



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE  
ZEÓLITA FAUJASITA MODIFICADA POR HETEROPOLIÁCIDOS**

**Discente: Mateus Freitas Paiva**

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

**Brasília – DF**

**2021**



**Síntese, caracterização e aplicação catalítica  
de zeólita faujasita modificada por heteropoliácidos**

**Mateus Freitas Paiva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

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

**2021**



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do aluno **Mateus Freitas Paiva**, matrícula nº **19/0142782**, intitulada “**Síntese, caracterização e aplicação catalítica de zeólita faujasita modificada por heteropoliácidos**”, apresentada de maneira remota, em sessão pública transmitida via Plataforma Teams (@Microsoft), em 01 de julho de 2021.

Prof. Dr. José Alves Dias  
Presidente da Banca

Prof. Dr. Claudinei Fabiano de Oliveira  
Membro Titular Externo

Profa. Dra. Sarah Silva Brum  
Membro Titular IQ/UnB

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner  
Membro Suplente

Em 01 de julho de 2021.

“Há inúmeras definições de propósito, mas a mais assertiva, para mim, é quando falamos do girassol. Todo mundo sabe que ele gira na direção do Sol. Nem todos sabem que, quando há pouca luz solar, os girassóis giram um para o outro para compartilhar luz. O propósito é esse: direcionar nosso potencial para impactar outras pessoas e o mundo.”

*Arnaldo Neto*

## AGRADECIMENTOS

Não há como não iniciar este trabalho sendo muito grato a Deus que em sua imensa sabedoria concede-me a graça de experimentar o melhor e me guiar por onde devo estar, gerando em mim forças e permitindo-me alcançar grandes resultados, ainda que por vezes eu não mereça tantas bênçãos.

Em segundo, gostaria de modo singelo apresentar minhas considerações pela companhia de pessoas incríveis com as quais tenho a alegria de estar envolvido. À minha família, especialmente na figura da minha irmã Denise, sou grato por acreditarem em mim, sempre torcendo para que eu me realize, logrando da melhor maneira tudo o que planejo.

Aos amigos, de vida, trajetória dentro da UnB e do laboratório, obrigado a cada um pelo apoio e por me fazerem ser mais confiante, trazendo ainda, alento nos momentos difíceis com muita diversão e descontração. Ao Elon, pessoa tão generosa e disponível, deixo aqui exposta minha gratidão por todo auxílio na pesquisa, por cada segundo de seu tempo dedicado a me ensinar, de modo que com seu aprendizado eu pudesse trilhar meu caminho até aqui.

Professores e orientadores, aqui representados pelos Profs. Drs. José Alves Dias e Sílvia Cláudia Loureiro Dias, não canso de reafirmar que de maneira alguma este título a qual estou a obter e todo meu percurso acadêmico sejam individuais, mas certamente coletivo e cada um de vocês tem lugar especial nesta conquista, espero que saibam disso!

Zeca e Sílvia, dons de Deus em minha vida, o que seria de mim se ainda um calouro não tivesse tido a oportunidade de ingressar no LabCat? Vocês confiaram em mim, e hoje espero que de alguma maneira eu já possa ter retribuído todo carinho. Agradeço verdadeiramente por toda atenção, paciência, tempo, conhecimento e confiança cedidos não apenas para a realização desse trabalho, mas pelo incentivo diário, que transcende o lado científico, gerando uma relação que sem dúvida posso dizer se estender ao dia a dia, como verdadeiros “pais” que a vida me concedeu e que espero levar sempre comigo.

Por fim, deixo explícita a importância do fomento para conclusão deste trabalho e sua difusão. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento recebido, a Universidade de Brasília em seu Decanato de Pós-Graduação (DPG/UnB) e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP/DF), pelos auxílios financeiros à execução de projetos de pesquisa e participação em eventos científicos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....	x
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 DESENVOLVIMENTO COM RESPONSABILIDADE .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 CATÁLISE.....</b>	<b>19</b>
2.2.1 HETEROPOLIÁCIDOS .....	20
2.2.2 ZEÓLITAS .....	23
<b>2.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....</b>	<b>26</b>
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. LISTA DOS PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E MORFOLÓGICAS.....</b>	<b>29</b>
3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX) .....	29
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) .....	30
3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	30
3.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (MAS-RMN).....	30
3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	32
3.3.6 ANÁLISE TEXTURAL.....	32
3.3.7 VERIFICAÇÕES DE CRISTALINIDADE .....	32
3.3.8 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMULADA .....	33
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA .....</b>	<b>34</b>
3.4.1 ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA .....	34
3.4.2 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA .....	36
<b>3.5 APLICAÇÃO CATALÍTICA.....</b>	<b>37</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E MORFOLÓGICAS.....</b>	<b>40</b>
4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX) .....	40
4.1.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) .....	40

4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	43
4.1.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (MAS-RMN).....	44
4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
4.1.6 ANÁLISE TEXTURAL.....	51
4.1.7 VERIFICAÇÕES DE CRISTALINIDADE .....	54
4.1.8 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMULADA .....	56
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA .....</b>	<b>56</b>
4.2.1 ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA .....	56
4.2.1 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA .....	60
<b>4.3 APLICAÇÃO CATALÍTICA.....</b>	<b>62</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>
<b>7. APÊNDICES .....</b>	<b>78</b>
<b>7.1 DECONVOLUÇÕES DE MAS-RMN DO NÚCLEO DE SILÍCIO.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Venn para as três dimensões da sustentabilidade.....	16
<b>Figura 2.</b> Modos de organização dos poliedros para formação do oxoânions poliméricos.....	20
<b>Figura 3.</b> Descrição da estrutura de Keggin para um heteropoliácido.....	22
<b>Figura 4.</b> As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas diferentes zeólitas .....	24
<b>Figura 5.</b> Construção de quatro estruturas diferentes a partir dos tetraedros originais e respectivas unidades de construção geradas.....	24
<b>Figura 6.</b> Estrutura tridimensional da zeólita Y observada ao longo do eixo [110].....	25
<b>Figura 7.</b> Esquema geral da reação de esterificação.....	26
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de reação esterificação sob a catálise ácida.....	27
<b>Figura 9.</b> Representação do método de impregnação incipiente para a preparação de catalisadores suportados.....	29
<b>Figura 10.</b> Representação do sistema simultâneo de adsorção de piridina.....	35
<b>Figura 11.</b> Representação do calorímetro utilizado nas titulações e seus componentes.....	37
<b>Figura 12.</b> Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação.....	38
<b>Figura 13.</b> Representação da estrutura primária de Keggin e dos quatro tipos de átomos de oxigênio da estrutura.....	41
<b>Figura 14.</b> Espectros FT-IR dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.....	42
<b>Figura 15.</b> Espectros FT-IR dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.....	42
<b>Figura 16.</b> Difratogramas dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.....	43
<b>Figura 17.</b> Difratogramas dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.....	44
<b>Figura 18.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>31</sup> P dos materiais sintetizados por impregnação incipiente e do HPW puro.....	45
<b>Figura 19.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>29</sup> Si dos materiais contendo HPW e da zeólita pura.....	46
<b>Figura 20.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>29</sup> Si dos materiais contendo HSiW e da zeólita pura.....	46
<b>Figura 21.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>27</sup> Al dos materiais contendo HPW e da zeólita pura.....	48
<b>Figura 22.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>27</sup> Al dos materiais contendo HSiW e da zeólita pura.....	48
<b>Figura 23.</b> Micrografia obtidas por varredura eletrônica da zeólita Y de partida.....	49
<b>Figura 24.</b> Micrografias obtidas por varredura eletrônica dos materiais de 12%HPW/Y e 12%HSiW/Y.....	50
<b>Figura 25.</b> Isotermas experimentais de adsorção/dessorção dos heteropoliácidos HPW e HSiW.....	51

<b>Figura 26.</b> Isoterma experimental de adsorção/dessorção da zeólita Y de partida.....	52
<b>Figura 27.</b> Isotermas experimentais de adsorção/dessorção dos materiais sintetizados.....	53
<b>Figura 28.</b> Distribuição de áreas superficiais específicas da zeólita Y de partida e dos materiais contendo HPW.....	54
<b>Figura 29.</b> Distribuição de áreas superficiais específicas da zeólita Y de partida e dos materiais contendo HSiW.....	54
<b>Figura 30.</b> Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.....	58
<b>Figura 31.</b> Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.....	58
<b>Figura 32.</b> Distribuição de sítios ácidos dos materiais contendo HPW, determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a 700 °C.....	59
<b>Figura 33.</b> Distribuição de sítios ácidos dos materiais contendo HSiW, determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a 700 °C.....	60
<b>Figura 34.</b> Espectros FT-IR do material 12%HPW/Y recém-sintetizado e após 3 <sup>a</sup> reativação.....	64
<b>Figura 35.</b> Espectros FT-IR do material 12%HSiW/Y recém-sintetizado e após 3 <sup>a</sup> reativação.....	64
<b>Figura A1.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da zeólita Y.....	78
<b>Figura A2.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 3%HPW/Y.....	78
<b>Figura A3.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 6%HPW/Y.....	79
<b>Figura A4.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 12%HPW/Y.....	79
<b>Figura A5.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 3%HSiW/Y.....	79
<b>Figura A6.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 6%HSiW/Y.....	80
<b>Figura A7.</b> Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup> Si da amostra 12%HSiW/Y.....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Relações entre os princípios da química verde e a sustentabilidade.....	17
<b>Tabela 2.</b> Razão Si/Al de rede e percentual de alumínio na forma tetraédrica da zeólita de partida e dos materiais sintetizados.....	47
<b>Tabela 3.</b> Valores de cristalinidade relativa obtida da zeólita de partida e dos materiais sintetizados.....	55
<b>Tabela 4.</b> Número total e densidade de sítios ácidos obtidos dos materiais de partida e dos sintetizados.....	57
<b>Tabela 5.</b> Entalpias ( $-\Delta H_1$ e $-\Delta H_2$ ), quantidades locais ( $n_1$ e $n_2$ ), quantidade total ( $n_T$ ) e densidade ( $\alpha Py$ ) dos sítios ácidos obtidos por meio da calorimetria com adsorção de piridina, considerando dois sítios.....	61
<b>Tabela 6.</b> Valores de conversão e medida da produtividade do catalisador (TON) frente a esterificação do ácido oleico e álcool n-butílico.....	63
<b>Tabela 7.</b> Valores de conversão dos catalisadores mais efetivos de acordo com o ciclo reacional.....	63
<b>Tabela 8.</b> Desempenho de diferentes catalisadores sob aproximadamente as mesmas condições experimentais de reação de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico.....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ASAP – Do inglês, *Accelerated surface and porosimetry system* (sistema acelerado de medição de superfície e poro)

bcc – Do inglês, *body-centred cubic* (empacotamento cúbico de corpo centrado)

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

ButOH – Álcool n-butílico

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DRX – Difração de raios X

EFAL – Do inglês, *extra framework aluminium* (espécie de alumínio fora da rede)

FAU – Faujasita

FT-IR – Do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)

HPA – Heteropoliácido ou heteropoliácidos

HPW – Ácido 12-tungstosfosfórico

HSiW – Ácido 12-tungstosilícico

IUPAC – Do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

IZA – Do inglês, *International Zeolite Association*, (Associação Internacional de Zeólitas).

kHz – Quilo-Hertz

kV – Quilo-Volt

MAS-RMN – Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico

O<sub>h</sub> - Octaédrico

POMs – Polioxometalatos

ppm – Parte por milhão

Py – Piridina

P/P<sub>0</sub> – Pressão relativa parcial

RMN de  $^1\text{H}$  – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de  $^{27}\text{Al}$  – Ressonância magnética nuclear de alumínio

RMN de  $^{29}\text{Si}$  – Ressonância magnética nuclear de silício

RMN de  $^{31}\text{P}$  – Ressonância magnética nuclear de fósforo

STP – Do inglês, *standard temperature and pressure*, (pressão e temperatura padrões correspondentes a 0 °C e 760 mm Hg).

T<sub>d</sub> – Tetraédrico

TG/DTG – Termogravimetria/Derivada da termogravimetria

TMS – Tetrametilsilano

TON – Do inglês, *turnover number*, (produtividade do catalisador - mols do produto / mols do catalisador)

TOF – Do inglês, *turnover frequency*, (velocidade de reação em unidades de moléculas / sítio catalítico por segundo)

μs – Microsegundo

μmHg – Micrometro de mercúrio

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas tem sido cada vez mais impulsionado para que processos químicos clássicos sejam aperfeiçoados. Dentro desta perspectiva, o uso de heteropoliácidos (HPA) e zeólitas tem ganhado destaque, sendo sua associação uma interessante linha de pesquisa em catálise heterogênea. No presente estudo, a zeólita Y (do tipo faujasita) foi modificada pela inserção dos ácidos 12-tungstofosfórico (HPW) e 12-tungstosilícico (HSiW), a fim de se preparar via metodologia incipiente uma sequência de catalisadores passíveis de aplicação na reação de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico. Os materiais gerados foram caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas, morfológicas, térmicas e de sondagem de acidez: FRX/EDX, DRX, FT-IR, MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ , MEV, fissiorção de  $\text{N}_2$  a baixa temperatura, TG/DTG/TPD, adsorção gasosa de piridina e titulação calorimétrica. O conjunto de resultados indicaram que a metodologia de inserção dos HPA e o estado da estrutura zeolítica e do ânion de Keggin após o processo podem interferir profundamente nas propriedades dos materiais finais. Foi constatada a formação de sólidos ácidos promissores contendo vantagens de ambos os precursores, com adequada natureza, dispersão, estabilidade, disponibilidade e força de sítios ativos, que foram capazes de atuar de maneira mais efetiva nas reações de esterificação. Conversões superiores a 70% para oleato de butila foram obtidas, quando utilizada as condições de reação: razão ácido:álcool 1:2; 1 h; 100 °C; 0,2 g dos catalisadores contendo 12% m/m de heteropoliácido na zeólita. Não foi detectada lixiviação das fases ativas após a reação, e, portanto, foi possível a reutilização dos materiais em novos ciclos reacionais com eficiência.

**Palavras-chave:** Zeólita Y, Heteropoliácidos, Ácido 12-tungstofosfórico, Ácido 12-tungstosilícico, Impregnação incipiente, Esterificação, Ácido oléico, n-Butanol.

## ABSTRACT

The development of catalytic materials supported on solid matrices has been increasingly driven to improve classical chemical processes. Within this perspective, the use of heteropolyacids (HPA) and zeolites has gained prominence, and their association is an interesting research field for heterogeneous catalysis. In the present study, the Y zeolite (faujasite type) was modified by the insertion of 12-tungstophosphoric acid (HPW) and 12-tungstosilicic acid (HSiW), in order to prepare a sequence of catalysts that can be applied in the esterification reaction of oleic acid with n-butyl alcohol. The generated materials were characterized by different spectroscopic, morphological, thermal and acidic probing techniques: XRF/EDX, XRD, FT-IR, MAS-RMN of  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$ , SEM, low temperature  $\text{N}_2$  physisorption, TG/DTG/TPD, pyridine gas adsorption and calorimetric titration. The results indicated the methodology of HPA insertion, state of the zeolitic structure and Keggin anion after the process can profoundly interfere with the properties of the final materials. Promising solid acids containing advantages of both precursors were formed, with adequate nature, dispersion, stability, availability and strength of active sites, which were able to act more effectively in the esterification reactions. Conversions greater than 70% for butyl oleate were obtained when the reaction conditions were used: acid: alcohol ratio 1: 2; 1 h; 100 °C; 0.2 g of catalysts containing 12% wt.% of heteropolyacid on the zeolite. It was not detected leaching of the active phases after the reaction and thus, it was possible to reuse the materials in new reaction cycles with efficiency.

**Keywords:** Y Zeolite, Heteropolyacids, 12-tungstophosphoric acid, 12-tungstosilicic acid, Incipient wetness impregnation, Esterification, Oleic acid, n-Butanol.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Um progresso adequado da humanidade, que não apenas a beneficie, mas também acarrete menores danos ao meio ambiente, incorre na execução de processos químicos cada vez mais eficazes, os quais usufruam coerentemente das diferentes fontes de matérias primas disponíveis de um lado e gerem produtos de interesse com menor desperdício de outro. Aliada a isto, a otimização de condições reacionais com o uso de catalisadores é de vital importância (PALERMO, 2016; PÁLINKÓ, 2018; SCHMAL, 2011).

Representante de um dos pilares da química verde, a síntese de catalisadores heterogêneos tem sido impulsionada por distintas rotas experimentais, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas (FRIEND; XU, 2017; PÁLINKÓ, 2018; PRADO, 2003). À vista disso, zeólitas e heteropoliácidos têm atraído a atenção de pesquisadores, já que quando combinados podem, através de suas propriedades ácidas, possibilitar a obtenção de produtos com altas taxas de seletividade e com a minimização de custos operacionais (LEFEBVRE, 2016; MARCHENA et al., 2013; MOOSAVIFAR et al., 2011; MUKAI et al., 2003; YANG et al., 2021).

Heteropoliácidos (HPA) são sólidos ácidos iônicos de fácil manuseio e menos corrosivos do que similares ácidos líquidos inorgânicos (e.g.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ). Os ácidos 12-tungstosfosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPW) e 12-tungstosilícico ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , HSiW) são os HPA com estrutura de Keggin de maior divulgação comercial e aplicação. Embora apresentem considerável acidez de Brønsted, eles possuem baixa área superficial ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e alta solubilidade em solventes polares (HABER et al., 2003; KOZHEVNIKOV, 1998, 2007). A fim de contornar essas limitações relacionadas às suas propriedades químicas e físicas, cada vez mais tem ocorrido o planejamento de metodologias experimentais que levem a sua dispersão em outros materiais (RAFIEE; EAVANI, 2016; WU et al., 1996).

As zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos, além de apresentarem o requisito de alta área superficial, também possuem seletividade de forma e estabilidade térmica, propriedades estas que as tornam eficientes no suporte de metais, óxidos e de heteropoliácidos (CHOUDHARY; DAS; RAY, 2015; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; MODI et al., 2015; WEITKAMP, 2000). Especificamente no caso de zeólitas da classe faujasita (X e Y), alguns estudos as tem apontado como materiais relevantes, devido a possibilidade de passarem por

modificações estruturais que promovam sua utilização em variados processos industriais, tais como aplicações em química fina (BLAZSÓ; BOZI, 2013; HOSSEINI et al., 2015; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; LUTZ, 2014).

Diante do exposto, a proposta central deste trabalho foi preparar e caracterizar uma classe de catalisadores baseados na impregnação do HPW e HSiW em zeólita Y, que apresentassem propriedades adequadas (em termos de estabilidade, força e distribuição de sítios ácidos) para utilização na reação modelo de esterificação do ácido oleico com n-butanol para formação de oleato de butila.

Após essa introdução, no capítulo 2 traça-se um quadro diagnóstico de revisão sobre o papel da química na sustentabilidade e a importância do desenvolvimento de novos materiais para aplicação em processos catalíticos, fornecendo-se conceitos e descrições gerais relativos à temática de trabalho. No capítulo 3 é detalhada a metodologia adotada na síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores. Na seção de resultados e discussões (capítulo 4) são dispostas as informações resultantes do conjunto de caracterizações realizadas por meio das técnicas analítico-instrumentais e as referentes aos testes catalíticos executados, buscando-se ressaltar as contribuições científicas decorrentes do estudo em comparação com outros resultados da literatura da área. Por fim, apresentam-se as considerações finais e perspectivas (capítulo 5), seguidas das referências bibliográficas consultadas (capítulo 6) e, apêndices (capítulo 7).

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar a impregnação do HPW e HSiW na zeólita Y em baixos percentuais mássicos, de modo a promover melhor interação e dispersão;
- Caracterizar os catalisadores em termos estruturais, texturais, morfológicos e de acidez, por meios das técnicas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear em estado sólido com rotação no ângulo mágico, microscopia eletrônica de varredura, fissisocção de N<sub>2</sub> à baixa temperatura, análise termogravimétrica, adsorção gasosa de piridina e titulação calorimétrica;
- Obter informações sobre a estabilidade e atividade catalítica dos materiais preparados submetendo-os a ensaios de lixiviação simulada e a testes na reação modelo de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico para formação de oleato de butila;
- Viabilizar a utilização, em novos ciclos reacionais, dos catalisadores que tenham obtido melhor desempenho nos quesitos de conversão.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 DESENVOLVIMENTO COM RESPONSABILIDADE

Inerente ao próprio percurso da humanidade, o ato de adaptar-se frente às necessidades ocorre nos mais diversos setores, implicando que a sociedade esteja em contínua transformação. Esta transformação é por vezes alcançada pelo avanço da ciência e tecnologia, sob um processo altamente interativo de mudanças, capaz de gerar consequências tanto positivas, ao trazer soluções para muitos problemas enfrentados pela sociedade, quanto negativas, ao passo que interfere em mecanismos complexos, relacionados a energia, expedientes de produção e meio ambiente (CIDIN; DA SILVA, 2004; JACOBI, 2005).

De maneira a contornar os efeitos dessas interferências negativas, existe um interesse maior, que se constitui até mesmo um desafio, para que cada vez mais o desenvolvimento ocorra com bases responsáveis, integrando dimensões sociais, econômicas e ambientais, originando o que se denomina na atualidade como sustentabilidade (LOZANO, 2008; PURVIS; MAO; ROBINSON, 2019) esquematicamente representada na Figura 1.



**Figura 1.** Diagrama de Venn para as três dimensões da sustentabilidade (adaptado de Purvis 2019).

Em termos práticos, a sustentabilidade passa pela compreensão maior de que o presente e o futuro se relacionam, para que a própria sociedade exista a longo prazo (Feil; Schreiber, 2017), e para isto é essencial que as áreas do conhecimento, especialmente a química, enquanto ciência central possa contribuir para a integração dos três aspectos, propondo soluções ainda efetivas para a humanidade, em um contexto de padrões sustentáveis de

consumo e produção, de maneira a implementar processos mais “limpos” (SHELDON, 2018). É nesse contexto que surge um novo conceito estritamente relacionado a temática: a química verde.

Preocupada primordialmente com o desenvolvimento de métodos tecnológicos de procedimentos químicos que sejam capazes de provocar menores danos à sociedade e conseqüentemente ao meio ambiente, a química verde é um conceito que tem despertado muita atenção por parte da academia e da indústria, como resultado do interesse global em relação à sustentabilidade (ANASTAS, 2009, 2019; SHELDON, 2018).

Juntamente da proposição desta área de pesquisa para química, também foram publicados os seus doze princípios (Tabela 1), uma espécie de regulamentação proposta por Paul Anastas e John Warner (ALMEIDA, 2012; ANASTAS, 2009) indicando uma listagem de metodologias que, se aplicadas na indústria química, levam a maior segurança, benefícios ambientais e econômicos, uma vez que há diminuição considerável de gastos relacionados a armazenamento, tratamento de resíduos e contaminações (BELLER; CENTI; SUN, 2017).

**Tabela 1.** Relações entre os princípios da química verde e a sustentabilidade (ALMEIDA, 2012; ANASTAS, 2009).

<b>Entrada</b>	<b>Princípio</b>	<b>Dimensão de base envolvida</b>
	<b>Prevenção</b>	
1	É melhor prevenir a geração de resíduos do que tratá-los ou remediá-los depois de formados.	Econômica e Ambiental
	<b>Economia de átomos</b>	
2	Métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação de todos os materiais usados no processo, no produto final.	Social e Ambiental
	<b>Sínteses químicas menos perigosas</b>	
3	Sempre que viável, metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana ou ao meio ambiente.	Social e Ambiental
	<b>Projeto de substâncias mais seguras</b>	
4		Social e Ambiental

---

Produtos químicos devem ser projetados de modo a preservar a eficácia de sua função ao mesmo tempo em que têm sua toxicidade reduzida.

**Solventes e auxiliares mais seguros**

- 5 O uso de substâncias auxiliares (e.g. solventes, agentes de separação etc.) deve ser tornado desnecessário sempre que possível ou inócuos se usados. Econômica e Ambiental

**Projeto para eficiência energética**

- 6 As exigências energéticas devem ser reconhecidas pelos seus impactos ambientais e econômicos e devem ser minimizadas. Métodos sintéticos devem ser conduzidos a temperatura e pressão ambientes. Econômica e Ambiental

**Uso de matérias primas renováveis**

- 7 Uma matéria prima deve ser renovável sempre que técnica e economicamente viável. Econômica e Ambiental

**Redução de derivados**

- 8 Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados sempre que possível. Econômica

**Catálise**

- 9 Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores a reagentes estequiométricos. Econômica e Ambiental

**Projeto para degradação**

- 10 Produtos químicos devem ser projetados de modo a que ao final de sua utilização eles não persistam no ambiente e se degradem em produtos inofensivos. Econômica e Ambiental

**Análise em tempo real para a prevenção da poluição**

- 11 Metodologias analíticas necessitam ser desenvolvidas de modo a permitir o monitoramento e controle em tempo real antes da formação de substâncias perigosas. Social e Ambiental

**Química inerentemente segura para a prevenção de acidentes**

- 12 Substâncias e sua forma de uso em um processo químico devem ser escolhidas de modo a minimizar o potencial de risco de acidentes químicos, incluindo liberações, explosões e incêndios. Social e Ambiental
-

Desde o estabelecimento dos 12 princípios da química verde ocorreu um crescimento exponencial no número de esforços científicos para implementar processos químicos e tecnologias inovadoras que levem a sociedade em direção a práticas e produtos mais sustentáveis que incorporem e fomentem a gestão ambiental e a proteção ambiental (SHELDON, 2017).

Entre esses esforços empregados, a utilização dos processos catalíticos, que constituem o nono princípio, são designados por Anastas, Kirchoff e Williamson (2001) como fundamentais para fixação da química verde, uma vez que seu uso tem influência direta, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, nos âmbitos laboratorial e industrial, possibilitando a execução de vários dos outros princípios estabelecidos.

## 2.2 CATÁLISE

Em diversas ocasiões, para tornar viável uma reação muito lenta, utiliza-se como recurso, o aumento da concentração de um dos reagentes. Isto implica em um gasto maior de matérias primas além de uma geração maior de desperdícios procedentes do reagente em excesso que não foi consumido. O nono princípio surge então com papel primordial na química sustentável já que os catalisadores, em especial os heterogêneos, melhoram a economia do processo e reduzem as emissões de gases do efeito estufa e resíduos líquidos (ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001).

Alguns dos principais avanços em processos de síntese, especialmente dentro da química industrial, ao longo da última década, foram na área de catalisadores (SHELDON, 2018). Através do uso de catalisadores, os químicos e engenheiros químicos encontraram maneiras de remover a necessidade de grandes quantidades de reagentes que de outra forma seriam necessários para a transformação química e teriam eventualmente contribuído para o fluxo de resíduos (ALMEIDA, 2012; ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001).

Os catalisadores agem reduzindo as necessidades energéticas para realizar uma reação, tornando-a mais rápida (RODUNER, 2014; SCHMAL, 2011). Frequentemente, ainda possuem a capacidade de diminuir etapas subsequentes de separações, devido ao aumento da seletividade, podendo ser reutilizados diversas vezes, pois não são consumidos nas reações (RODUNER, 2014).

É estimado que cerca de 90% dos processos químicos utilizem, ao menos em uma etapa de sua produção, um catalisador, ou seja a catálise é uma das ferramentas químicas mais

empregadas em procedimentos químicos na indústria, sendo extremamente importante na atualidade (SCHMAL, 2011).

O mercado mundial de catalisadores, incluindo sua regeneração, movimentou cerca de 25 bilhões de dólares em 2014, apresentando uma projeção de crescimento anual de cerca de 4% até 2024, e sendo fundamental para corresponder a desafios da humanidade na geração de energia, produção de combustíveis, despoluição ambiental e geração de novos materiais de maneira sustentável (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017; SORDAKIS et al., 2018).

Dentre os catalisadores heterogêneos, heteropoliácidos modificados e zeólitas apresentam alta versatilidade devido à grande variedade de estruturas, composições, e metodologias para modulação dos sítios ativos, podendo assim ser usados como nanocatalisadores ácidos, básicos, redox ou multifuncionais, bastante eficientes do ponto de vista de sustentabilidade (CLEMENTE et al., 2019; FREITAS et al., 2017).

### 2.2.1 HETEROPOLIÁCIDOS

Polioxometalatos (POMs), fazem parte da classe de grupos moleculares bem definidos que são notáveis por sua diversidade estrutural, molecular e eletrônica (AMMAM, 2013). Enquanto óxidos mistos, eles podem ser definidos como aglomerados de ânions estruturados por poliedros nos quais os metais se ligam por meio de átomos de oxigênio compartilhados, assumindo comumente coordenação octaédrica ( $MO_6$ ) (OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 1996). Sua formação se dá pela condensação desses poliedros, através das faces, arestas ou vértices (Figura 2), que levam a cristais em estado sólido (POPE, 1983).



**Figura 2.** Modos de organização dos poliedros para formação do oxoânions poliméricos (adaptado de POPE, 1983)

Quando os aglomerados possuem apenas um metal e os átomos de oxigênio, eles são denominados de isopoliânions. Se algum outro heteroátomo estiver contido na estrutura,

recebem a nomenclatura de heteropoliânions (KOZHEVNIKOV, 2007). A representação geral dos compostos pode ser expressa pela fórmula  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x \leq m$ ), onde: X = variedade de elementos dos grupos I a VII da tabela periódica (usualmente P, Si, As, Sb, Ge, etc.); M = Mo, W, V, Nb, Ta, ou misturas destes elementos em seus estados de oxidação mais elevados ( $d^0$ ,  $d^1$ ) e q = o valor da carga negativa que é variável (AMMAM, 2013).

Os heteropoliânions podem possuir cátions de compensação, advindos do processo de síntese e tipo de meio utilizado, tal como exemplificado pela Equação 1, onde está transcrita a formação do ácido fosfotungstico, que é um heteropoliácido (HPA), ou seja um heteropoliânion cujos cátions de compensação são prótons (HERAVI; SADJADI, 2009; POPE, 1983).



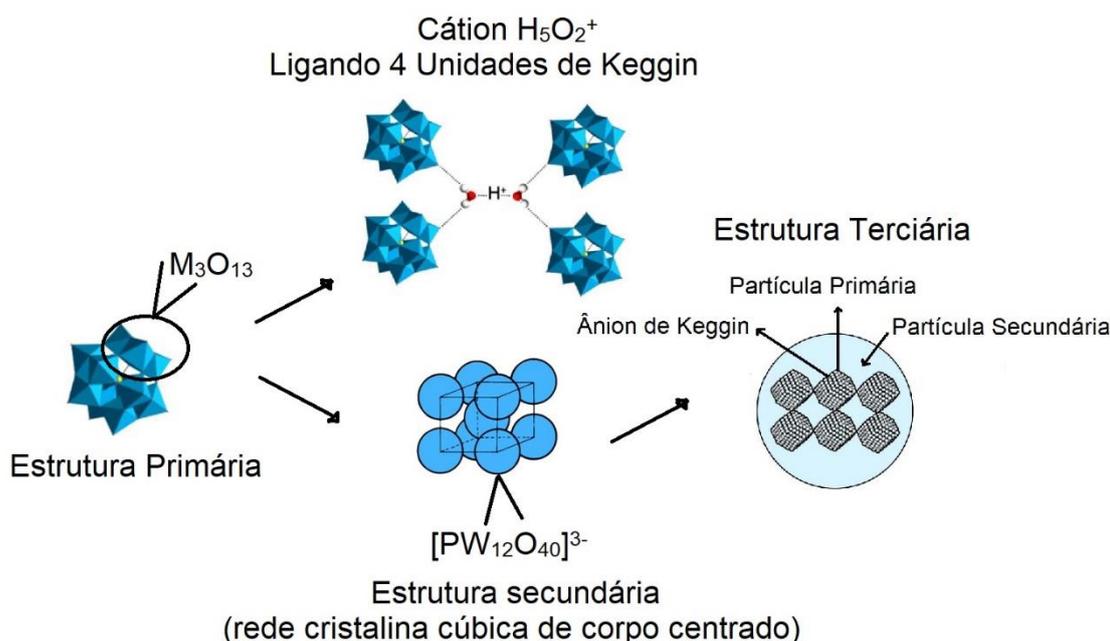
A primeira síntese que se tem informada na literatura de um polioxometalato é atribuída Berzelius em 1826, que produziu um precipitado amarelado ao fazer reagir molibdato de amônio com excesso de ácido fosfórico. Em sequência a este fato, muitos outros compostos semelhantes foram obtidos por diferentes pesquisadores, porém devido às limitações em termos de metodologias de caracterização disponíveis à época, as estruturas cristalinas dos produtos só puderam ser totalmente resolvidas quase um século após, em 1933, quando Keggin conseguiu determinar a estrutura do ácido 12-tungstosfosfórico, deixando, portanto, sua marca na história da química dos polioxometalatos (MOFFAT, 2001).

A estrutura é integrada por três partes (Figura 3), a primária descreve o ânion, segundo a fórmula  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{(q-8)-}$ , em que X representa o átomo central que pode ser  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , etc; q representa o número de oxidação do heteroátomo central e q-8 representa a carga final do ânion. Cada metal se liga a seis átomos de oxigênio formando 12 octaedros  $\text{MO}_6$  que se agrupam entre si, formando quatro tríades  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . O átomo central X fica envolvido pelas tríades, possuindo geometria tetraédrica e compartilhando com cada tríade um átomo de oxigênio (OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 1996; POPE, 1983).

A estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária representa a junção de estruturas secundárias, formando o sistema do sólido e suas partículas (GUMEROVA; ROMPEL, 2018).

Em termos de propriedades e aplicação, os heteropoliácidos com estrutura de Keggin são ácidos de Brønsted fortes, sendo os principais disponíveis comercialmente o ácido 12-tungstosfosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), ácido 12-tungstosilícico ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e ácido 12-

fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Devido à alta mobilidade de prótons possuem atividade catalítica em reações de catálise ácida e de oxidação-redução (apresentando capacidade de aceitar e liberar elétrons), em fase homogênea, sendo também utilizados em catálise bifuncional (DA SILVA; LIBERTO, 2016; MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).



**Figura 3.** Descrição da estrutura de Keggin para um heteropoliácido (adaptado de OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 1996; YANG et al., 2019)

Apesar desta variedade de aplicações, os heteropoliácidos apresentam como desvantagem a baixa área superficial específica e a alta solubilidade em solventes polares que torna sua separação e reutilização após processos catalíticos bastante limitada (FREITAS et al., 2017). Nesse caso, uma boa estratégia a ser tomada para potencializar sua utilização heterogênea, é realizar a sua heterogeneização, a qual pode ser feita por meio da impregnação em diferentes sólidos cristalinos ou amorfos (e.g.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zeólitas, óxidos mistos, carvões ativados, materiais mesoporosos) de modo que os sólidos resultantes possam ser aplicados em processos cujo solvente é polar (CALIMAN et al., 2005, 2010; CHAFRAN et al., 2019; DE MATTOS et al., 2017; HERAVI; SADJADI, 2009; RAFIEE; EAVANI, 2016).

No caso específico das zeólitas, o interesse é maior, dado que além de promover o aumento na área específica dos materiais finais, a impregnação das fases ativas nessas matrizes ordenadas pode viabilizar a obtenção de catalisadores com adequada distribuição de sítios ativos (MARCHENA et al., 2013; MUKAI et al., 2003; RAFIEE; EAVANI, 2016).

### 2.2.2 ZEÓLITAS

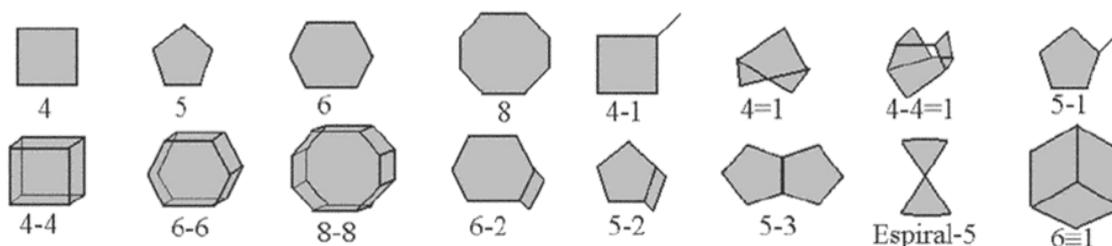
Desde sua descoberta em 1756, por Axel Fredrik Cronstedt, as zeólitas tem atraído a atenção da comunidade científica por se apresentarem como sólidos de características estruturais e químicas únicas que podem ser benéficas a diversas aplicações (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000; MEIER, 1986).

Descritas como aluminossilicatos microporosos, as zeólitas englobam muitos minerais que apresentam um sistema de poros e cavidades cristalinas de dimensões uniformes, cuja estrutura está baseada no compartilhamento de átomos de oxigênio por um átomo T segundo geometria tetraédrica ( $TO_4$ ), onde  $T = Al, Si, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$ , entre outros, gerando uma densidade estrutural menor que 21 átomos T por  $1000 \text{ \AA}^3$  (ČEJKA; CORMA; ZONES, 2010; GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Esses materiais porosos são formados naturalmente em regiões de atividade vulcânica, mas também podem ser sintetizados em laboratório, fazendo-se sínteses hidrotérmicas utilizando fontes de silício e alumínio, além de compostos orgânicos, como agentes direcionadores de estrutura (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Atualmente, existem cerca de 229 diferentes estruturas topológicas de zeólitas conhecidas e catalogadas pela Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA). Cada estrutura recebe um código de três letras atribuídos pela IZA juntamente da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de maneira que possuam sua identidade própria (por exemplo, LTA para Linde Zeolite A, FAU, para as zeólitas X e Y, MFI para ZSM-5, etc.) (MEIER, 1986).

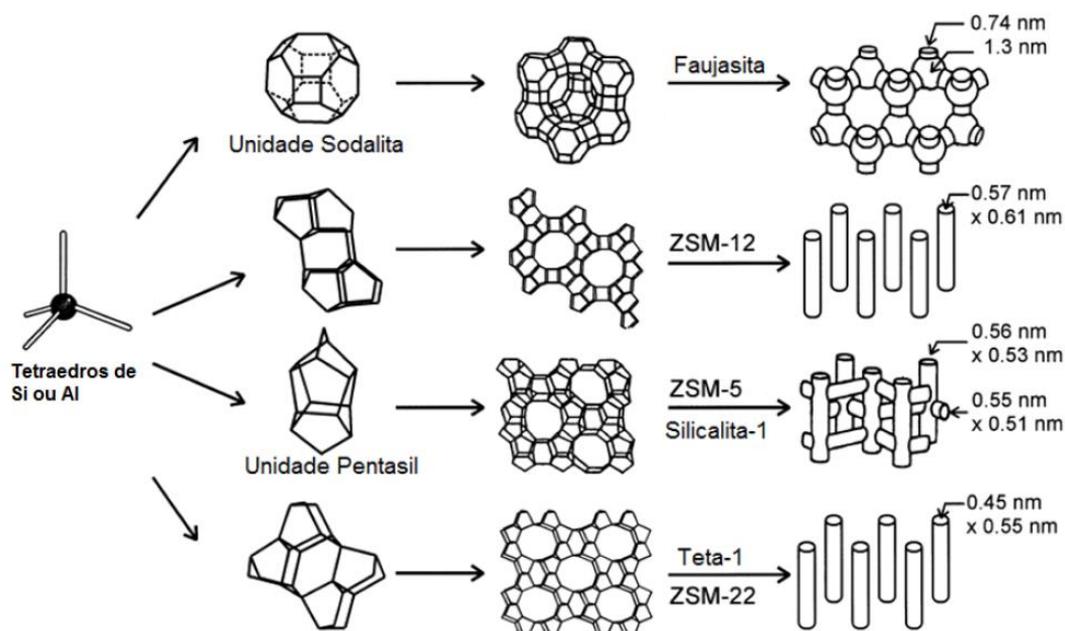
Além da descrição estrutural baseada na indicação dos tetraedros de silício e alumínio, as zeólitas podem ter sua estrutura considerada em termos de unidades de construção secundárias (SBUs), que são os arranjos comumente assumidos pelos tetraedros ligados, observados em várias estruturas. Estes, sozinhos ou em combinação com outras unidades secundárias de construção, dão origem as subunidades (SSU), como as unidades pentasil e caixa sodalita que ao serem combinadas geram as estruturas zeolíticas (Figuras 4 e 5) com suas características porosas de cavidades e canais de dimensões moleculares. O sistema poroso gerado, pode ainda atribuir as zeólitas uma última classificação baseada no tamanho dos poros presentes (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007; MEIER, 1986).

Como resultado de suas elevadas áreas superficiais, as zeólitas contêm uma densidade muito alta de sítios ativos que pode atuar diretamente em nível molecular em inúmeros processos. Foi dessa maneira que estes sólidos revolucionaram o refino do petróleo bruto e a

indústria petroquímica como um todo, aumentando amplamente as eficiências dos processos existentes. Além disto, existem atualmente inúmeras aplicações incluindo síntese de novos produtos para química fina, adsorção, troca iônica e catálise (ČEJKA; CORMA; ZONES, 2010; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).



**Figura 4.** As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas diferentes zeólitas - os vértices das figuras geométricas representam os átomos de T (reprodução de BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

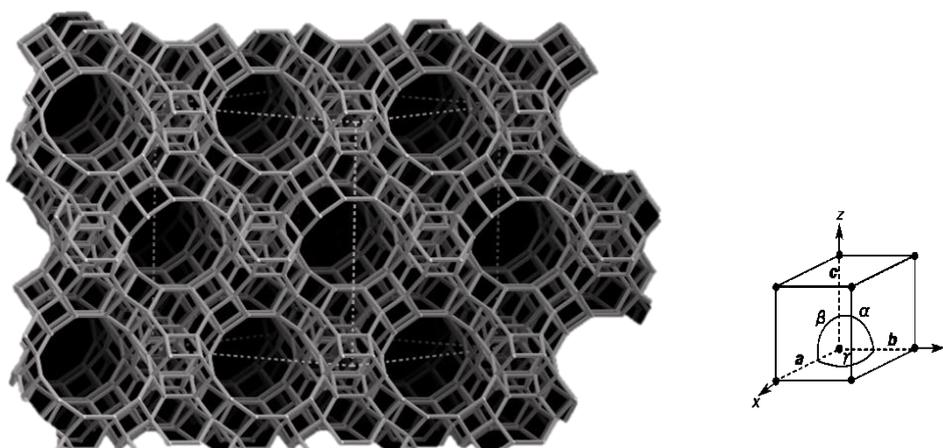


**Figura 5.** Construção de quatro estruturas diferentes a partir dos tetraedros originais e respectivas unidades de construção geradas (adaptado de BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

Com toda essa potencialidade, tem-se impulsionado pesquisas em novas metodologias de modificação para ainda incrementar sua atividade e seletividade. Entre elas encontra-se a impregnação de fases ativas na superfície zeolítica, de maneira a contribuir para acidez do sólido. Nesta linha de raciocínio, materiais com baixa área específica e elevada atividade

catalítica, como os heteropoliácidos descritos na seção anterior, podem ser inseridos na superfície das zeólitas. Quando o material suportado está bem disperso na estrutura, sobretudo em termos da superfície das zeólitas, ele pode apresentar propriedade catalítica superior aos materiais de origem (FREITAS et al., 2017; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; RAFIEE; EAVANI, 2016).

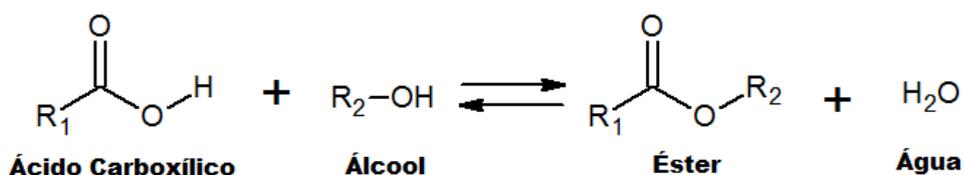
Uma das zeólitas mais analisadas para este fim é a Y, que faz parte da classe Faujasita (FAU), a qual tem por estrutura a unidade fundamental sodalita, que é um octaedro truncado constituído de 24 tetraedros ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando, assim, uma rede microporosa, que está interligada por meio de prismas hexagonais (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Ela é um dos materiais zeolíticos mais estudados e comercialmente disponível, sobretudo devido sua relevância para muitos processos industriais (LUTZ, 2014). Com área específica de aproximadamente  $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e razão molar Si/Al = 2,5; ela apresenta poros de maior diâmetro quando comparada a outras zeólitas, sendo que em suas cavidades estes chegam a 1,3 nm, e na entrada 0,74 nm (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000), tal como exemplificado na Figura 5. Em termos de arranjo espacial global (Figura 6), a zeólita Y pertence ao sistema tridimensional cúbico, cujo grupo pontual resultante é Fd-3m, com parâmetros de cela equivalentes entre si ( $a = b = c = 2,4345 \text{ nm}$ ).



**Figura 6.** Estrutura tridimensional da zeólita Y observada ao longo do eixo [110] (modificada de IZA-SC, 2017).

### 2.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

A esterificação, também conhecida como esterificação de Fischer, foi estabelecida na literatura na década de 1980 e pode ser designada como a reação reversível entre um ácido carboxílico e um álcool que produz éster, como produto majoritário, e água (Figura 7) (DANGE; RATHOD, 2017).



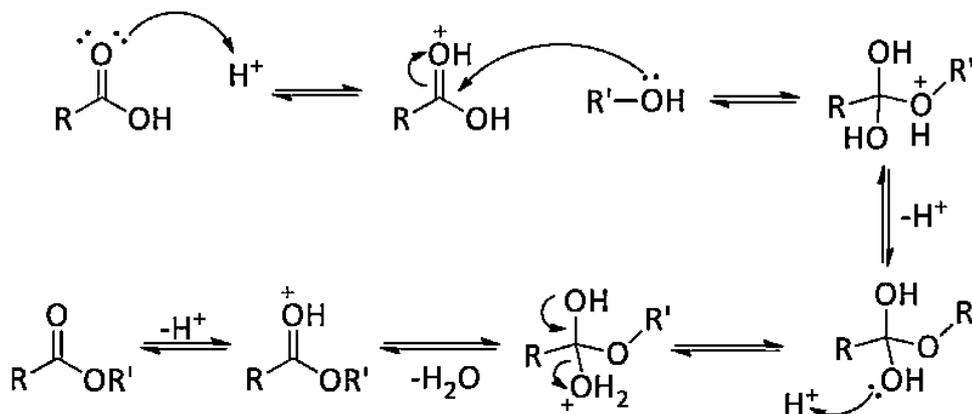
**Figura 7.** Esquema geral da reação de esterificação.

Um dos problemas da reação de esterificação surge de sua característica reversível e que, por causa disso, requer o uso excessivo de reagentes, de modo que o equilíbrio seja deslocado para o sentido dos produtos. Além disso, a demanda energética também é elevada, uma vez que esta reação, em temperatura ambiente, ocorre lentamente. Com vistas à minimização destes problemas, é comum que os pesquisadores realizem a esterificação sob o auxílio de um catalisador ácido (LAWAL et al., 2018; ZHANG et al., 2020).

A esterificação sob a catálise ácida é um dos mecanismos mais comuns de serem encontrados na literatura (Figura 8). Inicialmente o oxigênio do grupo carbonila do ácido carboxílico é protonado por ação do hidrogênio ácido do catalisador, ocasionando a polarização da ligação C=O, que se torna bastante susceptível ao ataque pelo grupo hidroxila do álcool, segundo uma adição nucleofílica, a qual é então seguida pelas etapas de transferência de prótons, eliminação da água e finalmente a desprotonação e formação do éster. Normalmente a reação é feita na presença de ácidos inorgânicos como HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, dentre outros, o que acaba por gerar muitos inconvenientes tais como resíduos poluentes, reações colaterais e corrosão de maquinário industrial (OTERA; NISHIKIDO, 2009).

Visando atuar de maneira mais amigável ambientalmente, um esforço tem sido empenhando na busca de alternativas a estes catalisadores líquidos (homogêneos), sendo destacado o uso de sólidos ácidos (heterogêneos), tais como zeólitas, óxidos e hidróxidos metálicos, os catalisadores enzimáticos e os heteropoliácidos modificados, que podem ser removidos ao final com facilidade do meio reacional e reutilizados, inclusive em larga escala

(BAOPING; QIANHUI; YUEQIANG, 2008; FREITAS et al., 2017; JING-YANG et al., 2013; LONG et al., 2013).



**Figura 8.** Mecanismo de reação esterificação sob a catálise ácida (adaptado de ZHANG et al., 2020).

Um importante produto químico fino, obtido da esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico, é o oleato butila, que pode ser usado como um plastificante (material que serve para aumentar a empregabilidade e flexibilidade do plástico) no processamento de cloreto de polivinila e neopreno, preparativo de adição em corantes, lubrificantes e óleo diesel, agente à prova d'água para fluidos hidráulicos e umectante para cosméticos (produtos de cuidado da pele e sprays para cabelo) (JING-YANG et al., 2013; SHI et al., 2018; ZHOU; HE; ZHANG, 2020). Tamanha é a importância desse éster para o setor químico que anualmente cerca de 100.000 toneladas de ácido oleico produzidas mundialmente são exclusivamente destinadas para a sua síntese (PRANOTO, 2021). Além disso, em termos de mercado estima-se que a demanda global de ésteres baseados em ácido oleico atingirá uma taxa de crescimento anual composta de 3,8%, elevando até o final do ano de 2027 seu mercado ao valor de 2,45 bilhões de dólares (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2019).

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 LISTA DOS PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS

*Nas etapas de preparo e caracterização dos catalisadores:*

- Ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99,5%, <sup>®</sup>ECIBRA;
- Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , 37%, <sup>®</sup>Vetec;
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , >99,9%, <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Ácido 12-tungstosilícico hidratado,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , >99,9%, <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Água purificada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa, <sup>®</sup>Quimis (Q842-210);
- Brometo de potássio,  $\text{KBr}$ , P.A. 99%, <sup>®</sup>Vetec;
- Piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pureza  $\geq 99\%$ , <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Trióxido de tungstênio (VI)  $\text{WO}_3$ ,  $\geq 99\%$ , <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Zeólita Faujasita Y (CBV 300): cátion de compensação  $\text{NH}_4^+$ ; razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 2,8\%$ , <sup>®</sup>Zeolyst International.

*Para aplicação e/ou avaliação de parâmetros na reação de esterificação:*

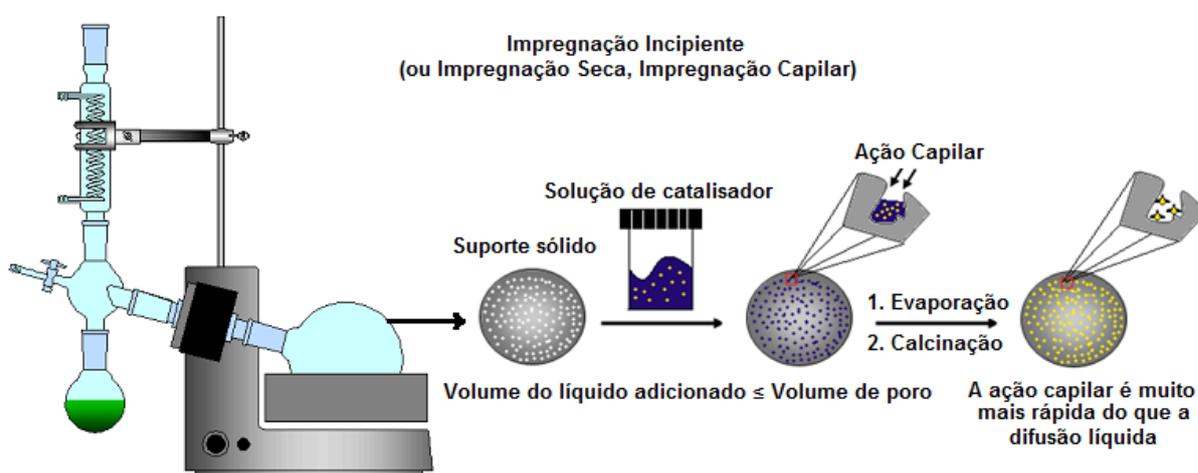
- Ácido oleico,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , 98,0%, <sup>®</sup>Vetec;
- Álcool n-butílico,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 99,4%, <sup>®</sup>Vetec, seco em peneira molecular 3A <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Clorofórmio deuterado,  $\text{CDCl}_3$ , pureza  $\geq 98\%$ , <sup>®</sup>Cambridge Isotope Laboratories, contendo Tetrametilsilano,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , <sup>®</sup>Sigma-Aldrich;
- Sulfato de magnésio heptahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 98\%$ , <sup>®</sup>Vetec.

#### 3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

No presente trabalho, foi escolhido o método de impregnação incipiente (GEUS; VAN DILLEN, 1997; IZUMI; URABE; ONAKA, 1992) para a obtenção dos materiais catalíticos suportados.

Inicialmente, a zeólita Y comercial ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ) foi calcinada em um forno mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h (taxa de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), gerando sua forma protônica (Y). Em seguida, já com este suporte sólido pronto para uso, realizou-se a solubilização do heteropoliácido de

interesse (HPW ou HSiW) em um volume de 1,8 mL de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, que foi aspergido sobre a Y sob agitação mecânica. Os materiais impregnados segundo as proporções teóricas de 2,5; 5,0 e 10% (m/m) de HPA/Y passaram então por uma secagem controlada para a retirada do solvente e fixação das fases ativas nos poros (Figura 9). Esse procedimento foi realizado em um evaporador rotativo *Büchi*, modelo RE-120, sob vácuo, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. A última etapa da síntese consistiu em realizar o tratamento térmico dos materiais em um forno mufla a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. Os catalisadores preparados foram nomeados da seguinte forma: X%HPA/Y, onde X representa a percentagem de HPA (HPW ou HSiW) suportada na zeólita Y.



**Figura 9.** Representação do método de impregnação incipiente para a preparação de catalisadores suportados.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E MORFOLÓGICAS

#### 3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX)

Para que pudessem ser verificadas as porcentagens reais dos heteropoliácidos impregnados na zeólita, foi realizada análise elementar utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX) da Shimadzu, modelo EDX-720, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química – UnB, contendo um tubo de raios X com alvo de ródio (Rh) e cuja operação reside no intervalo de 15-50 kV em vácuo, ocorrendo a detecção das linhas de energia ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$ ) dos elementos de interesse compreendidos na faixa entre o sódio ( $^{11}\text{Na}$ ) e o urânio ( $^{92}\text{U}$ ).

Por estar presente em ambas as fases ativas utilizadas (HPW e HSiW), a análise teve como foco a quantificação da concentração do tungstênio ( $^{74}\text{W}$ ) nas amostras, sendo esta

alcançada pela análise direta após a construção de uma curva analítica baseada em diluições sob diferentes proporções do padrão de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) em ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

### **3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)**

Com vista à caracterizar as amostras em termos de suas bandas estruturais específicas, foram obtidos espectros com Transformada de Fourier na região do infravermelho, executados em um espectrômetro *Thermo Scientific*, modelo Nicolet 6700, localizado no Laboratório de Catálise – IQ/UnB. Realizou-se, via mistura mecânica, a diluição dos materiais na proporção de 1% em massa no brometo de potássio (KBr), sendo estes então prensados à temperatura ambiente, gerando pastilhas que foram analisadas na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  em modo absorvância, com 256 aquisições e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Empacotadas sob um suporte de análise fabricado em alumínio, através de compactação uniforme com uma lâmina de vidro, as amostras tiveram seus padrões de difração de raios X adquiridos em um difratômetro de pó *Bruker*, modelo D8 Focus, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química – UnB, operado em uma corrente de 30 mA e 40 kV, tendo como fonte de raios X um tubo de cobre ( $K\alpha$  de 1,5418 Å). O ângulo de varredura variou de 5 a 50° ( $2\theta$ ) com uma velocidade de 1°  $\text{min}^{-1}$  e incremento de 0,05°.

### **3.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (MAS-RMN)**

Fazendo uso de um espectrômetro *Bruker*, modelo Avance III HD Ascend, localizado na Central Analítica do Instituto de Química – UnB, equipado com uma sonda de análise de sólidos do tipo CP-H/X de 4 mm e operando sob densidade de fluxo magnético de 14,1 T (equivalente a frequência de 600 MHz para o núcleo  $^1\text{H}$ ), foram adquiridos espectros com rotação no ângulo mágico (54,735°). No momento das aquisições, realizou-se o empacotamento de cada um dos materiais dentro de rotores de zircônia e adotaram-se parâmetros específicos de calibração para cada núcleo de interesse:

- MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  (156,4 MHz) - velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 0,4  $\mu\text{s}$  com intervalo 1 segundo entre pulsos e 256 aquisições. A referência externa utilizada foi o sal tricloreto de hexa(aqua)alumínio(III),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  ( $\delta = 0$  ppm);
- MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  (119,3 MHz) - velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,25  $\mu\text{s}$  com intervalo de 20 segundos entre pulsos e aquisições variando de 1024 a 2048. A referência externa utilizada foi o tetrametilsilano - TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0$  ppm);
- MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  (243,1 MHz) - velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,75  $\mu\text{s}$  com intervalo de 10 segundos entre os pulsos e 128 aquisições. A referência secundária utilizada foi o dihidrogenofosfato de amônio,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\delta = 0,9$  ppm), a qual foi corrigida digitalmente para o padrão primário, o ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $\delta = 0$  ppm).

Com base nas informações coletadas nos experimentos descritos acima, puderam ser investigadas algumas propriedades interessantes em relação a estrutura do suporte zeolítico utilizado. Para isto, fez-se uso das Equação 2 e 3, propostas por Guisnet e Ramôa (2004), referentes respectivamente a obtenção da distribuição relativa de átomos de alumínio em cada ambiente químico observado no espectro de  $^{27}\text{Al}$  (octaédrico –  $\text{O}_h$  ou tetraédrico –  $\text{T}_d$ ) e a razão Si/Al da rede da zeólita, que pode ser calculada a partir da intensidade dos picos dos ambientes químicos  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^1$  obtidas da deconvolução do espectro de  $^{29}\text{Si}$  utilizando função Gauss, LB=10, no software <sup>®</sup>OriginPro8:

$$\% \text{ Al } (\text{O}_h \text{ ou } \text{T}_d) = \frac{\text{Área do sinal de interesse}}{\sum \text{Áreas presentes no espectro}} \quad \text{Equação 2}$$

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \left(\frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}\right)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:  $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$  corresponde a intensidade do pico relacionado ao ambiente de Si ligado a  $n$  átomos de Al. Como a intensidade do pico é proporcional ao número de átomos de Si em cada ambiente químico, o número total de Si é proporcional a soma de todos os ambientes químicos (numerador). Segundo a regra de Löwenstein, não existe grupos Al-O-Al, por isso cada alumínio está rodeado por quatro átomos de Si. Então cada grupo  $\text{Si}(n\text{Al})$  corresponde a  $1/4$  de átomos de alumínio (denominador).

### 3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram obtidas micrografias dos materiais de partida e dos catalisadores produzidos utilizando um microscópio eletrônico de varredura *JEOL*, modelo JSM-7001F, localizado no Instituto de Ciências Biológicas – IB/UnB, operado a 200 kV e alto-vácuo. As amostras foram previamente depositadas em fitas de carbono e revestidas finamente com ouro de modo a facilitar o fenômeno de condução de elétrons pela amostra.

### 3.3.6 ANÁLISE TEXTURAL

Para a obtenção de informações relacionadas à textura dos materiais, tais como área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume de poro, foram realizados ensaios de fisissorção de N<sub>2</sub> gasoso à baixa temperatura (-196 °C) em um equipamento da *Micromeritics Instruments Corporation*, modelo ASAP 2020C, localizado no Laboratório de Catálise – IQ/UnB. Cada amostra foi submetida a um tratamento prévio por 12 horas à temperatura de 200 °C sob pressão de 10 µmHg. A seguir, já com o sistema resfriado, deu-se início ao processo em que quantidades sucessivas de adsorvato foram introduzidas na amostra até que fosse atingindo o equilíbrio para cada pressão parcial, gerando isotermas que foram tratadas usando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.3.7 VERIFICAÇÕES DE CRISTALINIDADE

Duas abordagens foram tomadas para investigar a cristalinidade relativa das amostras em relação ao suporte original, segundo métodos descritos na literatura (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). No primeiro caso, a análise se deu por meio da caracterização via difração de raios X, em que após obtenção dos dados, estes foram normalizados em relação ao pico em  $2\theta = 44,7^\circ$  do Al do porta amostra. Posteriormente, realizou-se a soma das intensidades dos picos de maior intensidade da zeólita Y calcinada (tomada como referência), sendo ao final esta soma normalizada para 1 g de amostra. Trabalhou-se então com a Equação 4 para obter a porcentagem de cristalinidade das amostras:

$$C_{DRX} = \frac{\sum I_a}{\sum I_r} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

em que  $\sum I_a$  é o somatório das intensidades dos principais sinais da amostra e  $\sum I_r$  é o somatório das intensidades dos principais sinais da referência (zeólita Y calcinada).

Já para segunda verificação de cristalinidade fez-se uso das informações obtidas das isotermas de adsorção/dessorção geradas após análise textural. Trabalhou-se com a razão entre o volume de N<sub>2</sub> adsorvido por cada amostra (em valores de pressão relativa baixa) e o volume de N<sub>2</sub> adsorvido pela zeólita Y protônica (referência, tomada como 100% cristalina), segundo a Equação 5:

$$\%C_{\text{ADS}} = \frac{\text{Volume de N}_2 \text{ adsorvido pela amostra}}{\text{Volume de N}_2 \text{ adsorvido pela referência}} \quad \text{Equação 5}$$

### 3.3.8 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMULADA

As amostras suportadas foram avaliadas quanto à efetividade da interação entre a fase ativa (heteropoliácidos) e o suporte (zeólita Y). Para isto, realizaram-se ensaios simulando parte das condições reacionais que viriam a ser utilizadas na aplicação planejada, de modo que fosse investigada a existência de lixiviação dos catalisadores nos processos envolvendo um solvente polar e agitação magnética. Para essa finalidade foi usado o método de UV-Vis para detectar a estrutura de Keggin em solução, sendo preparada uma curva analítica de cada heteropoliácido puro.

Os HPAs comerciais foram calcinados em um forno mufla a 200 °C por 4 horas resultando nas suas formas hexahidratadas (mantidos em uma câmara seca). Em seguida, estes padrões foram solubilizados em álcool n-butílico (seco em peneira molecular 3A) e diluídos adequadamente segundo uma série de concentrações, variando na escala de 3,0x10<sup>-6</sup> a 3,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, resultando na construção de curvas analíticas que puderam ser expressas segundo as Equações 6 e 7, referentes ao HPW e ao HSiW, respectivamente:

$$\text{Absorbância} = 4,3288 \times 10^4 [\text{HPW}] + 0,0141 \quad R^2 = 0,9998 \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{Absorbância} = 3,7239 \times 10^4 [\text{HSiW}] + 0,0286 \quad R^2 = 0,9997 \quad \text{Equação 7}$$

Obtidas as curvas analíticas, em seguida deu-se início avaliação de lixiviação. Para isso, cerca de 0,2 g dos catalisadores preparados e calcinados foram colocados em contato com 50 mL do álcool n-butílico dentro de balões de fundo redondo. Nessas condições, as possíveis concentrações máximas de lixiviação estão condizentes com as curvas analíticas preparadas. As soluções foram mantidas sob agitação magnética constante por até 2 h, sendo que os balões

se encontravam selados durante o processo. A cada 10 minutos, a agitação foi interrompida para remover uma alíquota de 0,5 mL usando uma seringa Hamilton de 1,0 mL contendo com um filtro de membrana na ponta (13 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade) para assegurar a completa eliminação de partículas em suspensão. Em seguida, a alíquota retirada foi colocada em uma cubeta de quartzo (1 cm, capacidade de 0,5 mL) e analisada por varredura de espectro de UV-Vis, em um espectrofotômetro *Beckman*, modelo DU650, localizado no Laboratório de Catálise – IQ/UnB. Com o uso dos valores de absorbância verificados no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 263 nm (que corresponde ao máximo da banda de absorção dos ânions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  e  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ), puderam ser obtidas as concentrações, corrigidas para o volume de retirada, de fases ativas que viessem a estar em solução (ou seja que pudessem sofrer lixiviação pelo processo). Esse método de análise é capaz de detectar concentrações em uma faixa de determinação de 3 a 6 ppm, considerando um erro de até 3 vezes a menor leitura de absorbância (A) nas curvas.

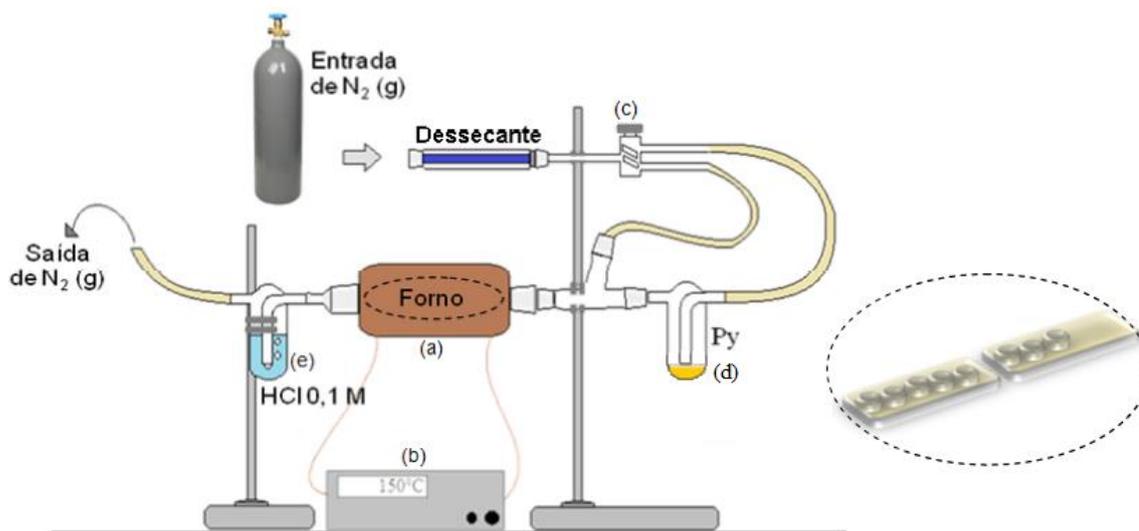
### 3.4 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA

#### 3.4.1 ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

Visando analisar a natureza e ainda a quantidade dos sítios ácidos existentes nos materiais de partida e naqueles que haviam sido impregnados, realizou-se o experimento de adsorção gasosa de piridina utilizando-se um sistema desenvolvido no Laboratório de Catálise (Figura 10).

Inicialmente, dispuseram-se cerca de 20 mg de cada uma das amostras em cadinhos de alumina, que foram enfileirados em cápsulas de porcelana, sendo este arranjo inserido dentro de tubo de vidro, o qual se encontrava envolto por uma manta de condução térmica, cujo aquecimento estava sendo monitorado. Já com o sistema isolado, realizou-se uma etapa de desidratação prévia das amostras por 1 h, sob fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e temperatura de 300 °C. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 150 °C e a torneira de conexão que integrava o sistema ao reservatório de piridina líquida foi aberta de modo que a base fosse carregada pelo fluxo de N<sub>2</sub> para dentro do tubo de vidro, tendo contato com amostras em análise pelo período de 1 h. Decorrido este tempo, a torneira descrita foi fechada e manteve-se o sistema sob fluxo de N<sub>2</sub> puro por mais 1 h, para assegurar que apenas a piridina quimicamente adsorvida estivesse ligada aos sítios ácidos, removendo moléculas fisicamente adsorvidas na superfície

dos materiais. Findado o experimento, as amostras com a base adsorvida foram analisadas por FT-IR e análise térmica (TG/DTG).



**Figura 10.** Representação do sistema simultâneo de adsorção de piridina em que (a) representa o tubo de vidro onde são dispostas as amostras, e que é envolto por uma manta de aquecimento; (b) o sistema controlador de temperatura, que está acoplado a um gerador do tipo Variac; (c) a torneira que direciona a passagem de  $N_2$  diretamente pela amostra ou para o reservatório contendo piridina; (d) o reservatório de piridina líquida; (e) a armadilha de  $HCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O detalhe pontilhado mostra os cadinhos, onde os materiais são inseridos, enfileirados em cápsulas de porcelana para facilitar seu manuseio dentro do tubo de vidro (Adaptado de BORGES, 2014).

No caso do FT-IR foram adquiridos espectros no mesmo equipamento descrito no tópico 3.2.2, sendo que a única modificação de condições se deu no preparo das pastilhas (10% de amostra em  $KBr$ ). Quanto a análise térmica, os experimentos foram realizados em um analisador simultâneo TG-DSC, da *TA Instruments*, modelo SDT 2960, pertencente ao Laboratório de Catálise – IQ/UnB. Utilizou-se cerca de 15 mg de amostra e da referência externa ( $\alpha$ -alumina), pesadas em cadinhos de platina, que foram submetidos a aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até atingir a temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera inerte de  $N_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). Realizou-se então uma análise comparativa das perdas de massas observadas nas amostras adsorvidas com as perdas de massa das amostras originais que não passaram pelo experimento de adsorção gasosa de Py, de modo que através da Equação 8 encontrou-se o número de mmol de Py por grama em cada material:

$$n_{Py}(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{\overbrace{\left(\frac{m_{700}}{m_{total}} - m_{300}\right)}^{\text{Amostra com Py}} - \overbrace{\left(\frac{m_{700}}{m_{total}} - m_{300}\right)}^{\text{Amostra sem Py}}}{\text{massa molar da piridina}} \times 1000$$

**Equação 8**

Onde  $M_{700}$  é a perda de massa observada no intervalo de 300 °C a 700 °C;  $m_{total}$  é a massa total de amostra no início da análise;  $m_{300}$  é a perda de massa ocorrida até 300 °C.

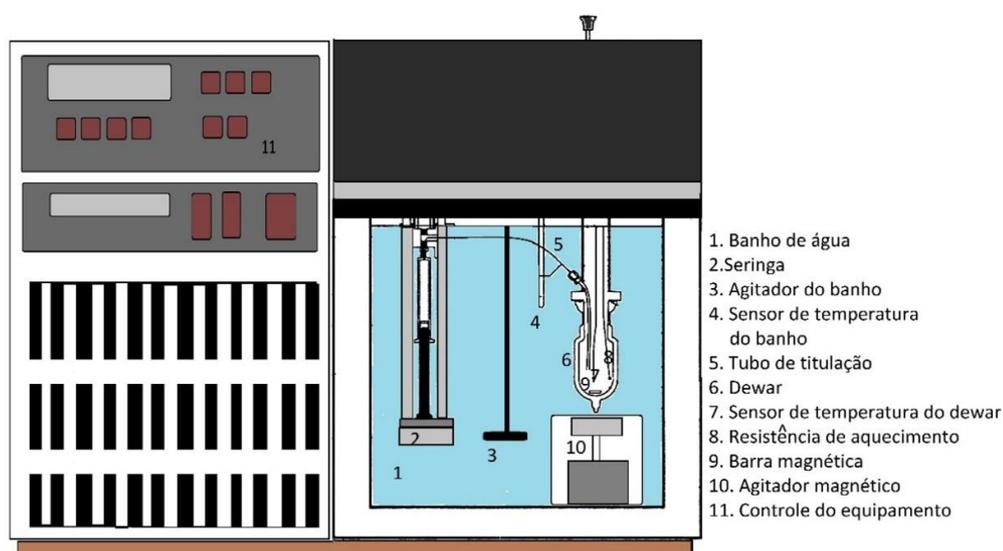
### 3.4.2 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

Em adição à análise de acidez por meio da adsorção gasosa descrita no tópico anterior, foi realizada a microcalorimetria em fase líquida usando como molécula prova a piridina, de modo que pudessem ser sondadas características termodinâmicas relacionadas aos sítios ativos dos materiais de origem e os sintetizados.

Utilizou-se um calorímetro isoperibólico localizado no Laboratório de Catálise – IQ/UnB, fabricado pela *Calorimetry Sciences Corporation* (CSC), Modelo 4300, tal como representado esquematicamente na Figura 11, cujo banho foi mantido estabilizado em 25.0000 °C durante os experimentos. O equipamento está acoplado a um computador e os experimentos são registrados de acordo com o software fornecido pelo fabricante. Cada amostra foi previamente seca sob vácuo por 4 h à 200 °C para a remoção de água. Finalizado o procedimento, cada amostra seca foi pesada (0,50 g) em uma câmara de atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e inserida na célula calorimétrica, sendo adicionado então 25 mL de ciclohexano anidro (recentemente destilado com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Dentro da câmara inerte, uma seringa Hamilton de 5 mL foi preenchida com uma solução padrão de piridina em ciclohexano (0,1002 mol L<sup>-1</sup>). Ambos os componentes (célula e seringa) foram inseridos no calorímetro, o qual contém um anel de borracha de vedação, e o local de conexão foi ainda revestido com uma camada da película flexível @Parafilm para evitar a entrada de água do banho dentro da célula que continha a amostra. Antes de iniciar o experimento, tempo suficiente foi dado para que o sistema entrasse em equilíbrio (1 h). Pequenas adições incrementais entre 0,05 e 0,35 mL da base titulante foram feitas em intervalos de 4 min, tempo suficiente para atingir o equilíbrio, registrando-se então, o aumento de temperatura gerado. A energia equivalente do sistema (em cal °C<sup>-1</sup>) em cada ponto obtido foi medida por uma curva de calibração antes e depois de cada titulação efetuada. O calor da piridina diluída adicionada ao solvente (ciclohexano) foi medido separadamente e considerado negligenciável. Cada titulação foi repetida duas vezes para cada catalisador, de acordo com estudos prévios (FREITAS et al., 2017).

Os dados calorimétricos (calor liberado versus piridina adicionada) foram usados para calcular o número de sítios ( $n_i$ ) ácidos e a entalpia ( $\Delta H_i$ ) liberada na interação da molécula prova (piridina) com os sítios do catalisador. Um modelo com dois sítios ( $n_1$  e  $n_2$ ) foi escolhido para

representar os sítios ácidos dos catalisadores, baseado em sistemas análogos previamente estudados pelo nosso grupo (FREITAS et al., 2018). A curva de calor liberado versus  $p_y$  adicionada foi avaliada em duas porções lineares, as quais foram ajustadas por regressão linear. As entalpias ( $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$ ) foram obtidas das inclinações de cada regressão. O número de sítios ( $n_1$  e  $n_2$ ) foram calculados de faixas de entalpias selecionadas. Duas faixas de entalpias são propostas, dividindo os pontos. A decisão de onde uma curva termina ( $n_1$ ) e a outra se inicia ( $n_2$ ) é feita por regressão linear dos pontos. Ao se adicionar um ponto a uma determinada curva, observou-se se ocorreu um desvio da linearidade ( $R^2$  se afastando de 1), situação em que o referido ponto era considerado pertencer a outra curva (o outro sítio ácido,  $n_2$ ).



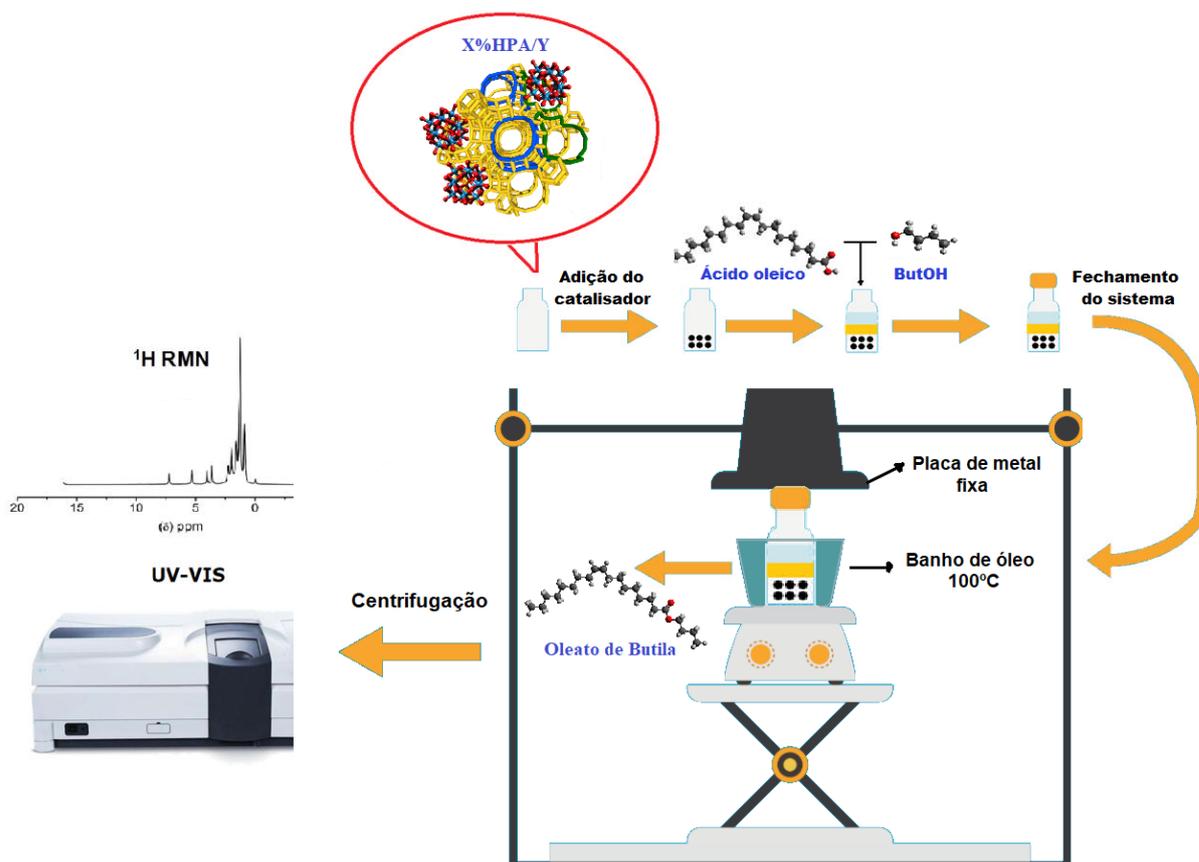
**Figura 11.** Representação do calorímetro utilizado nas titulações e seus componentes (Reprodução de FREITAS, 2017).

### 3.5 APLICAÇÃO CATALÍTICA

A fim de verificar a atividade catalítica dos materiais sintetizados, foram realizados testes empregando a reação modelo de esterificação do ácido oleico com o álcool n-butílico, em triplicata, fazendo uso de um microrreator construído no Laboratório de Catálise (Figura 12). O sistema consiste em frascos de 5 mL dotados de tampa (tipo septo) e mini barras de agitação, que permitem executar até seis reações simultaneamente, sem vazamento ou rompimento, desejando simular as condições de um reator de batelada convencional.

Inicialmente, os catalisadores foram tratados termicamente a 300 °C por 1 h, sendo posteriormente direcionados à uma câmara de atmosfera de  $N_2$ , onde foram inseridos nos frascos reacionais na quantidade de 0,2 g. Os reagentes (ácido oleico e álcool n-butílico) foram

então adicionados em cada microrreator na proporção molar ácido:álcool 1:2, tendo por base estudos prévios de condições experimentais adequadas (DE MATTOS et al., 2017; FREITAS et al., 2018). O sistema foi selado pela tampa e a mistura submergida em banho de óleo de silicone a 100 °C, mantendo-se agitação magnética (400 rpm) por 1 h. Finalizada a reação, para separar a fase líquida contendo o produto, da fase contendo o catalisador foi utilizada uma centrífuga (3500 rpm). Sob a fração líquida adicionou-se um pouco de sulfato de magnésio anidro para retirar o excesso de água. A identificação e quantificação do éster gerado foi feita com base na metodologia descrita por Di Pietro, Mannu e Mele (2020), fazendo uso dos resultados de análises de RNM de  $^1\text{H}$ , que foram obtidas no mesmo equipamento descrito no tópico 3.2.4, sendo a diferença que neste caso utilizou-se uma sonda BBFO de 5 mm, já que se tratavam de análises líquidas, cujas especificações experimentais foram: solubilização da amostra em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7,3$  ppm) dosado com a referência interna de tetrametilsilano (TMS); velocidade de 12 kHz; intervalo entre os pulsos de 1 s; mínimo de 20 aquisições.



**Figura 12.** Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação.

Além do RMN de  $^1\text{H}$ , visando confirmar os resultados observados na avaliação de estabilidade por experimentos de lixiviação simulada (tópico 3.2.8), realizou-se a análise quantitativa de absorção no UV-Vis com a alíquota real do produto, de modo a verificar se existia a presença de HPA lixiviado. Já na fração sólida (catalisador recuperado), foi feita análise de FT-IR, de maneira semelhante à descrita no tópico 3.2.2.

A última etapa realizada em termo de verificação de atividade, se deu na tentativa de viabilizar a utilização dos catalisadores em mais de um ciclo reacional. Para isto, a fração sólida separada na primeira execução da esterificação, foi novamente submetida as condições experimentais descritas de ativação e utilização, sendo ao final avaliada a capacidade de regeneração. Para isso, realizou-se análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), fazendo uso do equipamento da *PerkinElmer*, série II, modelo 2400, localizado no Laboratório de Catálise – IQ/UnB, cujo padrão utilizado foi a acetanilida, de modo a verificar a presença de carbono depositado nos catalisadores após processo regenerativo.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E MORFOLÓGICAS

##### 4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX/EDX)

A análise elementar via FRX/EDX apontou que foram preparados materiais nos teores de 3, 6 e 12% m/m dos ácidos 12-tungstosfórico (HPW) e 12-tungstosilícico (HSiW) suportados na zeólita Y, estando tais valores reais razoavelmente próximos às proporções desejadas inicialmente de 2,5; 5 e 10% (m/m). A variação observada pode ser atribuída a aspectos intrínsecos da metodologia incipiente, tais como a variação no grau de hidratação dos reagentes precursores, efeitos do solvente de impregnação, aparatos de síntese empregados para o procedimento de aspersão e evaporação, além de variações nas pesagens efetuadas em função da alta adsorção de água dos precursores (GRINENVAL et al., 2010).

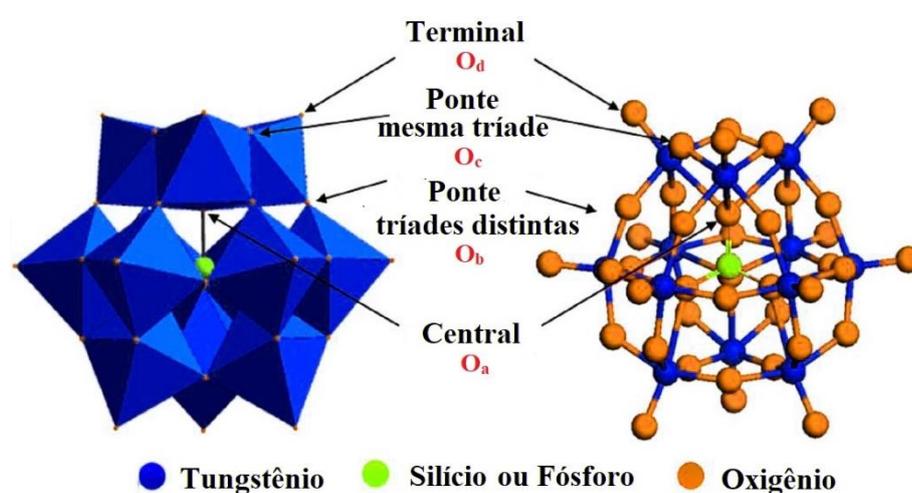
Ainda em relação à quantificação por análise elementar, é interessante destacar a justificativa para escolha dos baixos teores adotados neste estudo < 20% (m/m) de fase ativa no suporte. Sabe-se da literatura da área que, cada vez mais deve-se corresponder, sempre que possível ao apelo da vertente ambiental de redução na quantidade de reagentes utilizados, de maneira a contribuir para processos químicos mais verdes. Além disto, do ponto de vista de desempenho catalítico, menores proporções mássicas podem gerar materiais com melhores propriedades físicas, reduzindo a perda de fase ativa, aglomeração e conseqüente sinterização dos catalisadores (ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001; MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

##### 4.1.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma importante aliada na caracterização de materiais que possuam como fase ativa espécies de Keggin, dado que estas apresentam na região de 1100 a 500  $\text{cm}^{-1}$  um conjunto de absorções características referentes as vibrações dos diferentes tipos de ligações com átomos de oxigênio presentes em sua estrutura, i.e., bandas de impressão digital (Figura 13).

Para o HPW, as bandas verificadas no FT-IR correspondem aos estiramentos assimétricos em: 1080  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{P}-\text{O}_{\text{central}}$ ), 980  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$ ), 890  $\text{cm}^{-1}$

(W–O<sub>ponte mesma tríade</sub>–W) e 800 cm<sup>-1</sup> (W–O<sub>ponte tríades distintas</sub>–W). Em adição, observa-se a banda de absorção em 525 cm<sup>-1</sup>, relacionada com as deformações angulares O-P-O do ânion de Keggin. No HSiW, as mesmas bandas de estiramentos assimétricos são observadas, no entanto, partes delas aparecem deslocadas para menores valores de número de onda (W–O<sub>ponte mesma tríade</sub>–W em 885 cm<sup>-1</sup> e W–O<sub>ponte tríades distintas</sub>–W em 795 cm<sup>-1</sup>), dada a diferença existente no comprimento de ligação do heteroátomo constituinte, sendo Si-O (1,53 Å) e P-O (1,64 Å), para simetrias tetraédricas. Além disso, observa-se a banda de estiramento assimétrico em 920 cm<sup>-1</sup> (Si–O<sub>central</sub>) (CALIMAN et al., 2010; CHEN et al., 2006; POPE, 1983).

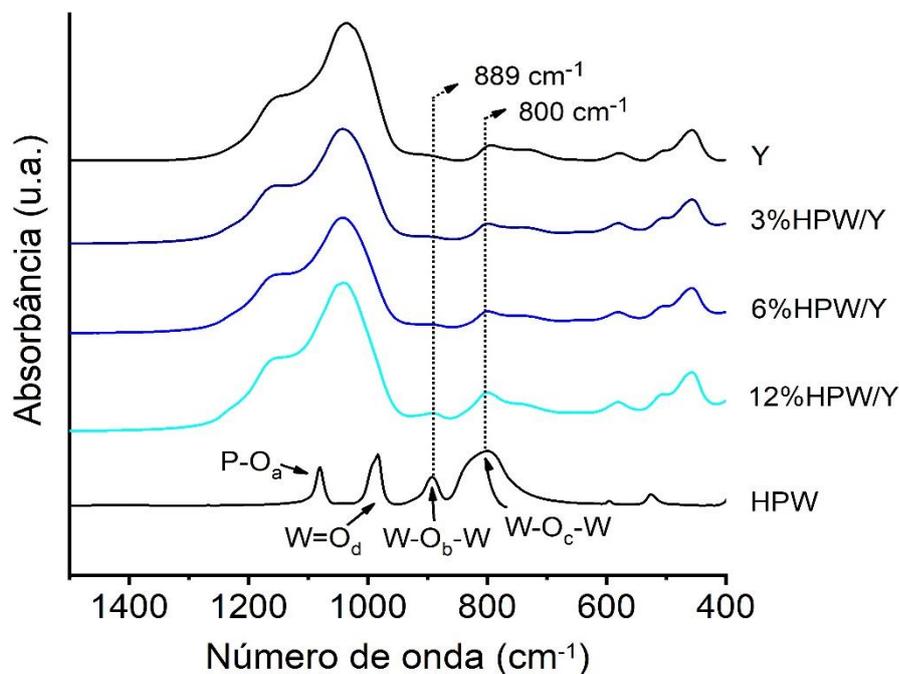


**Figura 13.** Representação da estrutura primária de Keggin e dos quatro tipos de átomos de oxigênio da estrutura (Adaptado de JIANG, 2014).

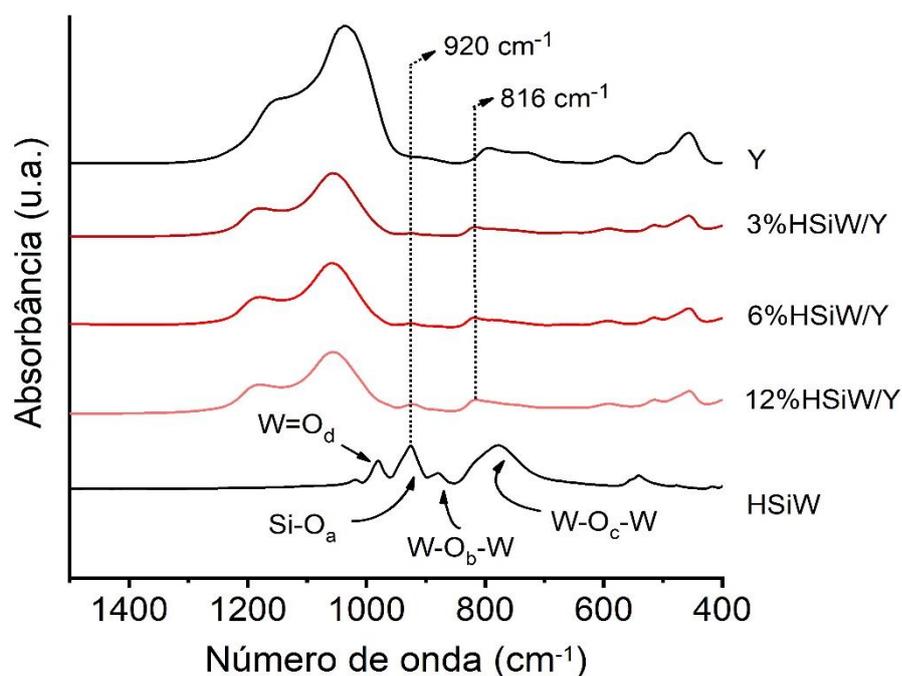
Os espectros de FT-IR das amostras suportadas (Figuras 14 e 15), evidenciaram a presença discreta da banda W–O<sub>ponte mesma tríade</sub>–W em 889 cm<sup>-1</sup> para o HPW e Si–O<sub>central</sub> em 920 cm<sup>-1</sup> para o HSiW, sugerindo a presença do ânion de Keggin suportado na zeólita. As demais bandas dos heteropoliácidos não foram completamente evidenciadas nos espectros, sobretudo devido as proporções adotadas serem muito baixas para visualização de suas estruturas pela técnica de FT-IR (CLEMENTE et al., 2019). Alinhado a isto, tem-se ainda o fato de que as bandas da fase ativa acabam por ser sobrepostas as relacionadas à estrutura da zeólita Y, que são muito intensas: 1030 cm<sup>-1</sup> e em 794 cm<sup>-1</sup> (vibrações internas dos tetraedros, TO<sub>4</sub>), 1147 cm<sup>-1</sup> (vibrações relacionadas a ligações entre tetraedros), 582 cm<sup>-1</sup> (vibração de anéis duplos C6) e 457 cm<sup>-1</sup> (vibração da ligação T–O) (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000).

Observou-se ainda pelos espectros obtidos que, no caso dessas bandas da zeólita, ocorre uma aparente diminuição de intensidade com aumento da quantidade de heteropoliácidos

suportados, sugerindo que, apesar da manutenção do perfil espectral, pode ter havido modificação estrutural nos materiais. Além disso, inferiu-se que existe algum grau de interação dos heteropoliácidos com a zeólita, já que ocorreu um deslocamento das bandas de ambos heteropoliácidos, mais evidentemente no HSiW, para números de onda ligeiramente mais altos.



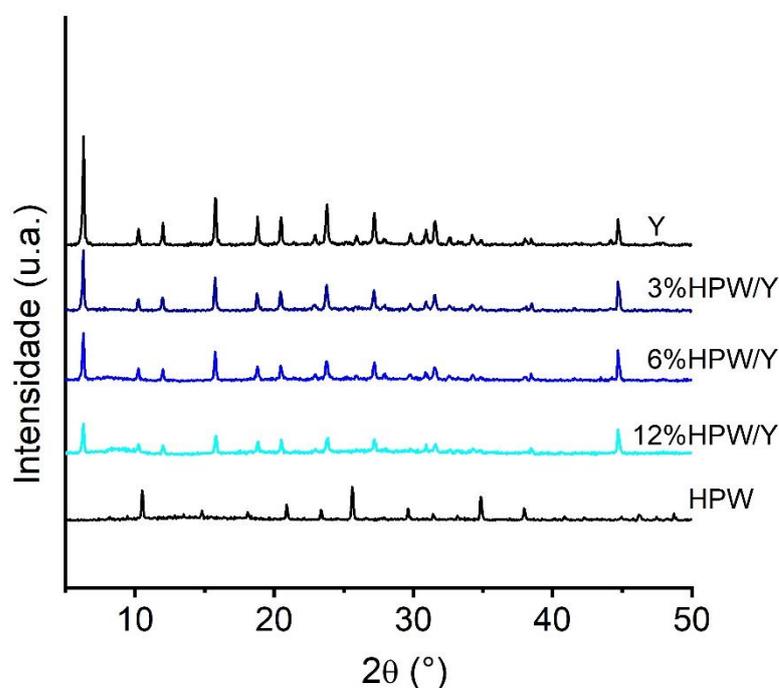
**Figura 14.** Espectros FT-IR dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.



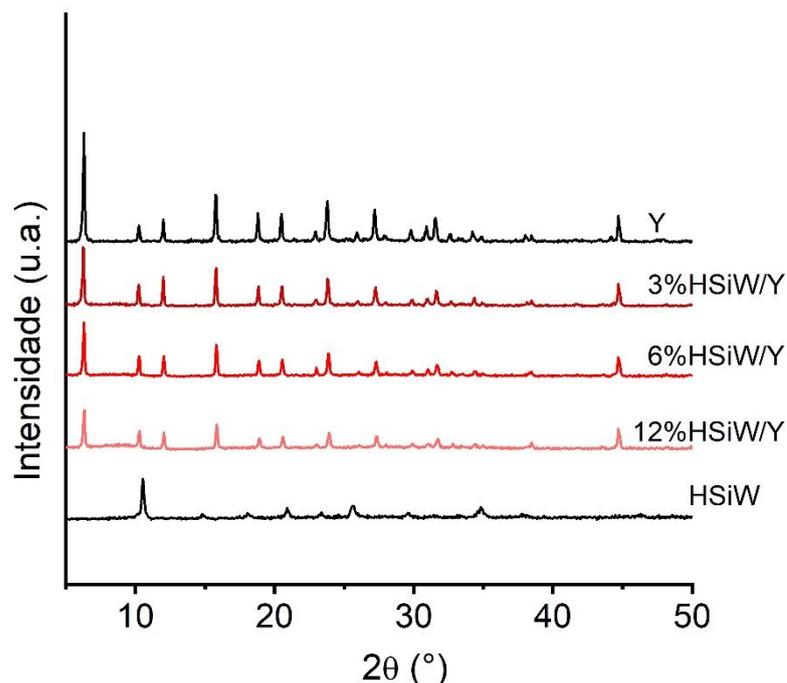
**Figura 15.** Espectros FT-IR dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.

### 4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os heteropoliácidos de Keggin, na sua forma hexahidratada, apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc), a qual pode ser verificada experimentalmente pela técnica de difração de raios X, apresentando como principais planos de reflexão hkl, o (100) em  $2\theta = 10,5^\circ$ , (110) em  $2\theta = 25,5^\circ$  e (130) em  $2\theta = 35^\circ$  (CALIMAN et al., 2010). De acordo com os resultados de DRX dos materiais (Figuras 16 e 17), não foi detectado nenhum pico relativo as fases ativas utilizadas (HPW e HSiW), o que leva a inferência de uma possível alta dispersão na superfície da matriz sólida (zeólita Y). Essa evidência dá embasamento a um dos objetivos deste estudo, ao revelar que baixos percentuais mássicos originaram materiais com melhor distribuição de pequenas espécies (possivelmente nanocristais de HPA) capazes de atuar como centros catalíticos para reações. Ainda pela análise dos difratogramas, foi observada uma diminuição na intensidade das reflexões para a zeólita Y (suporte) com o aumento da quantidade inserida de fase ativa, fato que pode estar relacionada à modificação estrutural dada no processo de impregnação ácida e consequente alteração na rede da zeólita de partida (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014), discussão esta que será posteriormente abordada quando forem tratadas as verificações de cristalinidade dos materiais.



**Figura 16.** Difratogramas dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.

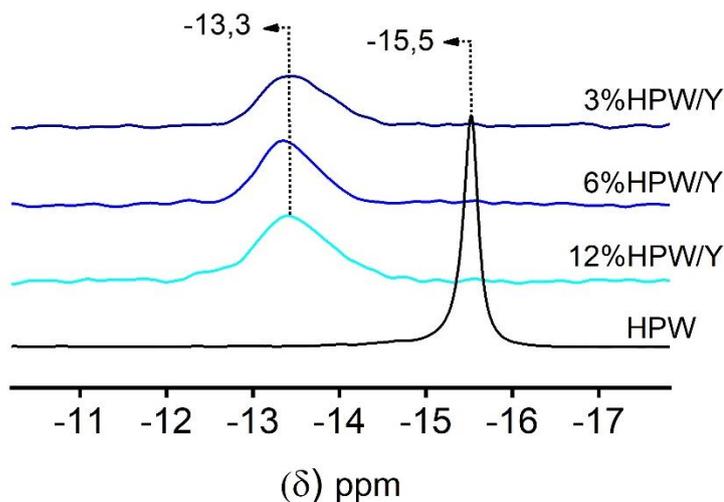


**Figura 17.** Difratomogramas dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.

#### 4.1.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (MAS-RMN)

Uma maneira mais efetiva e complementar à caracterização efetuada por FT-IR, para se verificar a presença das espécies ativas de Keggin suportadas em uma determinada matriz sólida, consiste na ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) que, além de auxiliar neste aspecto, também é capaz de fornecer informações sobre possíveis modificações estruturais que possam ter sido geradas no suporte (WU et al., 1996).

Resultados obtidos pela análise do ambiente químico de  $^{31}\text{P}$  (Figura 18) confirmaram a presença e manutenção de espécies ativas de HPW suportado, indicando ainda uma forte interação do ânion de Keggin com a zeólita Y, devido ao deslocamento do sinal padrão do heteropoliácido para valores mais positivos (de -15,5 para aproximadamente -13,3 ppm). Esta alteração para regiões de campo mais baixo, também descrita na literatura, é indicada como sendo diretamente relacionada a um aumento da força de interação de heteropoliácidos em suportes contendo alumínio (CALIMAN et al., 2005; DE MATTOS et al., 2017; FREITAS et al., 2018). Tal resultado é portanto bastante relevante, já que reflete nas propriedades ácidas dos materiais impregnados (CHAFRAN et al., 2019).

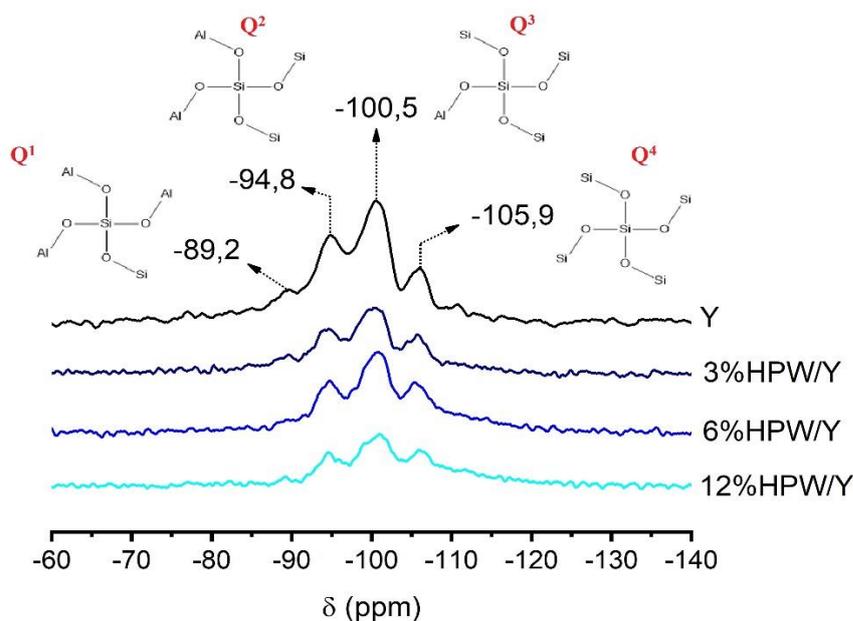


**Figura 18.** Espectros de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  dos materiais sintetizados por impregnação incipiente e do HPW puro.

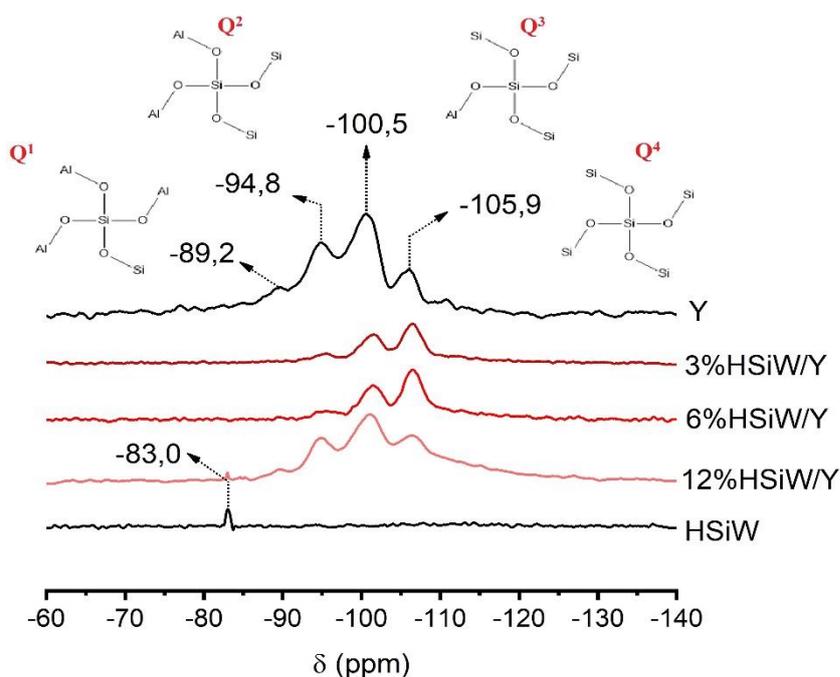
No caso dos ambientes químicos relacionados aos átomos de Si, estes foram sondados com a análise de MAS-RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$ , tendo como resultado os espectros apresentados nas Figuras 19 e 20. Trabalhou-se com a tentativa de obter o sinal da estrutura de Keggin do HSiW (-83,0 ppm) nas amostras que continham este heteropoliácidos como fase ativa, porém, conforme percebe-se dos espectros obtidos, apenas na amostra de 12%HSiW/Y foi possível observar este sinal, sobretudo devido ao fato de que o sinal desse ambiente químico não é muito intenso, e as concentrações presentes nas amostras também são muito baixas (ZHANG; YANG, 2008), de modo que são necessários longos períodos de aquisição, que acaba sendo limitado do ponto de vista experimental.

Além da verificação nas amostras de HSiW, utilizou-se a técnica para avaliar os tipos de ambientes característicos de silício presentes na zeólita. A zeólita Y pura apresenta 4 distintos ambientes químicos de silício,  $\text{Q}^4$  (-105,0 ppm),  $\text{Q}^3$  (-100,0 ppm),  $\text{Q}^2$  (-94,0 ppm) e  $\text{Q}^1$  (-90,0 ppm) (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000; PAMIN et al., 2000). Tanto nas amostras contendo HPW quanto HSiW estes sinais foram verificados com uma pequena variação no valor de deslocamento químico em relação a amostra pura tomada como referência, porém sem comprometer a análise e abordagens tomadas, uma vez que se trata de uma análise em estado sólido, e estas pequenas variações não são significativas (MACKENZIE; SMITH, 2002). Já em relação a intensidade de sinais, percebeu-se que após a impregnação dos heteropoliácidos, houve uma redução aparente, sugerindo ter havido algum grau de modificação na rede do suporte cristalino. Para confirmar esta possibilidade, os resultados obtidos das amostras foram submetidos a tratamento estatístico de deconvolução, de modo que a

contribuição de cada ambiente químico para soma de intensidades totais pudesse ser obtida. As curvas resultantes desse procedimento são apresentadas no Apêndice (Figuras A1-A7), e através do uso da Equação 2 (descrita na seção de metodologia experimental), pôde-se obter a razão silício/alumínio de rede dos materiais (Tabela 2, coluna 2).



**Figura 19.** Espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos materiais contendo HPW e da zeólita pura.



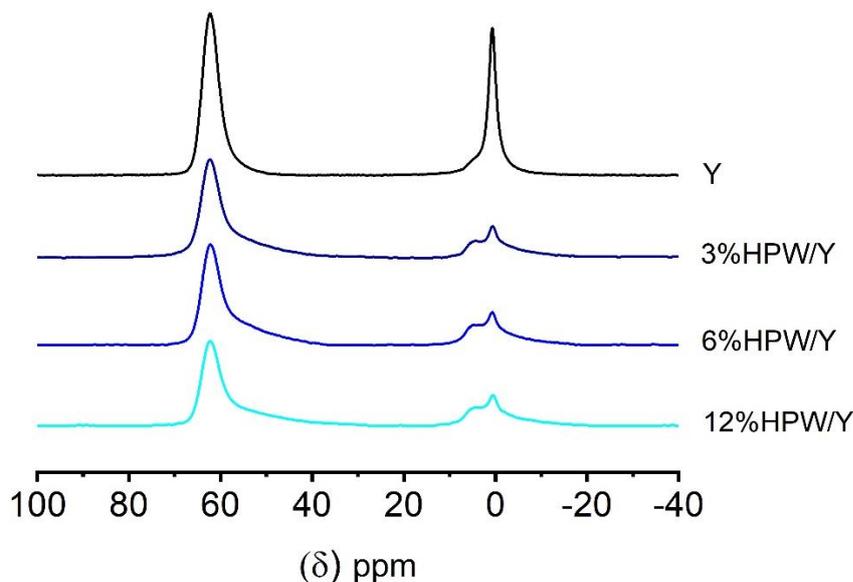
**Figura 20.** Espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos materiais contendo HSiW e da zeólita pura.

**Tabela 2.** Razão Si/Al de rede e percentual de alumínio na forma tetraédrica da zeólita de partida e dos materiais sintetizados.

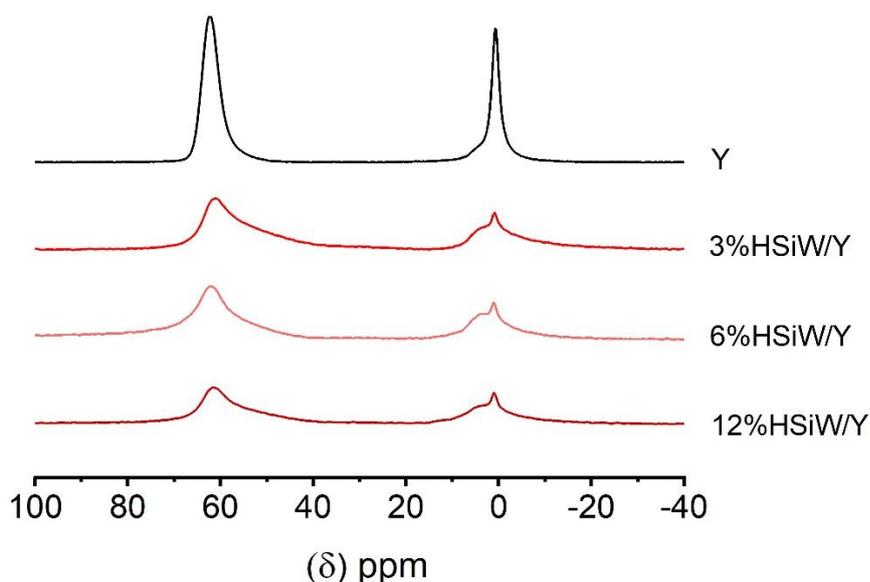
<b>Amostra</b>	<b>Razão Si/Al (rede)</b>	<b>Alumínio (TO<sub>4</sub>) (%)</b>
Y	2,5	60
3%HPW/Y	2,8	56
6%HPW/Y	2,8	54
12%HPW/Y	3,0	47
3%HSiW/Y	2,5	59
6%HSiW/Y	2,7	57
12%HSiW/Y	2,8	55

Conforme observa-se, no geral, o aumento do teor de HPW ou HSiW na zeólita incide em uma razão Si/Al de rede maior, ou seja, o processo de impregnação incipiente para geração dos materiais catalíticos promove modificações estruturais perceptíveis à técnica de ressonância em estado sólido.

De maneira a explicar a origem e consequência destas modificações, realizaram-se análises de MAS-RMN do núcleo de <sup>27</sup>Al. Na zeólita sob a forma amoniacal, os átomos de alumínio se encontram ligados em pontes Al-O-Si e pertencem à rede cristalina, segundo uma coordenação tetraédrica – Al(TO<sub>4</sub>), cujo deslocamento químico padrão ocorre em torno de 60 ppm. Uma vez submetida a condições de calcinação e impregnação ácida, parte dessas ligações podem ser desfeitas, resultando na formação de diferentes espécies de Al octaédrico – Al(O<sub>h</sub>) ≈ 0 ppm fora da rede (EFAL) (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Os resultados da análise de <sup>27</sup>Al em estado sólido indicaram a existência desses dois tipos de ambientes químicos nas amostras (Figuras 21 e 22).



**Figura 21.** Espectros de MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos materiais contendo HPW e da zeólita pura.



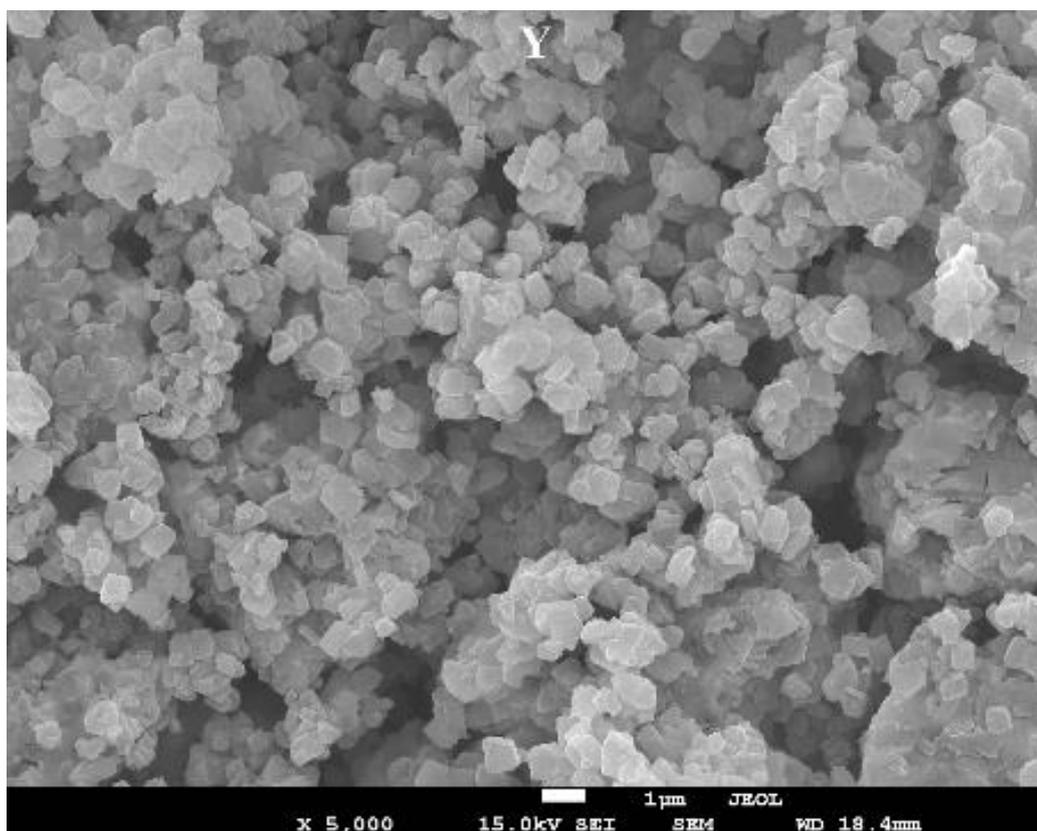
**Figura 22.** Espectros de MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos materiais contendo HSiW e da zeólita pura.

O aumento da quantidade de heteropoliácido carregado ocasionou um decréscimo aparente nos sinais de ambos os ambientes, e fazendo uso da Equação 1 (descrita na seção experimental) pôde-se determinar a contribuição de cada ambiente químico, sendo na Tabela 2, coluna 3, apresentada a fração percentual relativa ao ambiente tetraédrico. Ao passo que a contribuição tetraédrica é reduzida, os ambientes octaédricos são elevados, e estes ambientes hexacoordenados, por sua vez, podem, conforme descrito por Freitas et al. (2017) e Valadares et al. (2020), ser responsáveis pelo aumento da atividade de materiais de fase ativas suportadas, dado que sua presença contribui na capacidade de estabilidade do catalisador heterogêneo e

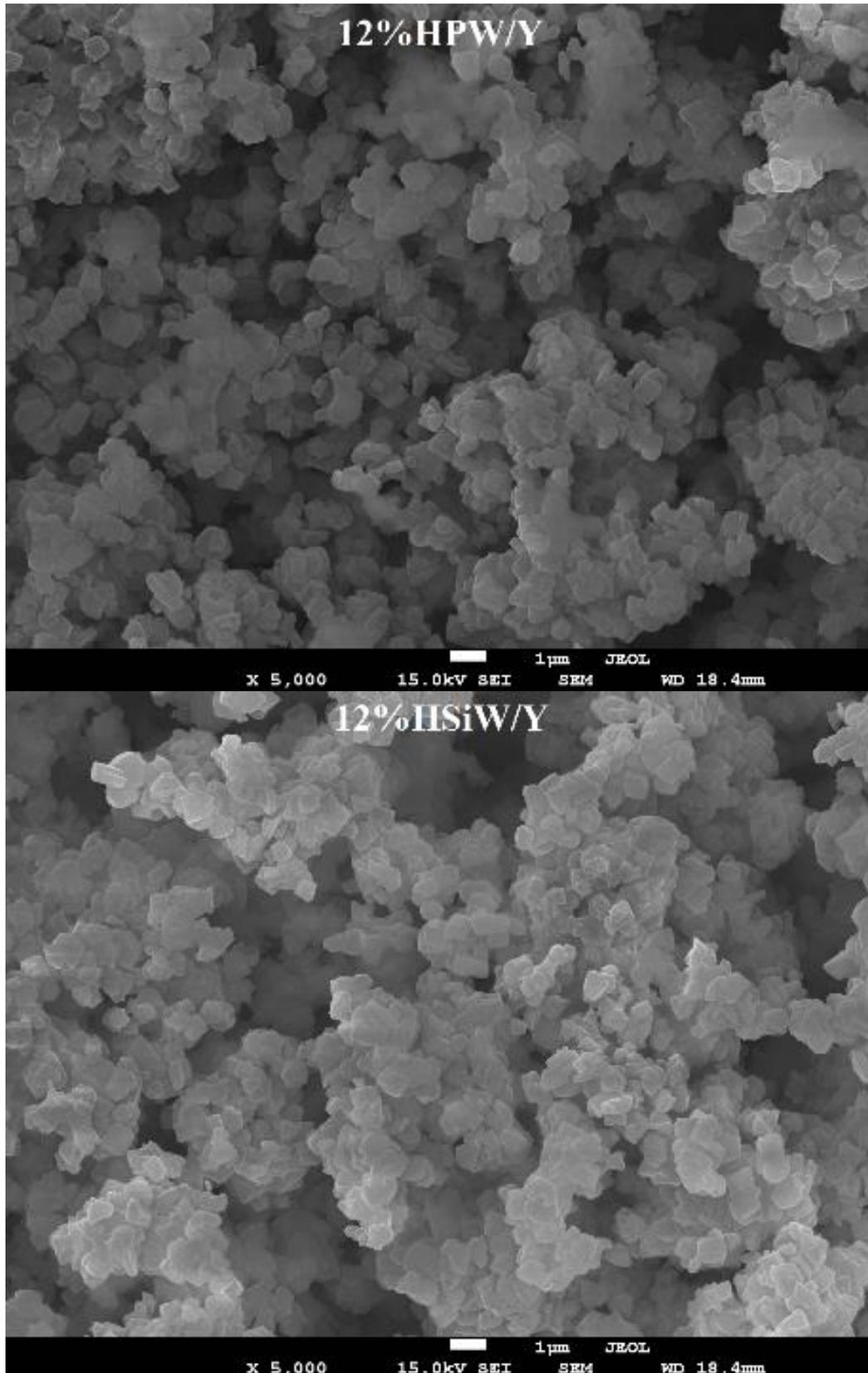
também na atuação dos sítios ácidos. Esta redução percentual no ambiente tetraédrico também é a responsável pelo aumento na razão Si/Al da rede.

#### 4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Micrografias eletrônicas obtidas em modo varredura (Figuras 23 e 24), permitiram caracterizar parte das amostras com relação a sua morfologia, uma importante propriedade para catálise heterogênea. Foi observado que a zeólita de partida apresentava agregados de pequenos cristalitos de forma irregular, tal como o que está descrito na literatura (ABDULRIDHA et al., 2020). Este mesmo padrão de organização foi mantido nos materiais contendo maior teor de heteropoliácidos, indicando que apesar das pequenas modificações estruturais decorrentes do processo de preparo, ocorreu a manutenção de forma e tamanho, podendo isso estar relacionado a uma boa dispersão das fases ativas tal como discutido anteriormente com base nas análises de DRX, onde não foram verificados picos relativos a aglomerados de unidades de Keggin.



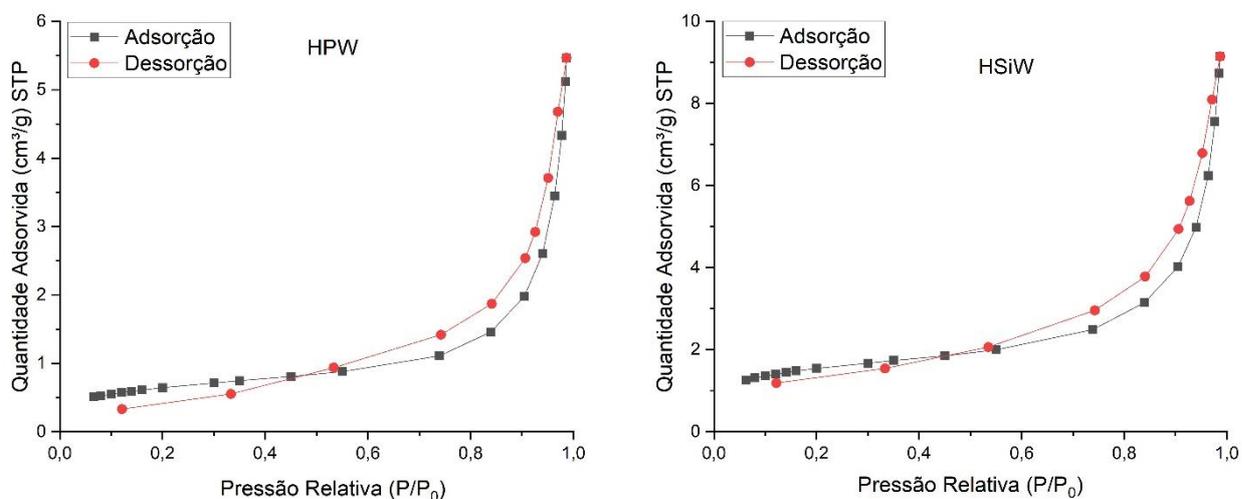
**Figura 23.** Micrografia obtidas por varredura eletrônica da zeólita Y de partida.



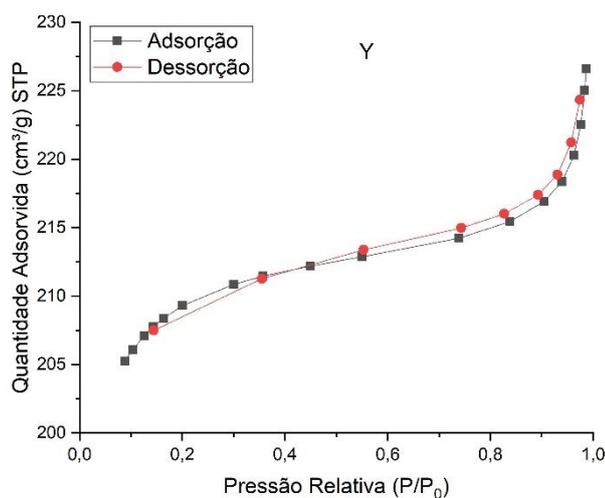
**Figura 24.** Micrografias obtidas por varredura eletrônica dos materiais de 12%HPW/Y e 12%HSiW/Y.

#### 4.1.6 ANÁLISE TEXTURAL

As propriedades texturais foram obtidas tanto para os materiais de partida quanto para os suportados, fazendo-se uso das isotermas de adsorção/dessorção resultantes do ensaio de fisisorção com  $N_2$  à baixa temperatura. No caso dos materiais de partida da impregnação, observou-se que ambos os heteropoliácidos (HPW e HSiW) apresentaram o comportamento característico do tipo II-b (Figura 25), segundo classificação oficial atualizada da IUPAC, no que tange aos sistemas porosos e suas isotermas (THOMMES et al., 2015). Esse padrão estabelecido refere-se a processos de adsorção que ocorrem em materiais tipicamente macroporosos ou não porosos, ou seja cuja porosidade total é pequena, ocorrendo num primeiro momento a fisisorção para formação de uma monocamada incompleta ( $P/P_0$  baixa), seguida de uma adsorção progressiva irreversível em múltiplas camadas que se sobrepõem sobre a superfície à medida que a razão entre  $P/P_0$  se aproxima da unidade (WEBB; ORR, 1997). Já para o suporte, a zeólita Y, o comportamento observado foi uma associação entre os característicos do tipo I-b e IV-a (Figura 26), o que na literatura é apresentado como uma particularidade de sistemas micro-mesoestruturados (LOWELL; SHIELDS, 1991; THOMMES et al., 2015). O padrão do tipo I-b, é próprio de sólidos supermicroporosos, onde ocorre a rápida saturação dos poros ( $P/P_0$  baixa), gerando uma monocamada completa. Enquanto o padrão do tipo IV-a representa a adsorção em multicamadas em materiais mesoporosos, ocorrendo a saturação com o aumento da pressão, correspondendo à condensação completa nos capilares (THOMMES et al., 2015; WEBB; ORR, 1997).



**Figura 25.** Isotermas experimentais de adsorção/dessorção dos heteropoliácidos HPW e HSiW.

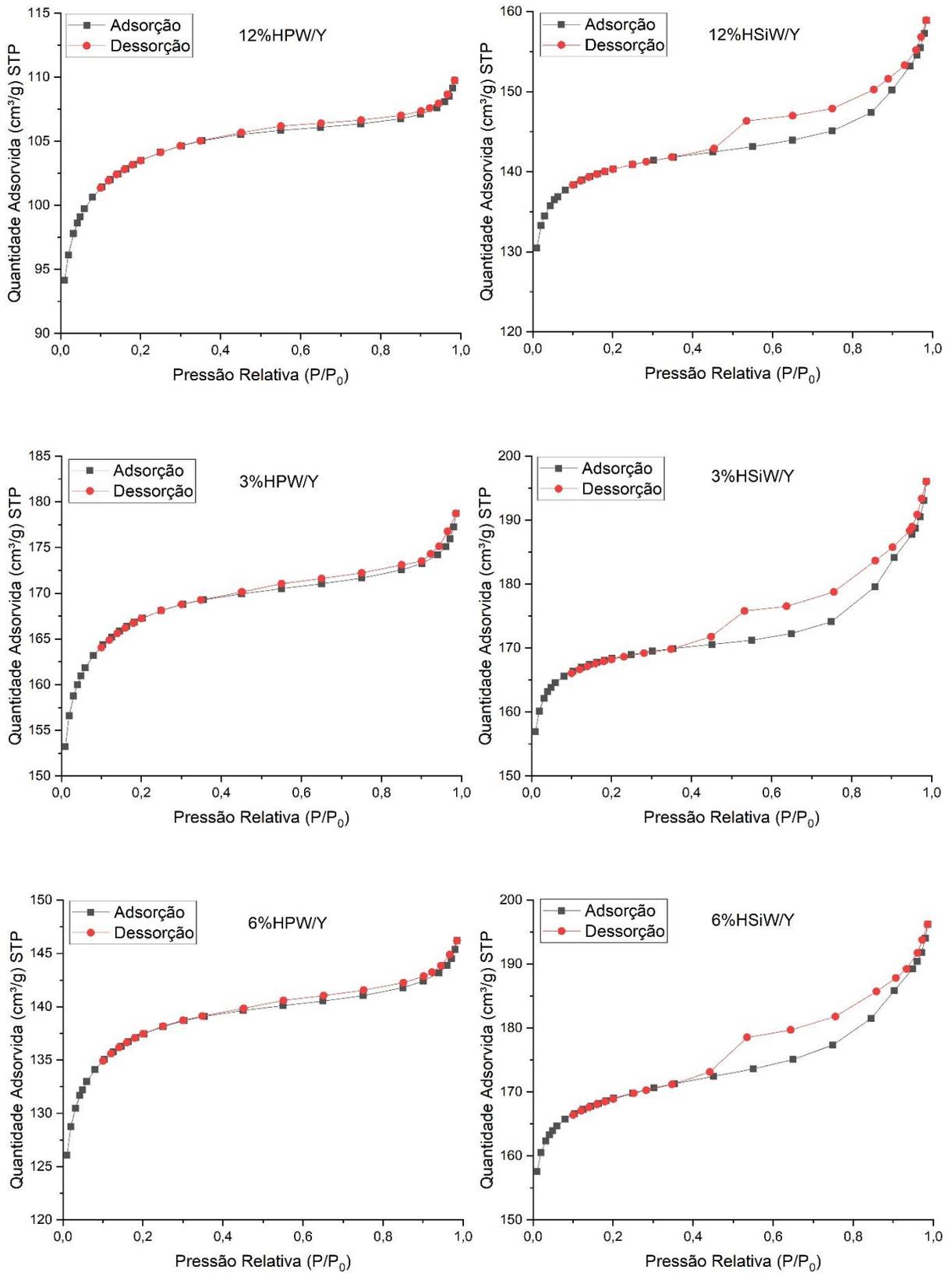


**Figura 26.** Isoterma experimental de adsorção/dessorção da zeólita Y de partida.

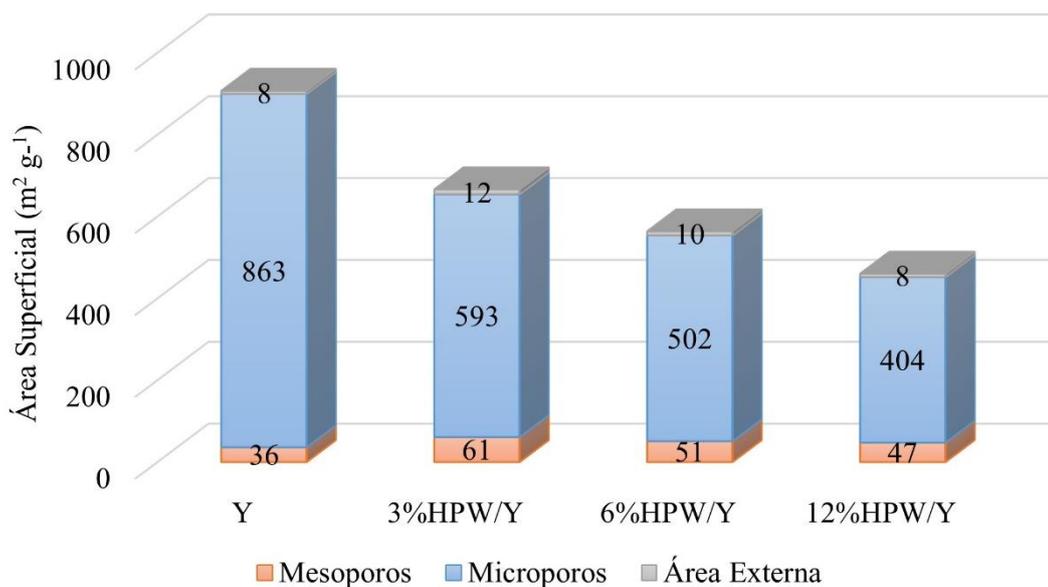
No caso dos materiais sintetizados (Figura 27), o mesmo comportamento da zeólita Y em termos de isoterma foi observado, havendo mudanças apenas em termos do fenômeno de histerese (quando a curva experimental de dessorção não coincide com o processo de adsorção) que se mostrou mais pronunciado, provavelmente devido as modificações geradas nos perfis de distribuição das áreas, os quais serão discutidos à frente. Os sistemas de maneira geral apresentaram histerese do tipo H4, própria de materiais constituídos por aglomerados de partículas, que dão origem aos poros de distribuição regular (THOMMES et al., 2015), descrição compatível com o perfil morfológico observado nas micrografias discutidas anteriormente.

Com base nas isotermas experimentais, outras informações importantes do ponto de vista de geração de materiais para aplicação em catalise heterogênea puderam ser exploradas, tais como a área superficial específica e sua distribuição entre os diferentes tipos de poros presentes nas estruturas, as quais são esquematicamente apresentadas nas Figuras 28 e 29.

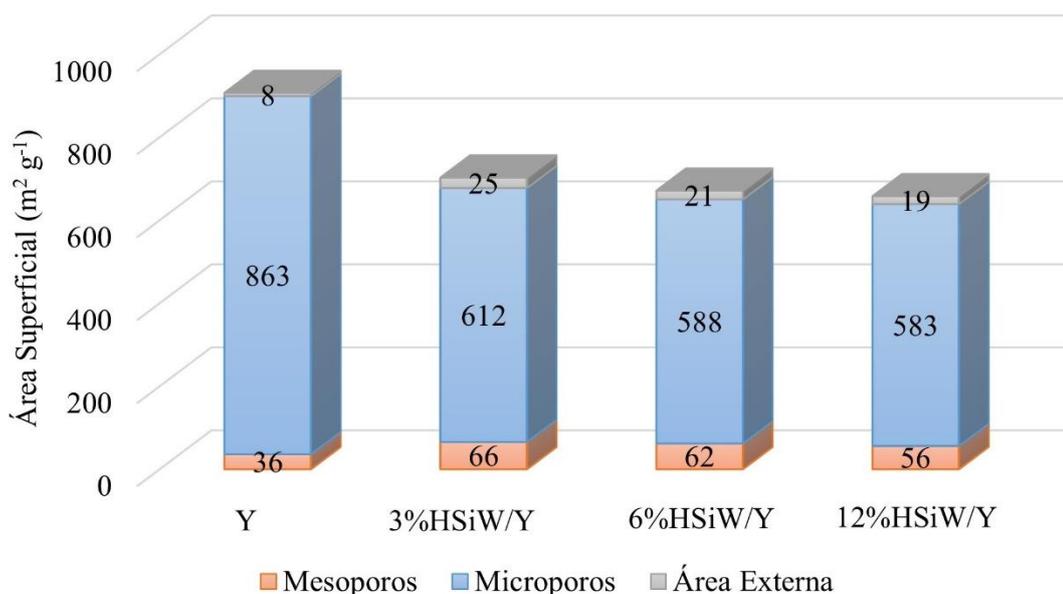
Notou-se que de maneira geral a área superficial específica e microporosa diminuem após a impregnação dos heteropoliácidos, possivelmente por ter havido alguma obstrução na entrada dos poros pela existência de espécies de alumínio hexacoordenado fora de rede geradas do processo de impregnação (verificadas no MAS-RMN de <sup>27</sup>Al) e também pela própria presença das espécies ativas de Keggin suportadas na superfície. Observou-se ainda da análise global que tanto a área mesoporosa quanto a externa aumentaram com a impregnação dos heteropoliácidos (dada a contribuição direta da macroporosidade dos HPA), informação importante já que reflete aspectos de acessibilidade e difusão dentro dos poros, auxiliando na escolha e determinação de materiais promissores para serem utilizados futuramente.



**Figura 27.** Isothermas experimentais de adsorção/dessorção dos materiais sintetizados.



**Figura 28.** Distribuição de áreas superficiais específicas da zeólita Y de partida e dos materiais contendo HPW.



**Figura 29.** Distribuição de áreas superficiais específicas da zeólita Y de partida e dos materiais contendo HSiW.

#### 4.1.7 VERIFICAÇÕES DE CRISTALINIDADE

Os teores de cristalinidade dos materiais foram obtidos pelo uso das Equações 3 e 4 descritas no experimental, e os respectivos resultados dessas operações são apresentados na Tabela 3. No geral, o método de obtenção da cristalinidade por DRX está associado ao domínio cristalino dos sistemas como um todo (FREITAS et al., 2017), enquanto aquela obtida pela

análise textural via fissosorção de N<sub>2</sub> é relacionada a microporosidade relativa nas estruturas porosas (CLEMENTE et al., 2019). Constatou-se que, independentemente do método escolhido para o cálculo, houve a diminuição na cristalinidade dos materiais à medida em que se aumentou o teor de heteropoliácido suportado, sendo que nas amostras contendo o HPW como a fase ativa esta redução ocorreu em maior intensidade, provavelmente devido a sua maior acidez ter desaluminizado a zeólita Y em maior grau.

**Tabela 3.** Valores de cristalinidade relativa obtida da zeólita de partida e dos materiais sintetizados.

<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade DRX (%)</b>	<b>Cristalinidade Análise Textural (%)</b>
Y	100	100
3%HPW/Y	69	81
6%HPW/Y	64	69
12%HPW/Y	59	55
3%HSiW/Y	98	93
6%HSiW/Y	87	91
12%HSiW/Y	71	84

Silaghi, Chizallet e Raybaud (2014) relataram que, ao serem submetidas a condições ácidas e de tratamento hidrotérmico, as zeólitas estão propensas a modificações em seu ordenamento interno, o que de fato foi verificado no presente estudo pelas demais técnicas de caracterização já discutidas, sobretudo as análises de ressonância magnética multinuclear em estado sólido, que indicaram a alteração na rede zeolítica de partida. Apesar das modificações geradas no suporte escolhido, a impregnação e seu modo de execução em meio ácido são importantes fatores para manutenção e adequada deposição da estrutura de Keggin levando assim, a materiais de maior estabilidade e acidez.

#### 4.1.8 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMULADA

A interação entre o suporte e as fases ativas de Keggin, sugerida pelo conjunto de análises previamente discutidas, pôde ser confirmada com a realização dos ensaios de estabilidade dos materiais frente a processos de lixiviação simulando parte das condições reacionais, uma vez que não é utilizada temperatura, conforme descrição presente no item 3.3.8. Os resultados indicaram que as amostras não exibiram qualquer grau de lixiviação detectável, ou seja, não foram observadas perdas das espécies de Keggin frente ao uso do solvente polar (álcool n-butílico), mesmo quando o tempo total em teste foi de 2 horas. Isto denota a zeólita Y do tipo faujasita como sendo um bom suporte para estas fases ativas, dada sua capacidade em se ligar fortemente aos heteropoliácidos, tornando os materiais mais estáveis e resistentes a lixiviação.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDA

#### 4.2.1 ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

Parâmetros relacionados com a quantificação e qualificação da acidez nos materiais preparados foram obtidos para melhor planejamento de sua aplicabilidade catalítica. Ao adsorver piridina em fase gasosa nos catalisadores e realizar a posterior dessorção com detecção *in situ* por TG/DTG observou-se num primeiro momento que em relação ao número total de sítios ácidos acessados pela molécula prova, as amostras suportadas apresentaram menor quantidade destes frente à zeólita Y e os heteropoliácidos de partida (Tabela 4, coluna 2). A explicação para esse fato pode ser encontrada ao relacionar o observado com a variação da área específica dos materiais e o processo de impregnação. Com o decréscimo da área específica, a acessibilidade da piridina aos sítios ácidos pode estar sendo dificultada e até bloqueada parcialmente, tanto pela existência de espécies de alumínio fora de rede, quanto pela presença das fases ativas impregnadas. Uma maneira mais efetiva que pode então ser adotada para melhor representar a acidez relativa dos materiais, em função destas variações nas áreas, consiste em realizar a normalização proposta na literatura por Zhuravlev (2000), a qual após ser aplicada gera o parâmetro conhecido como densidade de sítios acessíveis, revelando que a impregnação adotada neste estudo gerou materiais com maior densidade de sítios (Tabela 4, coluna 3).

**Tabela 4.** Número total e densidade de sítios ácidos obtidos dos materiais de partida e dos sintetizados.

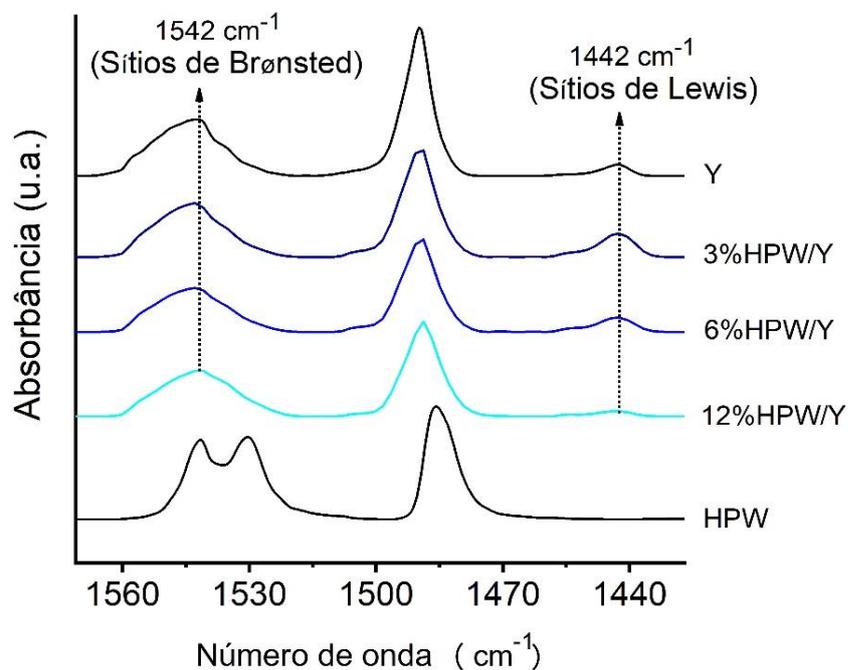
Amostra	$N_{py-TPD/TG}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$\alpha_{py}$ <sup>a</sup> (grupos ácidos nm <sup>-2</sup> )
Y	1,03	0,68
HPW	0,95	-
HSiW	1,12	-
3%HPW/Y	0,86	0,78
6%HPW/Y	0,69	0,74
12%HPW/Y	0,71	0,93
3%HSiW/Y	0,90	0,77
6%HSiW/Y	0,83	0,74
12%HSiW/Y	0,87	0,80

<sup>a</sup> Densidade de sítios ativos, conforme normalização propostas por Zuravlev, onde o número de grupos ácidos sondados ( $\alpha_{py}$ ) por 1 nm<sup>2</sup> foi calculado a partir da equação:  $\alpha_{py} = N_{py-TPD/TG} * CA \cdot 10^{-18} / S_{BET}$ , em que  $n_{py}$  (10<sup>-3</sup> \* mmol g<sup>-1</sup>); CA - constante de Avogadro;  $S_{BET}$  - área superficial específica obtida pelo método BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), 10<sup>-18</sup> - fator de conversão de m<sup>2</sup> para nm<sup>2</sup>.

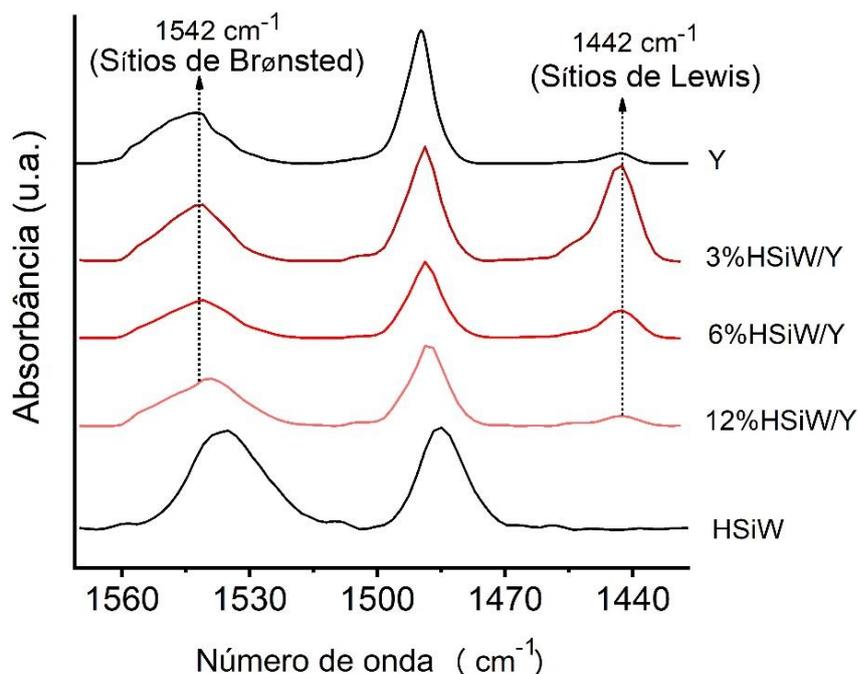
Ainda sobre as consequências do processo de síntese, o que se observa das informações da tabela acima é que parte dos prótons disponíveis no HPW e HSiW puros foram neutralizados em sua impregnação, provavelmente em decorrência de forte interação com o suporte, verificada nas outras caracterizações efetuadas.

Em relação a natureza dos sítios ácidos detectados, a análise por espectroscopia FT-IR permitiu verificar qualitativamente o tipo de acidez de superfície dos materiais, isto porque segundo Parry (1963) ao ser quimicamente adsorvida, a molécula de piridina interage com os sítios ativos disponíveis gerando bandas vibracionais com números de onda característicos, podendo estes então ser classificados como sítios ácidos de Brønsted (doador de prótons), de Lewis (aceptor de elétrons) ou de ligação de hidrogênio. Para as amostras deste estudo, foram observadas ao todo três bandas no espectro, uma banda localizada em 1442 cm<sup>-1</sup> relacionada a

sítios de Lewis, outra em  $1542\text{ cm}^{-1}$  relacionada aos sítios de Brønsted e por fim a banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspondente a uma combinação entre estes dois tipos de sítios (Figuras 30 e 31).

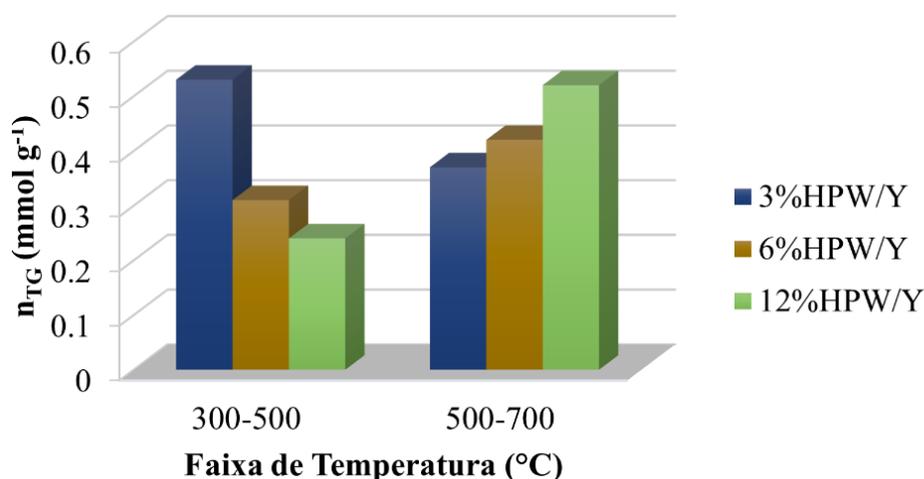


**Figura 30.** Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina dos materiais contendo HPW e seus precursores de síntese.

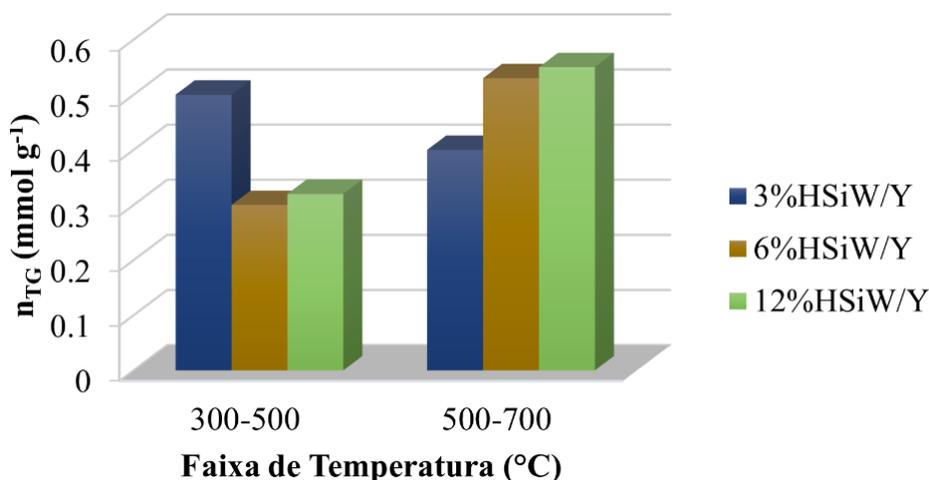


**Figura 31.** Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina dos materiais contendo HSiW e seus precursores de síntese.

Os sítios de Lewis são atribuídos a existência de espécies de alumínio fora de rede nos materiais (EFAL), reflexo das modificações geradas na zeólita (COSTA et al., 2012). Conforme observa-se, a impregnação dos heteropoliácidos provocou a redução gradual da banda correspondente a este tipo de sítios, isto ocorre devido à interação entre o ânion de Keggin e estas espécies de alumínio com coordenação octaédrica, sendo conhecido da literatura que os heteropoliácidos mostram apenas sítios do tipo Brønsted, com absorções em 1488 e 1542  $\text{cm}^{-1}$  (DIAS; OSEGOVIC; DRAGO, 1999). Ocorrendo esta interação, pode-se, no entanto, gerar novos sítios de Brønsted mais ativos cataliticamente para atuar em reações tais como a esterificação (FREITAS et al., 2017). É interessante notar que estes sítios provêm de uma nova distribuição da acidez nos catalisadores suportados (Figuras 32 e 33), onde pode-se observar da dessorção programada que a maioria dos sítios surgiram entre 500 e 700  $^{\circ}\text{C}$ , sendo classificados, portanto, como sítios de acidez média a forte, dado que quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para sua dessorção (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).



**Figura 32.** Distribuição de sítios ácidos dos materiais contendo HPW, determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a 700  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 33.** Distribuição de sítios ácidos dos materiais contendo HSiW, determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a 700 °C

#### 4.2.2 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

Em complemento à caracterização ácida destacada no item anterior, foram realizadas análises de microcalorimetria em fase líquida usando como molécula prova a piridina, de modo que pudessem ser obtidas características termodinâmicas relacionadas à titulação dos sítios ativos dos materiais de origem e os sintetizados. Essa técnica é relevante, uma vez que permite discriminar a força dos sítios ácidos com maior precisão do que na caracterização em fase gás-sólido convencional, fornecendo as entalpias envolvidas no processo, que podem então ser correlacionadas com a natureza dos sítios titulados (AUROUX, 2013; GIRALDO; BASTIDAS-BARRANCO; MORENO-PIRAJÁN, 2016). O método, trabalha com a informação do calor liberado e detectado quando ocorre a interação entre a molécula prova e os sítios ácidos em teste, assumindo um modelo de linearização das curvas experimentais de titulação (ALVES et al., 2021; DRAGO et al., 1997). As informações de interesse resultantes deste processo são resumidas na Tabela 5.

De modo geral, verificou-se da linearização a existência de duas regiões passíveis de análise, e que a energia associada aos primeiros sítios ( $-\Delta H_1$ ) foi superior a obtida da outra região ( $-\Delta H_2$ ), caracterizando esses sítios como os mais fortes. Notou-se ainda que ao realizar a impregnação dos heteropoliácidos, a entalpia foi reduzida em relação ao valor da zeólita pura, porém com o aumento do teor inserido da fase ativa, ocorreu o aumento proporcional de  $-\Delta H_1$ , atingindo valores próximos à entalpia dos heteropoliácidos puros. Segundo Garcia et al., (2007), devido a energia livre associada, os sítios de Brønsted são os primeiramente titulados no experimento de microcalorimetria, ocorrendo em seguida a titulação da fração correspondente

aos sítios de Lewis. Desta forma, em relação a natureza dos sítios sondados,  $n_1$  foram considerados como sítios de Brønsted e  $n_2$  foram atribuídos aos sítios de Lewis. Essa designação está de acordo com as informações visuais observadas anteriormente nos espectros de FT-IR após adsorção da molécula sonda, dado que à medida que se inserem os heteropoliácidos existe uma redução relativa dos sítios de Lewis ao passo que os sítios de Brønsted são acrescidos em número.

**Tabela 5.** Entalpias ( $-\Delta H_1$  e  $-\Delta H_2$ ), quantidades locais ( $n_1$  e  $n_2$ ), quantidade total ( $n_T$ ) e densidade ( $\alpha_{Py}$ ) dos sítios ácidos obtidos por meio da calorimetria com adsorção de piridina, considerando dois sítios.

<b>Amostra</b>	<b><math>-\Delta H_1</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>n_1</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>-\Delta H_2</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>n_2</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>n_T</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\alpha_{Py}</math> (Py nm<sup>-2</sup>)</b>
Y	140	0,20	83	0,28	0,48	0,32
HPW	150	0,15	-	-	0,15	-
HSiW	148	0,12	-	-	0,12	-
3%HPW/Y	131	0,25	27	0,20	0,45	0,48
6%HPW/Y	132	0,30	34	0,15	0,45	0,48
12%HPW/Y	151	0,32	36	0,10	0,42	0,55
3%HSiW/Y	123	0,26	56	0,20	0,46	0,39
6%HSiW/Y	128	0,24	39	0,18	0,42	0,38
12%HSiW/Y	145	0,30	46	0,15	0,45	0,41

Em relação ao número total de sítios ( $n_T = n_1 + n_2$ ) obtido da microcalorimetria, observou-se que este é inferior ao número total aferido no experimento de adsorção gasosa. Isso se deve principalmente pelos efeitos de difusão que ocorrem em fase gasosa, podendo facilitar o acesso da molécula sonda, além do fato que muitas interações físicas fracas acabam sendo contabilizadas no experimento (BUSCA; GERVASINI, 2020; VÉDRINE, 2015). Na calorimetria apenas interações fortes que liberam quantidade significativa de calor são detectadas (AUROUX, 2013). Apesar destas considerações, é relevante destacar que um método não é excluyente do outro, e sim que estes se complementam no objetivo de obter as

informações da acidez de catalisadores sólidos heterogêneos. Tanto que a tendência observada em ambas as técnicas é a mesma, se considerado apenas o número total de sítios ácidos acessados pela molécula prova, as amostras suportadas apresentaram menor quantidade destes frente à zeólita Y. Caso sejam estes valores sejam normalizados com relação as variações da área superficial, gerando a densidade de sítios ácidos ( $\alpha_{Py}$ ), nota-se que a impregnação acarreta materiais com maior densidade de sítios.

### 4.3 APLICAÇÃO CATALÍTICA

Os materiais foram testados quanto a sua atividade frente a reação modelo de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico, sendo verificadas boas conversões e elevados valores de TON nas condições experimentais utilizadas (Tabela 6). Os valores aumentaram praticamente linearmente com o aumento do teor de heteropoliácidos suportados, e nenhuma restrição de massa ou efeito de difusão pôde ser observada, sobretudo pela presença dos novos mesoporos gerados com a síntese dos catalisadores que por seu maior tamanho facilitam a difusão dos substratos utilizados e a posterior dessorção do produto. As maiores conversões foram obtidas justamente utilizando as amostras cujo valores de entalpia no experimento de calorimetria foram maiores, indicando a necessidade de sítios de elevada força ácida para que ocorra a produção do éster butílico. No caso específico da amostra de 12%HPW/Y, a conversão gerada superou os heteropoliácidos puros, que catalisam a reação na fase homogênea sendo de maior dificuldade para recuperar e ser reutilizado.

Os catalisadores sintetizados mais promissores (12%HPW/Y e 12%HSiW/Y) foram reutilizados nas mesmas condições de reação em mais dois ciclos, mantendo a conversão média conforme mostrado na Tabela 7. Além disso, uma alíquota dos produtos da fase líquida (éster e solução aquosa) foi analisada por espectroscopia UV-Vis, cuja análise não detectou a presença da fase ativa (ânion de Keggin dos heteropoliácidos), confirmando os resultados anteriormente discutidos nos ensaios simulados de lixiviação e demais caracterizações estruturais, que indicaram uma efetiva interação entre a fase ativa e suporte.

De maneira a verificar se a estrutura do suporte também era mantida após o uso dos materiais de maior eficiência e sua nova ativação, foram feitas análises de FT-IR (Figuras 34 e 35), as quais demonstraram a manutenção da estrutura da zeólita. Além disso, a análise elementar (CHN) dos catalisadores tratados para um novo ciclo não detectou nenhum carbono, o que confirmou que o processo de regeneração foi eficaz.

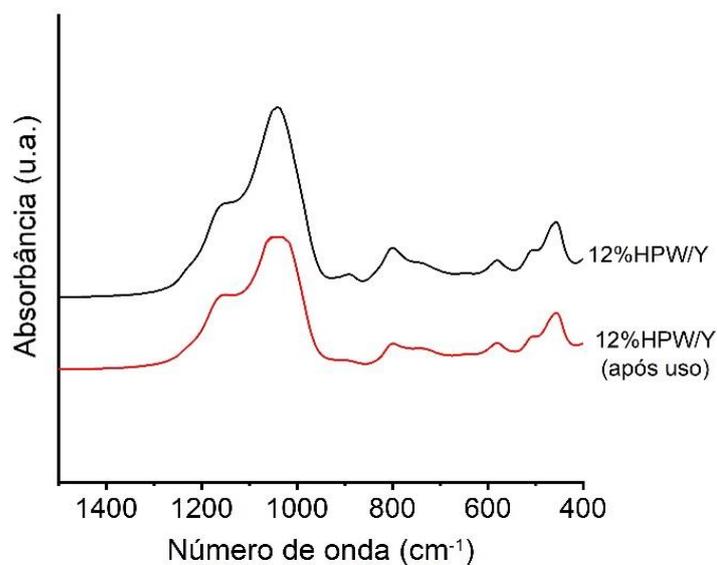
**Tabela 6.** Valores de conversão e medida da produtividade do catalisador (TON) frente a esterificação do ácido oleico e álcool n-butílico.

<b>Amostra</b>	<b>Conversão (%)<sup>a</sup></b>	<b>TON<sup>c</sup></b>
Y	20	21
HPW	76	262
HSiW	60	258
3%HPW/Y	34	39
6%HPW/Y	63	72
12%HPW/Y	96	118
3%HSiW/Y	29	32
6%HSiW/Y	51	63
12%HSiW/Y	70	80

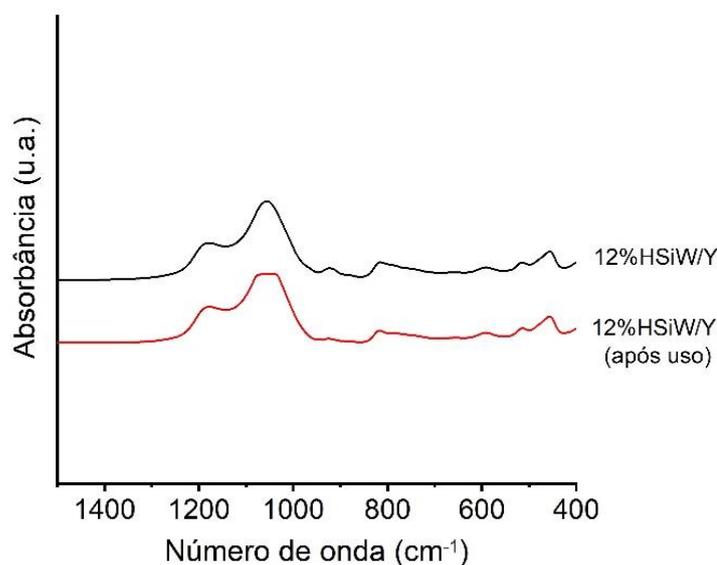
<sup>a</sup>Erro relativo  $\pm 2\%$ ; <sup>b</sup>TON = mols de oleato de butila formado dividido pelo número de mols de sítios ácidos obtidos a partir dos experimentos de calorimetria.

**Tabela 7.** Valores de conversão dos catalisadores mais efetivos de acordo com o ciclo reacional.

<b>Amostra</b>	<b>Conversão</b>		
	<b>1º Ciclo</b>	<b>2º Ciclo</b>	<b>3º Ciclo</b>
12%HPW/Y	96%	91%	90%
12%HSiW/Y	70%	68%	69%



**Figura 34.** Espectros FT-IR do material 12%HPW/Y recém-sintetizado e após 3<sup>a</sup> reativação.



**Figura 35.** Espectros FT-IR do material 12%HSiW/Y recém-sintetizado e após 3<sup>a</sup> reativação.

A comparação dos resultados encontrados com outros sistemas catalíticos relatados na literatura (Tabela 8) mostrou o potencial de aplicação dos catalisadores contendo maior teor de heteropoliácidos suportados. As vantagens residem na maior conversão, temperatura mais amena de reação e menor tempo.

**Tabela 8.** Conversão (C) de diferentes catalisadores sob aproximadamente as mesmas condições experimentais de reação de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico.

Catalisador / (% m/m) <sup>a</sup>	C (%)	RM <sup>b</sup>	t (min)	T (°C)	Referência
12%HPW/Y / (10)	96	1:2	60	100	Presente estudo
12%HSiW/Y / (10)	70	1:2	60	100	Presente estudo
BiPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / (5)	90	1:1.8	240	100	Luo et al. (2010)
Fosfotungstato co-dopado de titânio e sal quartenário de amônio	96	1:2	60	140	Zhou; He; Zhang (2020)
QA <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW / (1,2)					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ag <sub>1</sub> PW / (1,2)	89	1:2	60	140	Zhou; He; Zhang (2020)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cs <sub>0,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW / (1,2)	87	1:2	60	140	Zhou; He; Zhang (2020)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> / (5)	97	1:2,5	150	140	Long et al. (2013)
Ce-Zeólita Y/SBA-15 / (5)	90	1:1.8	240	120	Shi et al. (2018)
6%HPW/SBA-15 / (1,5)	60	1:2	300	130	Baoping; Qianhui; Yueqiang (2008)
SO <sub>4</sub> -Zeólita BEA / (5)	76	1:2	300	120	Jing-Yang et al. (2013)

<sup>a</sup> % em massa relativa do catalisador em relação ao reagente limitante;

<sup>b</sup> Razão molar (MR) de ácido oleico:álcool n-butílico.

A respeito de mecanismo da reação, na literatura, não há um consenso sobre o caso específico da esterificação do ácido oleico com butanol em condições heterogêneas, principalmente devido à falta de estudos *in situ*, que são necessários para uma descrição mais detalhada. Apesar disso, é possível encontrar algumas propostas plausíveis, principalmente envolvendo analogias com os estudos homogêneos. Da Silva e Liberto (2016), Tang et al.

(2019) e Zhang et al. (2020) relatam que, na presença de sítios ácidos de Brønsted, o grupo carbonila do ácido graxo será protonado e então ocorrerá um ataque pelo grupo hidroxila do álcool, seguido pela eliminação da água e formação do éster. Porém, se for considerado um sistema suportado, a maior diferença será que as moléculas do reagente permanecerão adsorvidas ao catalisador heterogêneo, de acordo com um mecanismo de sítio único (Eley-Riedel). Exemplos desse comportamento foram relatados por Zhang et al. (2020) para os estudos de cinética da esterificação do ácido oleico com metanol na presença de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e no nosso grupo de pesquisa para esterificação do ácido acético com etanol, usando o sistema de HPW/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (DE MATTOS et al., 2017).

Outra proposta notável, que pode estar relacionada aos resultados aqui relatados, é a de Dos Santos-Durndell et al. (2018) que realizaram a esterificação do ácido palmítico com metanol, catalisada por nanopartículas magnéticas revestidas de sílica. Devido à coordenação incompleta dos íons de ferro na superfície deste catalisador sólido, mesmo com o revestimento de sílica, sítios de ácido de Lewis estavam presentes. Segundo os autores, esses sítios podem promover o fortalecimento catalítico dos sítios ácidos de Brønsted em um mecanismo denominado cooperativo. Primeiro, haverá uma polarização da ligação OH do álcool induzida pela presença de sítios ácidos de Lewis, seguida pela abstração de seu próton. Na próxima etapa, os sítios de Brønsted serão combinados com o oxigênio carboxílico do ácido, tornando-o suscetível ao ataque dos pares de elétrons dos intermediários em uma reação nucleofílica. Os intermediários levam à formação de água e, após a dessorção do éster, os sítios ácidos são regenerados, completando assim o ciclo catalítico.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Uma classe de catalisadores baseados na impregnação nas proporções de 3, 6 e 12% (m/m) de HPW ou HSiW na zeólita Y do tipo faujasita foi obtida, e o conjunto de caracterizações permitiu observar que:

- ✓ A metodologia de inserção incipiente das fases ativas mostrou-se efetiva para geração dos materiais com boas propriedades para aplicação testada;
- ✓ Tanto o suporte quanto os heteropoliácidos tiveram suas estruturas mantidas após o processo de impregnação, tal como verificado pelas técnicas de DRX, FT-IR e, MAS-RMN multinuclear, sendo isto importante para obtenção de catalisadores contendo as vantagens de ambos os precursores em termos de propriedades texturais e de atuação catalítica;
- ✓ Uma adequada dispersão das espécies de Keggin na superfície da zeólita foi alcançada, não sendo verificados aglomerados que pudessem interferir negativamente nos sólidos gerados;
- ✓ A inserção dos heteropoliácidos ocorreu ao passo que pequenas modificações na rede interna da zeólita foram ocasionadas, sem que houvesse grandes variações em termos de morfologia ou estrutura, sendo obtidos sólidos com maior mesoporosidade;
- ✓ Os materiais preparados apresentaram elevada estabilidade mecânica observada pela lixiviação nula da fase ativa da superfície do suporte, sendo este um indicativo da alta estabilidade decorrente da efetividade na interação entre os heteropoliácidos e a zeólita, tal como percebido pela caracterização de MAS-RMN;
- ✓ Em termos de acidez, parâmetros relacionados com a quantificação e qualificação dos sítios nos materiais preparados indicaram a formação de catalisadores com maior densidade de sítios ativos, adequada natureza, distribuição e força relativa associadas;
- ✓ Nos ensaios catalíticos, diferentes atividades foram observadas, tendendo no geral a valores de conversão elevados, indicando que os materiais preparados são catalisadores bem ativos para a reação de esterificação do ácido oleico com álcool n-butílico testadas, sobretudo quando comparados a outros sistemas já usados na literatura;

- ✓ Dentre os materiais preparados, os mais promissores foram os de 12% HPW/Y e 12%HSiW/Y, que puderam ser utilizados em três ciclos reacionais, mantendo conversões médias de 92% e 69%, respectivamente.

Entre as perspectivas para este trabalho, seria interessante dar continuidade ao estudo da reação por meio do planejamento racional de experimentos, de modo que sejam avaliados os melhores parâmetros para obtenção de conversões elevadas. Uma variação em relação ao tipo de álcool utilizado na esterificação pode ser feita de modo que outros setores de interesse químico também sejam beneficiados com os resultados produzidos neste estudo (e.g. uso do etanol e cadeia produtiva do biodiesel). Além disso, com base no catalisador mais ativo de 12%HPW/Y, pode-se trabalhar em diferentes tempos reacionais, de modo que seja obtido o parâmetro TOF (frequência de turnover). Por fim, considerando artigos recentemente publicados na literatura por Yang et al., (2019) e Chevella et al., (2019), os quais demonstraram a capacidade de heteropoliácidos e zeólitas em atuar em reações de acoplamento de alcenos com álcoois, seria interessante, dada as boas propriedades dos catalisadores aqui sintetizados, testá-los nessas reações.

## CAPÍTULO 6

## REFERÊNCIAS

ABDULRIDHA, Samer; JIAO, Yilai; XU, Shaojun; ZHANG, Rongxin; GARFORTH, Arthur A.; FAN, Xiaolei. Mesoporous Zeolitic Materials (MZMs) Derived From Zeolite Y Using a Microwave Method for Catalysis. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 8, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00482.

ALMEIDA, Maria. Química Verde: desafios para o desenvolvimento sustentável. **Parcerias Estratégicas**, [S. l.], v. 17, n. 35, p. 113–166, 2012.

ALVES, Mayara. et al. Accessibility and strength of H-acceptor hydroxyls of ordered mesoporous silicas probed by pyridine donor. **Journal of Porous Materials**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 323–335, 2021. DOI: 10.1007/s10934-020-00994-x.

AMMAM, Malika. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 1, n. 21, p. 6291, 2013. DOI: 10.1039/c3ta01663c.

ANASTAS, Paul. The transformative innovations needed by Green Chemistry for sustainability. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 391–392, 2009. DOI: 10.1002/cssc.200900041.

ANASTAS, Paul. Beyond Reductionist Thinking in Chemistry for Sustainability. **Trends in Chemistry**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 145–148, 2019. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.03.007.

ANASTAS, Paul T.; KIRCHHOFF, Mary M.; WILLIAMSON, Tracy C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. [S. l.], v. 221, p. 3–13, 2001.

AUROUX, Aline (ORG.). **Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 154 DOI: 10.1007/978-3-642-11954-5.

BAERLOCHER, Ch.; MCCUSKER, Lynne; OLSON, Dh. **Atlas of zeolite framework types**. 6<sup>th</sup> edition. Amsterdam. DOI: 10.1016/B978-044453064-6/50287-5.

BAOPING, Wu; QIANHUI, Xu; YUEQIANG, Zhao. Catalytic synthesis of butyl oleate on P - SBA - 15 catalyst. **Jingxi Shiyou Huagong Jinzhan**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 37–39, 2008.

BELLER, Matthias; CENTI, Gabriele; SUN, Licheng. Chemistry Future: Priorities and Opportunities from the Sustainability Perspective. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 6–13, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201601739.

GUSMÃO, Katia; PERGHER, Sibebe; DOS SANTOS, Eduardo. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, [S. l.], 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170083.

BLAZSÓ, Marianne; BOZI, János. Ammonium Y zeolite applied as a thermochemolysis reagent for identification of polyethers and polyesters. **Journal of chromatography. A**, [S. l.],

*l.*], v. 1271, n. 1, p. 217–20, 2013. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.11.050.

BORGES, Luciana Diniz. **Desenvolvimento de catalisadores nano e micro-estruturados para produção de bio-olefinas**. 2014. Universidade de Brasília, [*S. l.*], 2014.

BUSCA, Guido; GERVASINI, Antonella. Solid acids, surface acidity and heterogeneous acid catalysis. *In*: [s.l.: s.n.]. p. 1–90. DOI: 10.1016/bs.acat.2020.09.003.

CALIMAN, Ednéia; DIAS, José A.; DIAS, Sílvia C. L.; GARCIA, Fillipe A. C.; DE MACEDO, Julio L.; ALMEIDA, Liana S. Preparation and characterization of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on niobia. **Microporous and Mesoporous Materials**, [*S. l.*], v. 132, n. 1–2, p. 103–111, 2010. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.02.004.

CALIMAN, Ednéia; DIAS, José A.; DIAS, Sílvia C. L.; PRADO, Alexandre G. S. Solvent effect on the preparation of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on alumina. **Catalysis Today**, [*S. l.*], v. 107–108, p. 816–825, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.102.

ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; ZONES, Stacey. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. [s.l.: s.n.]. v. 1–2 DOI: 10.1002/9783527630295.

CHAFRAN, Liana S.; PAIVA, Mateus F.; FREITAS, Juliene O. C.; SALES, Maria José A.; DIAS, Sílvia C. L.; DIAS, José A. Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst. **Heliyon**, [*S. l.*], v. 5, n. 5, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01810.

CHEN, Gui; LI, Ji.; YANG, Xi.; WU, Yui. Surface-appropriate lipophobicity—Application in isobutene oligomerization over Teflon-modified silica-supported 12-silicotungstic acid. **Applied Catalysis A: General**, [*S. l.*], v. 310, p. 16–23, 2006. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.04.046.

CHOUDHARY, Archana; DAS, Bidisa; RAY, Saumi. Encapsulation of a Ni salen complex in zeolite Y: an experimental and DFT study. **Dalton Transactions**, [*S. l.*], v. 44, n. 8, p. 3753–3763, 2015. DOI: 10.1039/C4DT03554B.

CIDIN, Robert.; DA SILVA, Joelmir. Pegada ecológica: instrumento de avaliação dos impactos antrópicos no meio natural. **Estudos Geográficos**, [*S. l.*], v. 2, n. 1, p. 43–52, 2004.

CLEMENTE, Maria; MARTINS, Gesley; DE FREITAS, Elon; DIAS, José; DIAS, Sílvia. Ethylene production via catalytic ethanol dehydration by 12-tungstophosphoric acid@ceria-zirconia. **Fuel**, [*S. l.*], v. 239, p. 491–501, 2019. a. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.026.

CLEMENTE, Maria; VALADARES, Deborah; LACAVA, André; BARBOSA, Lais; MARTINS, Gesley; DIAS, José; DIAS, Sílvia. Catalytic Transformation Conditions of Ethanol on Dealuminated BEA Zeolites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [*S. l.*], 2019. b. DOI: 10.21577/0103-5053.20190109.

COSTA, Andréia A.; WILSON, Walter B.; WANG, Huiyong; CAMPIGLIA, Andres D.; DIAS, José A.; DIAS, Sílvia C. L. Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, [*S. l.*], v. 149, n. 1, p. 186–192, 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.06.016.

DA SILVA, Marcio.; LIBERTO, Natalia. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. **Current Organic Chemistry**, [S. l.], v. 47, n. 36, p. 1263–1283, 2016. DOI: 10.1002/chin.201636258.

DANGE, Parmanand.; RATHOD, Virendra. Equilibrium and thermodynamic parameters for heterogeneous esterification of butyric acid with methanol under microwave irradiation. **Resource-Efficient Technologies**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 64–70, 2017. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.11.012.

DE MATTOS, Flávia; DE CARVALHO, Eduardo; DE FREITAS, Elon; PAIVA, Mateus; GHESTI, Grace; DE MACEDO, Julio; DIAS, Sílvia; DIAS, José. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 336–347, 2017. DOI: 10.5935/0103-5053.20160183.

DI PIETRO, Maria; MANNU, Alberto; MELE, Andrea. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. **Processes**, [S. l.], v. 8, n. 4, 2020. DOI: 10.3390/PR8040410.

DIAS, José; OSEGOVIC, John; DRAGO, Russell. The Solid Acidity of 12-Tungstophosphoric Acid. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 183, n. 1, p. 83–90, 1999. DOI: 10.1006/jcat.1998.2389.

DOS SANTOS-DURNDELL, Vannia; PERUZZOLO, Tailor; UCOSKI, Geani; RAMOS, Luiz; NAKAGAKI, Shirley. Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions. **Biofuel Research Journal**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 806–812, 2018. DOI: 10.18331/BRJ2018.5.2.4.

DRAGO, Russell; DIAS, Sílvia; TORREALBA, Mariana; DE LIMA, Lola. Calorimetric and Spectroscopic Investigation of the Acidity of HZSM-5. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 119, n. 19, p. 4444–4452, 1997. DOI: 10.1021/ja9633530.

FEIL, Alexandre; SCHREIBER, Dusan. Sustentabilidade e desenvolvimento sustentável: desvendando as sobreposições e alcances de seus significados. **Cadernos EBAPE.BR**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 667–681, 2017. DOI: 10.1590/1679-395157473.

FREITAS, Elon F. De. **Reação de esterificação e de Biginelli via catálise por polioxometalatos impregnados em zeólita Y**. 2017. Universidade de Brasília, [S. l.], 2017.

FREITAS, Elon; ARAÚJO, Ágabo; PAIVA, Mateus; DIAS, Sílvia; DIAS, José. Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. **Molecular Catalysis**, [S. l.], v. 458, p. 152–160, 2018. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.03.005.

FREITAS, Elon; PAIVA, Mateus; DIAS, Sílvia; DIAS, José. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 289, p. 70–77, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.08.010.

FRIEND, Cynthia; XU, Bingjun. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 50, n. 3, p. 517–521, 2017. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00510.

GARCIA, Fillipe; BRAGA, Valdeilson; SILVA, Júnia; DIAS, José; DIAS, Sílvia; DAVO, Jorge. Acidic Characterization of Copper Oxide and Niobium Pentoxide Supported on Silica–Alumina. **Catalysis Letters**, [S. l.], v. 119, n. 1–2, p. 101–107, 2007. DOI: 10.1007/s10562-007-9204-8.

GEUS, Jhon; VAN DILLEN, Aron. Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation. In: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. (org.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley, 1997. p. 240–256. DOI: 10.1002/9783527619474.

GIANNETTO, Giuseppe. **Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GIRALDO, Liliana; BASTIDAS-BARRANCO, Marlon; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Adsorption calorimetry: Energetic characterisation of the surface of mesoporous silicas and their adsorption capacity of non-linear chain alcohols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 496, p. 100–113, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.10.049.

GRINENVAL, Eva; ROZANSKA, Xavier; BAUDOIN, Anne; BERRIER, Elise; DELBECQ, Françoise; SAUTET, Philippe; BASSET, Jean-Marie; LEFEBVRE, Frédéric. Controlled Interactions between Anhydrous Keggin-Type Heteropolyacids and Silica Support: Preparation and Characterization of Well-Defined Silica-Supported Polyoxometalate Species. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 114, n. 44, p. 19024–19034, 2010. DOI: 10.1021/jp107317s.

GUISNET, Michel; RAMÔA, Fernando Ribeiro. **Zeólitos - Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUMEROVA, Nadiia I.; ROMPEL, Annette. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. **Nature Reviews Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 0112, 2018. DOI: 10.1038/s41570-018-0112.

HABER, J.; PAMIN, K.; MATACHOWSKI, L.; MUCHA, D. Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 256, n. 1–2, p. 141–152, 2003. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00395-8.

HERAVI, M. M.; SADJADI, S. Recent developments in use of heteropolyacids, their salts and polyoxometalates in organic synthesis. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 1–54, 2009. DOI: 10.1007/BF03246501.

HOSSEINI, M.; ZANJANCHI, M. a; GHALAMI-CHOOBAR, B.; GOLMOJDEH, H. Ultrasound-assisted dealumination of zeolite Y. **Journal of Chemical Sciences**, [S. l.], v. 127, n. 1, p. 25–31, 2015. DOI: 10.1007/s12039-014-0745-2.

IZA-SC. **Database of Zeolite Structures**. 2017. Disponível em: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>. Acessado em 18 de junho de 2021.

IZUMI, Yusuke; URABE, Kazuo; ONAKA, Makoto (ORG.). Organic Synthesis on Silicate Surfaces. In: **Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions**. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1992. p. 1–44.

JACOBI, Pedro. Educação ambiental: o desafio da construção de um pensamento crítico, complexo e reflexivo. **Educação e Pesquisa**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 233–250, 2005. DOI: 10.1590/S1517-97022005000200007.

JIANG, San Ping. Functionalized mesoporous structured inorganic materials as high temperature proton exchange membranes for fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 2, n. 21, p. 7637–7655, 2014. DOI: 10.1039/c4ta00121d.

JING-YANG, Lou; FANG, Ba; JIAN, Li; LI-NA, Yang; LONG, Xu; QING, Sun. Catalytic synthesis of n-butyl oleate by sulfate-modified H $\beta$  zeolite. **Yingyong Huagong**, [S. l.], v. 42, n. 11, p. 2024–2026, 2013.

KOZHEVNIKOV, Ivan. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 98, n. 1, p. 171–198, 1998. DOI: 10.1021/cr960400y.

KOZHEVNIKOV, Ivan. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis**, [S. l.], v. 262, n. August 2006, p. 86–92, 2007. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.08.072.

LAWAL, Monsurat M.; GOVENDER, Thavendran; MAGUIRE, Glenn E. M.; KRUGER, Hendrik G.; HONARPARVAR, Bahareh. DFT study of the acid-catalyzed esterification reaction mechanism of methanol with carboxylic acid and its halide derivatives. **International Journal of Quantum Chemistry**, [S. l.], v. 118, n. 4, p. e25497, 2018. DOI: 10.1002/qua.25497.

LEFEBVRE, Frédéric. Synthesis, Characterization and Applications in Catalysis of Polyoxometalate/Zeolite Composites. **Inorganics**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 13, 2016. DOI: 10.3390/inorganics4020013.

LONG, Xu; JIAN, Li; LINA, Yang; YUMENG, Sun; JIALI, Dong. Study on synthesis of butyl oleate catalyzed by ceric ammonium sulfate. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 1086–1088, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. Adsorption isotherms. *In: Powder Surface Area and Porosity*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 11–13. DOI: 10.1007/978-94-015-7955-1.

LOZANO, Rodrigo. Envisioning sustainability three-dimensionally. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 16, n. 17, p. 1838–1846, 2008. DOI: 10.1016/j.jclepro.2008.02.008.

LUNA, Fernando; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000600027.

LUO, Gen-Xiang; WANG, Jing; LIU, Chun-Sheng; LAI, Jun-Ling. Catalytic synthesis of butyl oleate by bismuth phosphotungstate. **Shiyong Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao**, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 44–47, 2010. DOI: 10.3696/j.issn.1006-396X.2010.03.010.

LUTZ, Wolfgang. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 2014, p. 1–20, 2014. DOI:

10.1155/2014/724248.

MACKENZIE, K.; SMITH, M. Physical Background. *In: Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. Kidlington: Pergamon, 2002. p. 23–108.

MARCHENA, Candelaria; FRENZEL, Romina; GOMEZ, Silvina; PIERELLA, Liliana; PIZZIO, Luiz. Tungstophosphoric acid immobilized on ammonium Y and ZSM5 zeolites: Synthesis, characterization and catalytic evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 130–131, p. 187–196, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.002.

MEIER, W. M. **Zeolites and zeolite-like materials**. [s.l.: s.n.]. v. 58 DOI: 10.1351/pac198658101323.

MODI, Chetan; GADE, Bhagyashree; CHUDASAMA, Jiten; PARMAR, Digvijay; NAKUM, Hareesh; PATEL, Arun.. Synthesis, spectral investigation and catalytic aspects of entrapped VO(IV) and Cu(II) complexes into the supercages of zeolite-Y. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 140, p. 174–184, 2015. DOI: 10.1016/j.saa.2014.12.028.

MOFFAT, J. **Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001.

MOOSAVIFAR, Maryam; TANGESTANINEJAD, Shahram; MOGHADAM, Majid; MIRKHANI, Valiollah; MOHAMMADPOOR-BALTORK, Iraj. Host (nanocavity of zeolite-Y)–guest (molybdophosphoric acid) nanocomposite materials: An efficient catalyst for solvent-free synthesis and deprotection of 1,1-diacetates. **Comptes Rendus Chimie**, [S. l.], v. 14, n. 10, p. 953–956, 2011. DOI: 10.1016/j.crci.2011.03.004.

MORENO, Esteban; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000200044.

MUKAI, Shin R.; SHIMODA, Mitsutaka; LIN, Litsu; TAMON, Hajime; MASUDA, Takao. Improvement of the preparation method of “ship-in-the-bottle” type 12-molybdophosphoric acid encaged Y-type zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 256, n. 1–2, p. 107–113, 2003. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00392-2.

MUNNIK, Peter; JONGH, Petra E. De; JONG, Krijn P. De. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 115, p. 6687–6718, 2015. DOI: 10.1021/cr500486u.

OKUHARA, T.; MIZUNO, M.; MISONO, N. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *In: ELEY, D.; HAAG, W.; GATES, B. (org.). Advances in Catalysis*. [s.l.] : Academic Press, 1996. p. 113–252.

**Oleate Esters Market**. 2019. Disponível em:

<https://www.transparencymarketresearch.com/oleate-esters-market.html>. Acesso em 18 de junho de 2021.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. **Esterification: methods, reactions, and applications**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2009.

PALERMO, Alejandra. Future of the Chemical Sciences. **Chemistry International**, [S. l.], v. 38, n. 6, 2016. DOI: 10.1515/ci-2016-0608.

PÁLINKÓ, István. Heterogeneous Catalysis. In: **Green Chemistry**. [s.l.] : Elsevier, 2018. p. 415–447. DOI: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00017-0.

PAMIN, K.; KUBACKA, A.; OLEJNICZAK, Z.; HABER, J.; SULIKOWSKI, B. Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 194–195, p. 137–146, 2000. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00362-2.

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 371–379, 1963. DOI: 10.1016/0021-9517(63)90102-7.

POPE, M. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. [s.l.] : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983.

PRADO, Alexandre G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 738–744, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000500018.

PRANOTO, Agung Dwi. **Preliminary Design of Butyl Oleate Plant of Oleic Acid and Butanol**. 2021. Universiti Malaysia Sabah, [S. l.], 2021.

PURVIS, Ben; MAO, Yong; ROBINSON, Darren. Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins. **Sustainability Science**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 681–695, 2019. DOI: 10.1007/s11625-018-0627-5.

RAFIEE, E.; EAVANI, S. Heterogenization of heteropoly compounds: a review of their structure and synthesis. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 52, p. 46433–46466, 2016. DOI: 10.1039/C6RA04891A.

RODUNER, Emil. Understanding catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 43, n. 24, p. 8226–8239, 2014. DOI: 10.1039/C4CS00210E.

SCHMAL, Martin. Introdução. In: **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. p. 3–7.

SHELDON, Roger. The: E factor 25 years on: The rise of green chemistry and sustainability. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 18–43, 2017. DOI: 10.1039/c6gc02157c.

SHELDON, Roger. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 32–48, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03505.

SHI, Chunwei; BIAN, Xue; WU, Yongfu; CONG, Yufeng; PEI, Mingyuan. Catalytic Synthesis of n-Butyl Oleate by Cerium Complex Doped Y/SBA-15 Composite Molecular Sieve. **High Temperature Materials and Processes**, [S. l.], v. 37, n. 2, p. 107–111, 2018. DOI: 10.1515/htmp-2016-0125.

SILAGHI, Marius-Christian; CHIZALLET, Céline; RAYBAUD, Pascal. Challenges on

molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [*S. l.*], v. 191, p. 82–96, 2014. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.02.040.

SORDAKIS, Katerina; TANG, Conghui; VOGT, Lydia K.; JUNGE, Henrik; DYSON, Paul J.; BELLER, Matthias; LAURENCZY, Gábor. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. **Chemical Reviews**, [*S. l.*], v. 118, n. 2, p. 372–433, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00182.

TANG, Xincheng; NIU, Shengli; ZHAO, Shuang; ZHANG, Xiangyu; LI, Ximing; YU, Hewei; LU, Chunmei; HAN, Kuihua. Synthesis of sulfonated catalyst from bituminous coal to catalyze esterification for biodiesel production with promoted mechanism analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [*S. l.*], v. 77, p. 432–440, 2019. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.05.008.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [*S. l.*], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

VALADARES, Deborah; CLEMENTE, Maria; DE FREITAS, Elon; MARTINS, Gesley; DIAS, José; DIAS, Sílvia. Niobium on BEA Dealuminated Zeolite for High Selectivity Dehydration Reactions of Ethanol and Xylose into Diethyl Ether and Furfural. **Nanomaterials**, [*S. l.*], v. 10, n. 7, p. 1269, 2020. DOI: 10.3390/nano10071269.

VÉDRINE, Jacques. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. **Research on Chemical Intermediates**, [*S. l.*], v. 41, n. 12, p. 9387–9423, 2015. DOI: 10.1007/s11164-015-1982-9.

WEBB, P.; ORR, C. Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption. *In: Analytical methods in fine particle technology*. Atlanta: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. p. 53–153.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [*S. l.*], v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00632-9.

WU, Yue; YE, Xingkai; YANG, Xiangguang; WANG, Xinping; CHU, Wenling; HU, Yucai. Heterogenization of Heteropolyacids: A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [*S. l.*], v. 35, n. 8, p. 2546–2560, 1996. DOI: 10.1021/ie950473s.

YANG, Guo-Ping; JIANG, Nan; HUANG, Xian-Qiang; YU, Bing; HU, Chang-Wen. Non-corrosive heteropolyacid-based recyclable ionic liquid catalyzed direct dehydrative coupling of alcohols with alcohols or alkenes. **Molecular Catalysis**, [*S. l.*], v. 468, p. 80–85, 2019. DOI: 10.1016/j.mcat.2019.02.019.

YANG, Yufei; YOU, Yue; WU, Junyan; FENG, Junbo; ZHANG, Yadong. Phosphotungstic acid encapsulated in USY zeolite as catalysts for the synthesis of cyclohexylbenzene. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [*S. l.*], v. 18, n. 3, p. 573–580, 2021.

ZHANG, Jie; LIU, Jiuxu; HUANG, Xinlei; CHOI, Seungrag; ZHU, Ran; TANG, Siqi; BOND, Jesse Q.; TAVLARIDES, Lawrence L. Heterogeneous catalytic esterification of oleic acid under sub/supercritical methanol over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Fuel**, [S. l.], v. 268, p. 117359, 2020. a. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117359.

ZHANG, Qiuyun; ZHANG, Yutao; DENG, Taoli; WEI, Fangfang; JIN, Jiaying; MA, Peihua. Sustainable production of biodiesel over heterogeneous acid catalysts. *In: Biomass, Biofuels, Biochemicals*. [s.l.] : Elsevier, 2020. b. p. 407–432. DOI: 10.1016/B978-0-444-64307-0.00016-0.

ZHANG, Rongfang; YANG, Chun. A novel polyoxometalate-functionalized mesoporous hybrid silica: synthesis and characterization. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 23, p. 2691, 2008. DOI: 10.1039/b800025e.

ZHOU, Xi; HE, Peng; ZHANG, Chao. Codoped Phosphotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of n -Butyl Oleate. **ACS Omega**, [S. l.], v. 5, n. 20, p. 11529–11534, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c00693.

ZHURAVLEV, L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 173, n. 1–3, p. 1–38, 2000. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.

## CAPÍTULO 7

## APÊNDICES

## 7.1 DECONVOLUÇÕES DE MAS-RMN DO NÚCLEO DE SILÍCIO

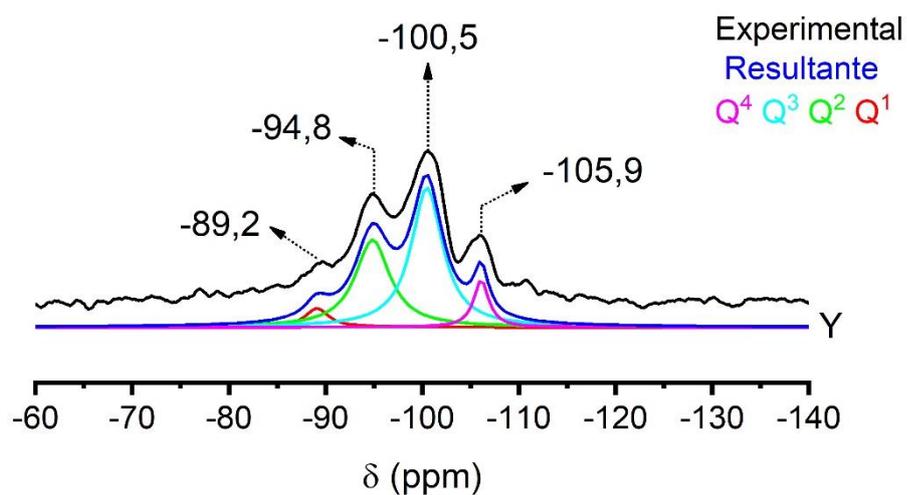


Figura A1. Deconvolução realizada no MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da zeólita Y.

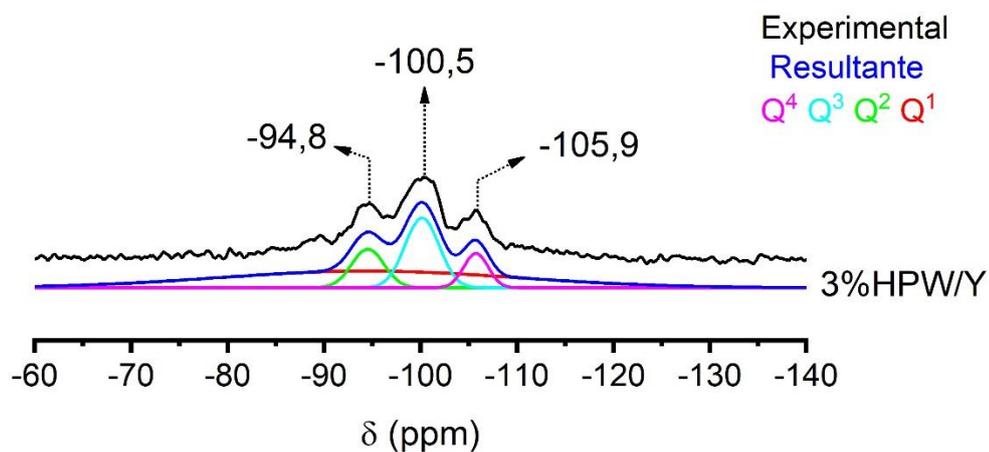
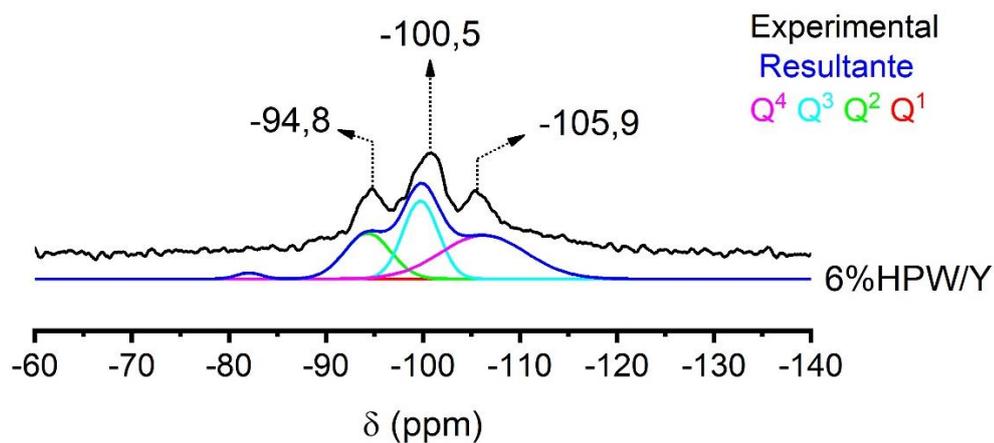
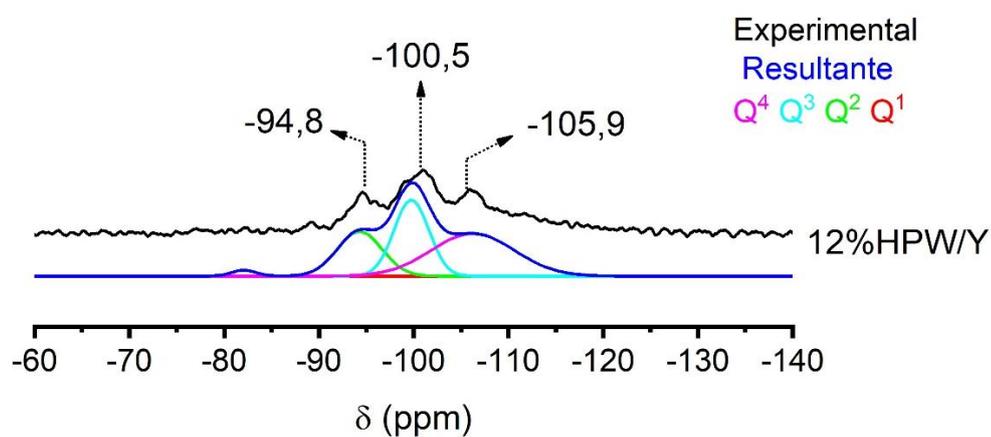


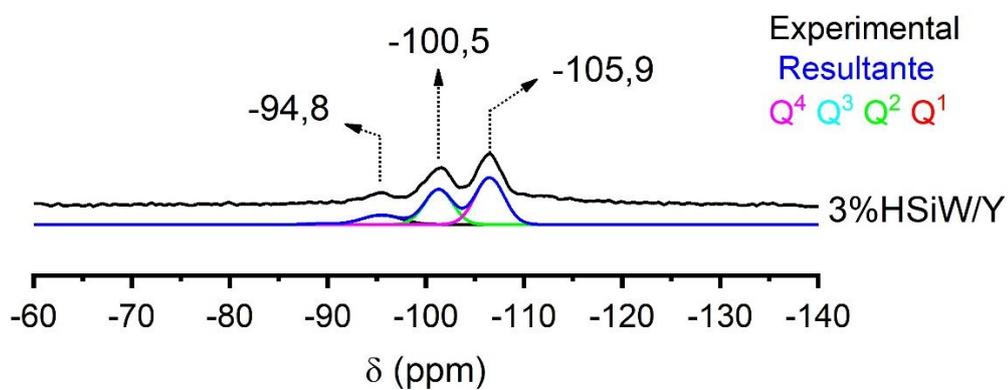
Figura A2. Deconvolução realizada no MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra 3%HPW/Y.



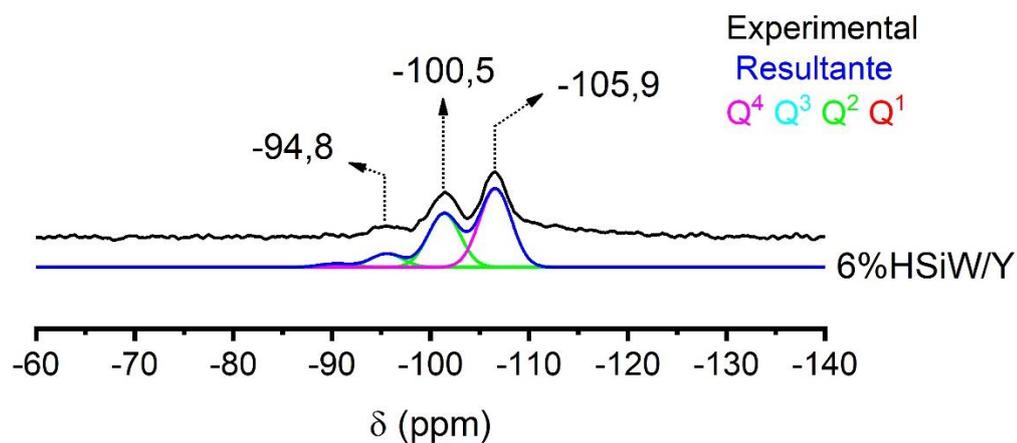
**Figura A3.** Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup>Si da amostra 6%HPW/Y.



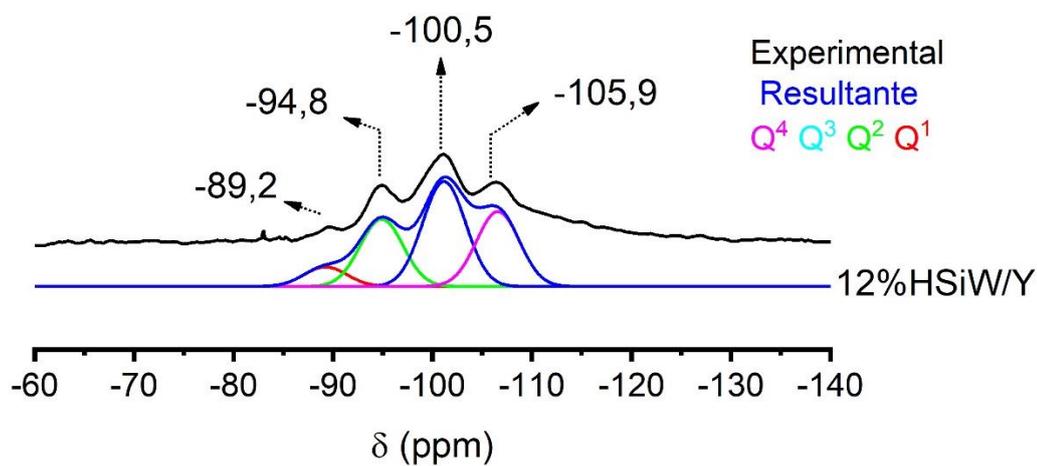
**Figura A4.** Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup>Si da amostra 12%HPW/Y.



**Figura A5.** Deconvolução realizada no MAS-RMN de <sup>29</sup>Si da amostra 3%HSiW/Y.



**Figura A6.** Deconvolução realizada no MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra 6%HSiW/Y.



**Figura A7.** Deconvolução realizada no MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra 12%HSiW/Y.

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 01 de Julho de 2021.

Assinatura do/a discente: *Mateus Freitas Paiva*

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UnB)

Nome completo: Mateus Freitas Paiva

Título do Trabalho: Síntese, caracterização e aplicação catalítica de zeólita faujasita modificada por heteropoliácidos

Nível: (X) Mestrado ( ) Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias