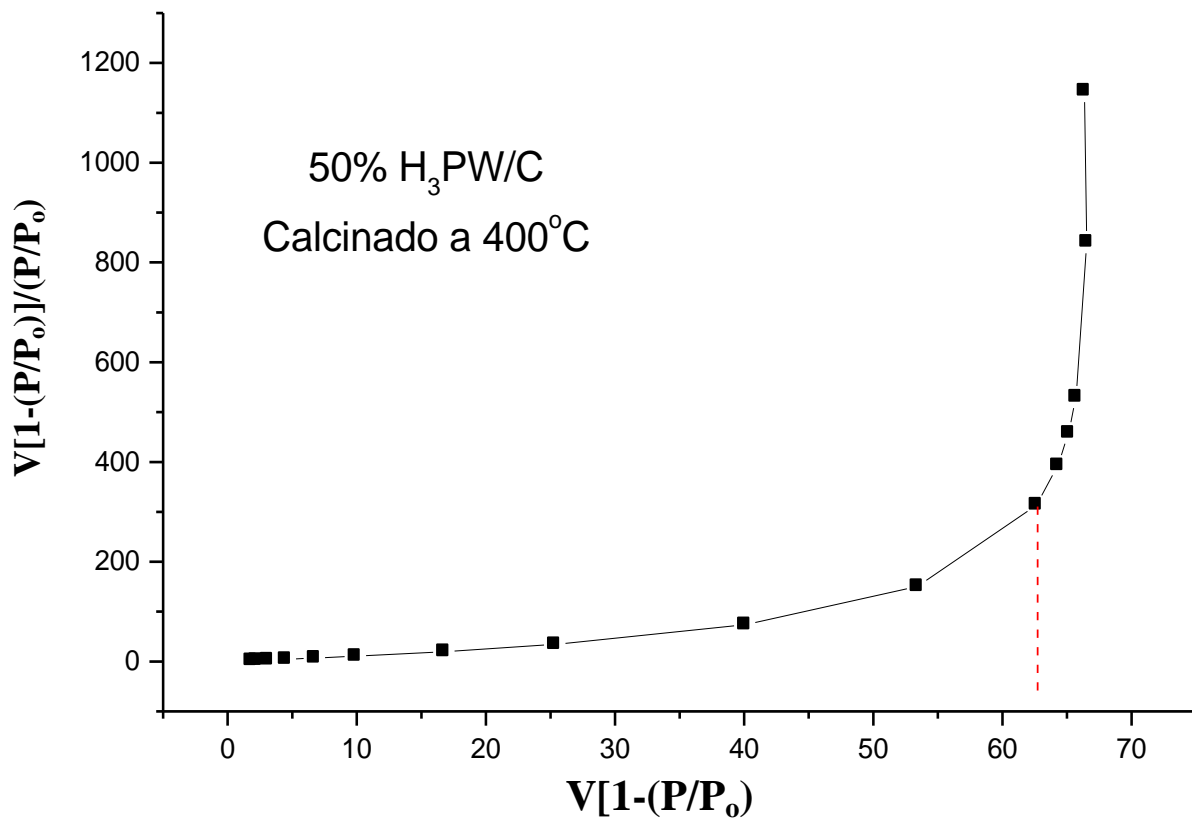
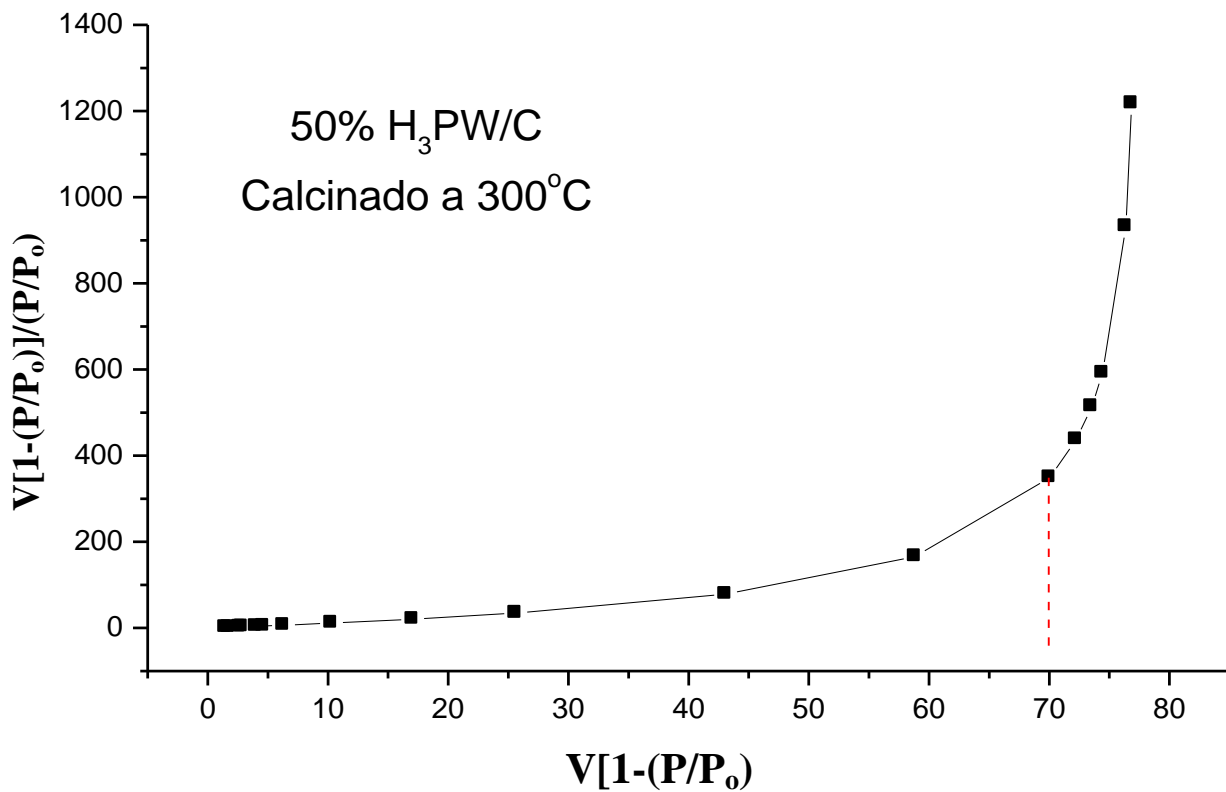












# Anexo II

## Anexo II

- *T-plots* obtidos dos cálculos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C (77 K) referentes aos catalisadores suportados a ao suporte de carbono ativado puro.

