



**UnB - Universidade de Brasília**

**Instituto de Química - Laboratório de Catálise**



**PATRICIA REGINA SOBRAL BRAGA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
PARA A UTILIZAÇÃO EM QUÍMICA  
INDUSTRIAL**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias**

**BRASÍLIA - DF**

**2011**



**UnB - Universidade de Brasília**

**Instituto de Química - Laboratório de Catálise**



# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA A UTILIZAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

**Patricia Regina Sobral Braga**

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>fa</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília - DF

2011

***Toda longa caminhada começa com um primeiro passo.  
(Provérbio chinês)***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por ter me dado a vida, os ensinamentos desse longo período e especialmente pela força para vencer todos os obstáculos.

Aos meus amados, queridos e maravilhosos pais, Sandra e Sobral pela força, incentivo e certeza de que todos os passos dessa jornada seriam gloriosos.

As minhas irmãs, Taninha e Fê, pela atenção, amor, consideração e apoio nas horas mais difíceis. Aos meus cunhados, Rafael 1 e 2, e meu sobrinho lindo Lucas que alegraram mais essa etapa da minha vida.

Ao meu amado marido Leandro por estar ao meu lado cada segundo dessa jornada, sempre dizendo que me ama e que eu iria vencer. Obrigada por você existir na minha vida!!!!

Aos professores Dr<sup>a</sup>. Sílvia e Dr. José Dias por terem me acolhido no LabCat e me possibilitarem construir um sonho, ser Doutora em Química. Obrigada pelas dicas, ensinamentos, empenho, dedicação, interesse e inestimável orientação para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof Dr. Júlio, obrigada por tudo!!!! Você é o cara!!!!

As Profs. Dr<sup>as</sup>. Andréia e Grace, conhecidas como MINHAS AMIGAS, por terem me ouvido por toda essa caminhada. Valeu por vocês estarem comigo nas horas boas e nas ruins também. Obrigada amigas!!!!

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Drica por ter me alegrado sempre com seu bom humor e verdadeira amizade. Te adoro!!!!

Ao Prof. Dr. Rafael, meu querido amigo e padrinho, pelas contribuições pessoais e profissionais.

A Dr<sup>a</sup>. Dani Schlemmer pelas conversas e bebidinhas.

Aos amigos do LabCat: Flávia, Rodrigo, Rafael, Denisi, Lucas, Júlia, Luciana, Fillipe, Jaca, Daniel e Rebeca. Agradeço especialmente ao Elon pelas contribuições essenciais para a conclusão desse trabalho e pela amizade.

Às professoras Dr<sup>as</sup>. Inês e Cláudia Nascimento pelos espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

Ao Prof. Dr. Antônio Araújo e sua aluna Edjane pelas imagens de microscopia.

Aos professores do Instituto de Química pelos ensinamentos.

A CAPES e a Universidade de Brasília pelos auxílios financeiros.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Patricia Braga,  
Outubro de 2011.

## RESUMO

A procura de novos catalisadores ácidos heterogêneos tem se tornado um ponto primordial na pesquisa científica. Essa tese objetivou sintetizar, caracterizar e aplicar catalisadores ácidos heterogêneos em reações de utilização industrial. Os catalisadores sintetizados foram MCM-41, Al-MCM-41, 2-40%HPW/MCM-41, 10 e 20%HPW/Al-MCM-41 e HPW/MCM-41 em síntese direta. As duas reações industriais escolhidas foram reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal e reação de esterificação do ácido oléico com etanol. A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada a partir do método de coprecipitação e caracterizada por diversas técnicas, as quais permitiram a obtenção de um material mesoporoso bem definido. A caracterização ácida dessa peneira evidenciou que a MCM-41 possui somente sítios de ligação hidrogênio. Após a inserção de alumínio na estrutura da MCM-41, Al-MCM-41, pode-se observar uma melhora na acidez desse material com a presença de dois tipos de sítios: Brønsted e ligação hidrogênio. Os catalisadores 2-40%HPW/MCM-41 foram obtidos por meio de impregnação aquosa e todas as amostras apresentaram mudanças nos planos relacionados ao ordenamento de longo alcance da peneira molecular. As análises das propriedades texturais evidenciaram que o HPW pode estar dentro ou na superfície da peneira, originando novos sítios nesses catalisadores. Os dois materiais contendo HPW/Al-MCM-41 também mostraram características importantes de materiais mesoporosos. Os resultados da reação de ciclização do (+)-citronelal apresentaram valores de conversão e seletividade variando de 35-100% e de 37-79%, respectivamente, para 3 h de reação. O melhor catalisador foi a amostra 20%HPW/MCM-41 com o melhor tempo reacional de 60 min. O estudo da desativação catalítica mostrou uma redução de 25% na conversão do (+)-citronelal e somente 13% na seletividade para o (-)-isopulegol após quatro ciclos. Os resultados mostrados na reação de esterificação do ácido oléico com etanol evidenciaram valores próximos para os catalisadores 20%HPW/MCM-41 (79%) e 20%WO<sub>3</sub>/USY (78%), devido a melhora na distribuição dos sítios ácidos desses materiais. O catalisador HPW/MCM-41-sd mostrou características parecidas com os materiais impregnados após 7 dias de síntese.

## ABSTRACT

The search for development of new acid catalyst has become a crucial point on scientific research. The present thesis had as general goal to synthesize, characterize and apply heterogeneous acid catalysts on chosen industrial reactions. The synthesized catalysts were MCM-41, Al-MCM-41, 2-40%HPW/MCM-41, 10 and 20%HPW/Al-MCM-41 and HPW/MCM-41 by direct synthesis. The chosen industrial reactions were Intramolecular cyclization of (+)-citronellal and esterification of oleic acid with ethanol. The MCM-41 molecular sieve was synthesized by coprecipitation method and by a variety of techniques, which enabled it to obtain a well-defined mesoporous material. Acid characterization of this sieve indicated that MCM-41 has only hydrogen bonding sites. After insertion of aluminum on the structure of MCM-41, Al-MCM-41, it was possible to observe an improvement on acidity of this material by the presence of two type sites: Brønsted e hydrogen bonding. The catalysts 2-40%HPW/MCM-41 were obtained by aqueous impregnation and the all samples showed changes on the XRD planes related to the long-range order of molecular sieve. Analysis of textural properties have demonstrated that HPW can be deposited inside or outside of the sieve, creating new sites on these catalysts. The two materials of HPW/Al-MCM-41 also showed important characteristics of mesoporous materials. The results of (+)-citronellal cyclization reaction showed conversion and selectivity values ranging of 35-100% and of 37-79%, respectively, after 3 h. The best catalyst was the sample 20% HPW/MCM-41 with the fastest reaction mixture of 60 min. Catalytic deactivation studies showed a reduction of 25% on (+)-citronellal conversion and only 13% on selectivity for the (-)-isopulegol, after four cycles. The results for the oleic acid esterification using ethanol showed similar values for the catalysts 20%HPW/MCM-41 (79%) e 20%WO<sub>3</sub>/USY (78%). This fact can be associated to the better distribution of acid sites on these materials. The new synthesized material (HPW/MCM-41-sd) showed similar properties to the impregnated materials after 7 day syntheses.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>ÍNDICE</b> .....	vii
<b>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</b> .....	x
(ordem alfabética).....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>1) INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1) PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41 .....	2
1.2) MODIFICAÇÕES NA MATRIZ MESOPOROSA DA MCM-41 .....	6
1.3) PENEIRA MOLECULAR DO TIPO AI-MCM-41 .....	6
1.4) ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO ( $H_3PW_{12}O_{40}$ - HPW) .....	8
1.5) REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO INTRAMOLECULAR DO (+)-CITRONELAL .....	10
1.6) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	15
<b>2) OBJETIVOS</b> .....	16
<b>3) PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	18
3.1) MATERIAIS .....	18
3.2) PREPARAÇÃO DO SUPORTE MESOPOROSO MCM-41 .....	18
3.3) PREPARAÇÃO DA AI-MCM-41 .....	19
3.4) PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS ( $x\%$ HPW/MCM-41 e $y\%$ HPW/AI-MCM-41) .....	20
3.5) SÍNTESE DO CATALISADOR $20\%WO_3/USY$ .....	21
3.6) SÍNTESE DE UM NOVO CATALISADOR - HPW-MCM-41-sd.....	21
3.7) REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO INTRAMOLECULAR DO (+)-CITRONELAL .....	22
3.8) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM ETANOL .....	22
3.9) TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
3.9.1) Fluorescência de Raios X (FRX-EDX) .....	23
3.9.2) Difração de Raios X (DRX) .....	23

3.9.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR).....	24
3.9.4) Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (RMN- RAM) .....	24
3.9.5) Análises Térmicas (TG/TPD).....	25
3.9.6) Adsorção Gasosa de Piridina .....	25
3.9.7) Parâmetros Texturais .....	26
3.9.8) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	26
<b>4) RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
4.1) <i>SUPORTE MESOPOROSO MCM-41</i> .....	27
4.1.1) Difração de raios X.....	27
4.1.2) Análise das Propriedades Texturais .....	28
4.1.3) Espectroscopia FTIR.....	30
4.1.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>29</sup> Si) ....	31
4.1.5) Análise Térmica (TG/TPD) .....	33
4.1.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD .....	33
4.2) <i>SUPORTE MESOPOROSO Al-MCM-41</i> .....	35
4.2.1) Fluorescência de Raios X (FRX-EDX) .....	35
4.2.2) Difração de Raios X .....	36
4.2.3) Análise das Propriedades Texturais.....	37
4.2.4) Espectroscopia FTIR.....	38
4.2.5) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>27</sup> Al) ....	39
4.2.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/ TPD .....	39
4.3) <i>ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> - HPW)</i> .....	40
4.3.1) Difração de Raios X .....	40
4.3.2) Análise das Propriedades Texturais.....	41
4.3.3) Espectroscopia FTIR.....	41
4.3.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>31</sup> P) ....	42
4.3.5) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD.....	43
4.4) <i>CATALISADORES SUPOSTADOS HPW/MCM-41</i> .....	44
4.4.1) Difração de Raios X .....	44
4.4.2) Análise das Propriedades Texturais.....	46



4.4.3) Espectroscopia FTIR.....	48
4.4.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>31</sup> P).....	48
4.4.5) Análise Térmica (TG/TPD).....	49
4.4.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD.....	50
<b>4.5) CATALISADORES SUPORTADOS HPW/Al-MCM-41 .....</b>	<b>52</b>
4.5.1) Difração de Raios X .....	52
4.5.2) Análise das Propriedades Texturais.....	54
4.5.3) Espectroscopia FTIR.....	56
4.5.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>31</sup> P).....	56
4.5.5) Análise Térmica (TG/TPD).....	57
4.5.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD.....	57
<b>4.6) CATALISADOR SUPORTADO 20%WO<sub>3</sub>/USY.....</b>	<b>58</b>
4.6.1) Caracterização estrutural e textural.....	59
4.6.2) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD.....	60
<b>4.7) APLICAÇÕES CATALÍTICAS.....</b>	<b>61</b>
4.7.1) <i>Reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal</i> .....	61
4.7.2) Reação de esterificação do ácido oléico com etanol.....	68
<b>4.8) SÍNTESE DE UM NOVO CATALISADOR .....</b>	<b>69</b>
4.8.1) Resultados e Discussão da amostra HPW-MCM-41-sd.....	70
<b>5) CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>6) REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

## **Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)**

$a_0$  – Parâmetro mesoporoso

Al-MCM-41 – MCM-41 modificada com alumínio

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CTMACl – Cloreto de cetiltrimetilamônio

$d_{100}$  – Distância interplanar do plano (100)

DDA – Dodecilamina

DRX – Difração de Raios X

FRX-EDX – Fluorescência de Raios X por energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

HPA – Heteropoliácido

$H_3PW_{12}O_{40}$  ou HPW – Ácido 12-tungstofosfórico

HPW/MCM-41 – MCM-41 suportada com heteropoliácido

HPW/Al-MCM-41 – Al-MCM-41 suportada com heteropoliácido

HPW-MCM-41-sd – MCM-41 com heteropoliácido incorporado diretamente na síntese (sd)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

RMN-RAM – Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico

MCM – Mobil Composition of Mater

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m/m% – porcentagem em massa

MSU – Michigan State University

Py – piridina

SBET – Área superficial específica analisada pelo método BET

T – Temperatura

t – tempo

TEOS – Tetraortossilicato de etila

TG – Termogravimetria  
TGA – Análise térmica diferencial  
TIPB – 1,3,5 –triisopropilbenzeno  
TMA – Tetrametilamônio  
TPA – Tetrapropilamônio  
TPD – Termodessorção programada  
USY – Zeólita Y ultra-estável

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Artigos referentes à síntese da MCM-41, modificada da ref [2].</i>	4
<i>Tabela 2. Principais catalisadores heterogêneos utilizados na reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.</i>	13
<i>Tabela 3. Valores das propriedades texturais da MCM-41 calcinada.</i>	30
<i>Tabela 4. Resultados obtidos após deconvolução dos espectros de RMN-RAM de <sup>29</sup>Si dos mesoporos sintetizados.</i>	32
<i>Tabela 5. Freqüências na região do infravermelho relacionadas a cada tipo de sítio ácido. Tabela modificada da ref [131].</i>	34
<i>Tabela 6. Valores teóricos e experimentais para Al-MCM-41 sintetizada e calcinada.</i>	35
<i>Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores mesoporosos sintetizados.</i>	37
<i>Tabela 8. Valores da área superficial, diâmetro de poro e volume de poro do HPW comercial.</i>	41
<i>Tabela 9. Valores do espaço interplanar (<math>d_{100}</math>), parâmetro mesoporoso (<math>a_0</math>), área superficial, tamanho do poro e volume de poro dos catalisadores suportados.</i>	46
<i>Tabela 10. Valores da densidade de Keggin e da cobertura da monocamada dos catalisadores sintetizados.</i>	47
<i>Tabela 11. Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD e relação Brønsted/ligação hidrogênio (B/LH).</i>	50
<i>Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores suportados HPW/Al-MCM-41.</i>	54
<i>Tabela 13. Valores da densidade de Keggin e da cobertura da monocamada dos dois catalisadores sintetizados.</i>	56
<i>Tabela 14. Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD.</i>	58
<i>Tabela 15. Valores das propriedades texturais para o catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY.</i>	59
<i>Tabela 16. Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD e relação ligação hidrogênio/Brønsted (LH/B).</i>	60
<i>Tabela 17. Conversão e estereosseletividade para o (-)-isopulegol obtidas para a reação intramolecular do (+)-citronelal<sup>a</sup>.</i>	62
<i>Tabela 18. Resultados para o catalisador 20%HPW/MCM-41 em diferentes tempos reacionais<sup>a</sup>.</i>	65
<i>Tabela 19. Resultados para a reação de esterificação do ácido oléico com etanol para diferentes catalisadores.</i>	69

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Principais categorias dos materiais mesoestruturados, modificada da ref [11].</i>	2
<i>Figura 2. Estrutura da MCM-41 [15,16].</i>	3
<i>Figura 3. Mecanismo proposto originalmente para a síntese da MCM-41 [5,11].</i>	5
<i>Figura 4. Proposta mecanística para a síntese da MCM-41 [5,11].</i>	6
<i>Figura 5. Representação do ânion de Keggin [85].</i>	8
<i>Figura 6. Estrutura primária, secundária e terciária dos HPAs, modificada da ref [88].</i>	9
<i>Figura 7. Estrutura dos sítios protônicos em <math>H_3[PW_{12}O_{40}].6H_2O</math> [82].</i>	10
<i>Figura 8. Reação para a obtenção do (-)-mentol.</i>	11
<i>Figura 9. Possíveis isômeros formados na reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.</i>	11
<i>Figura 10. Processo industrial de Takasago et al. - Síntese do (-)-mentol a partir do mirceno [100].</i>	12
<i>Figura 11. Mecanismo proposto por Chuah et al. [108] para a ciclização do (+)-citronelal.</i>	14
<i>Figura 12. Mecanismo proposto para a reação de ciclização intramolecular do citronelal. Figura modificada da ref [105].</i>	14
<i>Figura 13. Equação representativa da reação de esterificação [94].</i>	15
<i>Figura 14. Aparato experimental para a síntese da MCM-41.</i>	19
<i>Figura 15. Representação esquemática do procedimento de impregnação.</i>	20
<i>Figura 16. Representação esquemática da estrutura da MCM-41 modificada da ref [19].</i>	23
<i>Figura 17. Difractogramas da MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.</i>	27
<i>Figura 18. Curvas de isoterma da amostra calcinada MCM-41 (a) adsorção/dessorção de <math>N_2</math> e (b) distribuição de poros.</i>	29
<i>Figura 19. Espectros de FTIR da MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.</i>	30
<i>Figura 20. Espectro de RMN-RAM de <math>^{29}Si</math>: (a) MCM-41 calcinada e (b) deconvolução dos picos.</i>	32
<i>Figura 21. Curvas de TG/DTG da amostra MCM-41 calcinada.</i>	33

<i>Figura 22. Espectro de FTIR da MCM-41 após adsorção gasosa de piridina.</i>	34
<i>Figura 23. Difrátogramas da Al-MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.</i>	36
<i>Figura 24. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na amostra Al-MCM-41 calcinada.</i>	37
<i>Figura 25. Espectros de FTIR da Al-MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.</i>	38
<i>Figura 26. Espectro de RMN-RAM de <sup>27</sup>Al para a amostra Al-MCM-41 calcinada.</i>	39
<i>Figura 27. Espectro de FTIR após adsorção gasosa de piridina da amostra Al-MCM-41.</i>	40
<i>Figura 28. Difrátograma do HPW comercial.</i>	41
<i>Figura 29. Espectro de FTIR do HPW comercial.</i>	42
<i>Figura 30. Espectro de RMN-RAM de <sup>31</sup>P do HPW comercial.</i>	43
<i>Figura 31. Espectro de FTIR do HPW após adsorção gasosa de piridina.</i>	43
<i>Figura 32. Difrátogramas dos catalisadores HPW/MCM-41 calcinados.</i>	45
<i>Figura 33. Espectros de RMN-RAM de <sup>31</sup>P do catalisador 20%HPW/MCM-41 calcinado.</i>	48
<i>Figura 34. Espectro de TG do catalisador 20%HPW/MCM-41 em atmosfera de N<sub>2</sub>.</i>	49
<i>Figura 35. Distribuição da força dos sítios ácidos após adsorção gasosa de piridina.</i>	51
<i>Figura 36. Espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção de piridina gasosa.</i>	52
<i>Figura 37. Difrátogramas dos catalisadores HPW/Al-MCM-41 calcinados.</i>	53
<i>Figura 38. Curvas de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> nos catalisadores calcinados: (a) 10%HPW/Al-MCM-41 e (b) 20%HPW/Al-MCM-41.</i>	55
<i>Figura 39. Espectros de RMN-RAM de <sup>31</sup>P para as amostras calcinadas: (a) 10%HPW/Al-MCM-41 e (b) 20%HPW/Al-MCM-41.</i>	56
<i>Figura 40. Espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção gasosa de piridina.</i>	58
<i>Figura 41. Difrátograma de raios X das amostras USY e 20%WO<sub>3</sub>/USY.</i>	59
<i>Figura 42. (a) espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção gasosa de piridina e (b) distribuição da força ácida após FTIR.</i>	61

<i>Figura 43. Valores das conversões e das seletividades do catalisador 20%HPW/MCM-41 após quatro ciclos reacionais.</i>	66
<i>Figura 44. Microscopias das amostras: (a) MCM-41 pura, (b) 20%HPW/MCM-41 antes da reação e (c) 20%HPW/MCM-41 após 1 h de reação.</i>	67
<i>Figura 45. Mecanismo proposto para a reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal utilizando catalisadores HPW/MCM-41.</i>	68
<i>Figura 46. Difratoograma da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.</i>	71
<i>Figura 47. Espectro de FTIR da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.</i>	71
<i>Figura 48. Espectro de RMN-RAM de <sup>31</sup>P da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.</i>	72
<i>Figura 49. Difratoograma de raios X da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias e calcinada a 385 °C por 5 h.</i>	73
<i>Figura 50. Espectro de FTIR da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias e submetida ao processo de extração por 24 h em soxhlet com: (a) diclorometano e (b) hexano.</i>	74
<i>Figura 51. Curvas de isoterma da amostra 2%HPW/MCM-41.</i>	86
<i>Figura 52. Curvas de isoterma da amostra 5%HPW/MCM-41.</i>	87
<i>Figura 53. Curvas de isoterma da amostra 15%HPW/MCM-41.</i>	88
<i>Figura 54. Curvas de isoterma da amostra 20%HPW/MCM-41.</i>	89
<i>Figura 55. Curvas de isoterma da amostra 40%HPW/MCM-41.</i>	90
<i>Figura 56. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra MCM-41 pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	91
<i>Figura 57. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra Al-MCM-41 pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	92
<i>Figura 58. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra HPW puro: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	93
<i>Figura 59. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 2%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	94
<i>Figura 60. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 5%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	95

<i>Figura 61. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 15%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 62. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 20%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 63. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 40%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 64. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 10%HPW/Al-MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 65. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 20%HPW/Al-MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 66. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra USY pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 67. Espectros de RMN de <math>^1\text{H}</math> da amostra 20%WO<sub>3</sub>/USY: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.</i>	<i>102</i>



## **1) INTRODUÇÃO**

A grande importância da Química, nos dias atuais, consiste na produção de inúmeros produtos fundamentais à humanidade. Catálise é um dos pilares fundamentais da Química Verde, a qual procura reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas. Proteção ambiental e benefícios econômicos são simultaneamente almejados quando se desenvolvem catalisadores e/ou sistemas catalíticos novos [1]. Assim, a procura por novos catalisadores tem se tornado um ponto primordial na pesquisa científica.

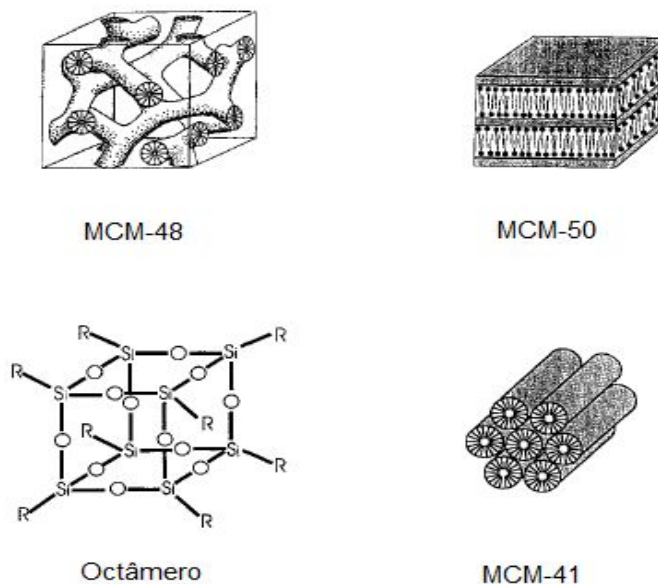
O termo peneira molecular foi descoberto por McBain em 1932 quando ele observou que o mineral chabazita apresentava propriedades de adsorção seletiva de moléculas com diâmetros menores que 5 Å [2,3].

Essas peneiras moleculares têm atraído muita atenção dos pesquisadores, pois apresentam grande utilidade como suportes e/ou catalisadores para aplicações industriais [4]. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esses materiais porosos podem ser agrupados em três classes baseadas no diâmetro dos poros ( $d$ ): microporosos  $d < 2,0$  nm, mesoporosos  $2 \leq d \leq 50$  nm e macroporosos  $d > 50$  nm [5]. Os exemplos mais significativos desses materiais são zeólitas, peneiras moleculares mesoporosas e aluminossilicatos amorfos, respectivamente [2,6].

Zeólitas, por definição, são aluminossilicatos cristalinos tridimensionais hidratados de estrutura aberta, constituídos por tetraedros de  $TO_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio [7] com composição variada dependendo das condições de síntese. Esses materiais são muito explorados pela indústria química e petroquímica e, atualmente, modificações em suas estruturas por meio de impregnações de metais ou moléculas têm sido estudadas na literatura [5,8,9].

Yanagisawa *et al.* [10] em 1990 sintetizaram um material mesoporoso característico de uma nova classe a partir da intercalação de cátions de alquiltrimetilamônio de cadeia longa dentro de camadas de silicato de kanemita, sendo as espécies orgânicas removidas por calcinação. Esse material foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de  $^{29}Si$  e difração de raios X, porém esses dados foram esquecidos pelo meio acadêmico.

Em 1992, uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas, a M41S, foi descoberta pelos pesquisadores da Mobil Oil Company [2,11-13]. Esses novos materiais mesoestruturados periódicos têm sido agrupados em quatro principais categorias conforme mostrado na Figura 1.

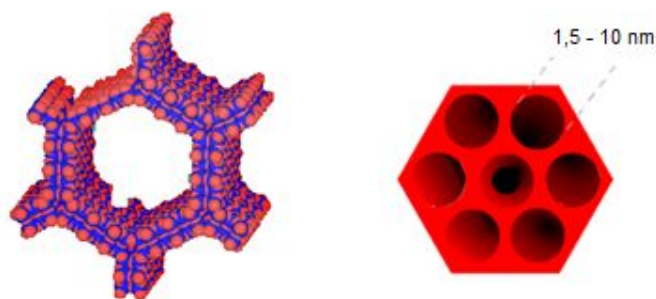


**Figura 1.** Principais categorias dos materiais mesoestruturados, modificada da ref [11].

A MCM-48 apresenta estrutura cúbica e sistema de poros tridimensionais, a MCM-50 possui uma estrutura lamelar instável e o octâmero orgânico molecular compreende espécies de compostos de sílica ligadas ao agente direcionador de estrutura, sendo também instável. Já a MCM-41 possui um arranjo hexagonal de relativa facilidade de síntese, sendo a estrutura mais estudada dessa família [11,12].

### 1.1) PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41

Dentre as peneiras moleculares mesoporosas, a **Mobil Composition of Mater** (MCM-41) é a principal representante da família M41S (Figura 2). É um material puramente de silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, formando uma estrutura que apresenta ordenamento a longa distância [14]. Suas principais propriedades são: poros ordenados e uniformes, elevada área superficial ( $> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta estabilidade térmica ( $> 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), hidrotérmica, química, mecânica e grande capacidade de adsorção [5,11,13,14].



**Figura 2.** Estrutura da MCM-41 [15,16].

Nos trabalhos pioneiros de preparação dessa peneira molecular, os pesquisadores utilizaram haletos de trimetilamônio como agente direcionador de estrutura e uma combinação de silicato de sódio, tetraortossilicato de etila, sílica fundida e Ludox como fontes de silício. Foram usados como agentes mineralizantes o hidróxido de sódio e hidróxido de tetraetilamônio. A solução foi mantida a temperatura entre 100 e 150 °C por 24-144 h. Posteriormente, o sólido foi filtrado, lavado e seco, para finalmente ser calcinado a 540 °C sob fluxo de N<sub>2</sub> ou ar [12].

Atualmente, diferentes procedimentos tanto em temperatura ambiente como por métodos hidrotérmicos [17] têm sido propostos para a obtenção da MCM-41. Devem estar presentes na síntese três componentes principais: direcionador de estrutura, fonte de silício e mineralizante (ácido ou básico). O direcionador orienta a formação da estrutura da MCM-41 e influencia no tamanho dos poros do material obtido [18-27] e o mineralizante serve para a dissolução da fonte de silício.

Diversos artigos relatando a síntese de MCM-41 têm sido publicados conforme observado na Tabela 1. Esses visam melhorar as condições de síntese, gerando materiais com maior acidez ou a obtenção de MCM-41 híbridas, além de tentar elucidar os mecanismos da síntese.

**Tabela 1.** Artigos referentes à síntese da MCM-41, modificada da ref [2].

Pesquisadores	Razão molar do gel	T (°C)	t (h)
Kresge <i>et al.</i> 1992	2,6OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3CTA <sup>a</sup> :8,4TMA <sup>b</sup> :382H <sub>2</sub> O	150	48
Beck <i>et al.</i> 1992	2,6OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3[C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> ] <sup>c</sup> :8,4TMA:382H <sub>2</sub> O	150	48
Chen <i>et al.</i> 1993	30SiO <sub>2</sub> :0,4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2,6CTA:4,5TMAOH:500H <sub>2</sub> O	70-150	24-240
Vartuli <i>et al.</i> 1994	30SiO <sub>2</sub> /CTAOH = 2	100	48
Huo <i>et al.</i> 1994	26,9H <sup>+</sup> :30SiO <sub>2</sub> :3,5CTA:3800H <sub>2</sub> O	ambiente	0,5-24
Beck <i>et al.</i> 1994	30SiO <sub>2</sub> /15[C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> ] <sup>d</sup> = 2, pH = 10, 11 m/m% de surfactante na mistura total	100-200	
Tanev <i>et al.</i> 1994	0,6H <sup>+</sup> :30SiO <sub>2</sub> :192C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:8DDA <sup>e</sup> :1060H <sub>2</sub> O	ambiente	18
Reddy <i>et al.</i> 1994	5,1Na <sub>2</sub> O:30SiO <sub>2</sub> :0,6VO <sub>2</sub> :15CTA:900H <sub>2</sub> O	100	144
Corma <i>et al.</i> 1994	30SiO <sub>2</sub> :0,5TiO <sub>2</sub> :5,2CTA:7,6TMAOH:715H <sub>2</sub> O	140	28
Zhao <i>et al.</i> 1995	4,0(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6CTA:700H <sub>2</sub> O	100	72
Schmidt <i>et al.</i> 1995	13OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :xAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2,1C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> :500H <sub>2</sub> O	100	24
Borade <i>et al.</i> 1995	6,5OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,9CTA:2,7TMA:3660H <sub>2</sub> O	100	16-70
Luan <i>et al.</i> 1995	7,8OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :8CTA:7,8TMA:1755H <sub>2</sub> O	150	48
Ryoo <i>et al.</i> 1995	15OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5CTA:1125H <sub>2</sub> O	100	72
Sayari <i>et al.</i> 1995	2,3OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :x(Ti,V)O <sub>2</sub> :5,8[(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )(C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> )] <sup>f</sup> :7,6TMAOH:2165H <sub>2</sub> O	100-150	30-168
Yuan <i>et al.</i> 1995	15OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :0,3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6CTA	150	168-240
Sayari <i>et al.</i> 1995	2,5Na <sub>2</sub> O:30SiO <sub>2</sub> :(6,25-∞)BO <sub>2</sub> :4,8CTA:1890H <sub>2</sub> O	100	24
Zhao e Goldfarb, 1995	(4,7-14,3)OH <sup>-</sup> :30SiO <sub>2</sub> :(0,01-2,6)MnO:3,5CTA:4000H <sub>2</sub> O	21-100	72

a) CTA = cetiltrimetilamônio [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>]

b) TMA = (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>

c) n = 8, 9, 10, 12, 14, 16

d) n = 6, 8, 10, 12, 14, 16

e) DDA = dodecilamina [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>]

f) n = 1-12

A preparação da MCM-41 pode ser realizada utilizando um amplo espectro de direcionadores e uma ampla faixa de condições de síntese. Os exemplos mais comuns do agente modelador de estrutura são os sais quaternários de amônio como hidróxidos ou haletos de tetrapropilamônio (TPA) e cetiltrimetilamônio (CTA). As fontes de silício podem ser sílica amorfa, kanemita e alcóxidos de silício, enquanto que como agente mineralizante a solução de hidróxido de sódio, amônia concentrada ou ácidos concentrados têm sido bastante utilizados [13,17-19].

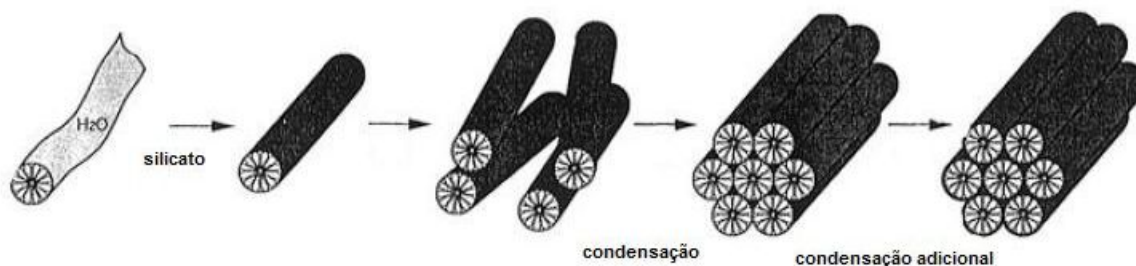
Diferentes possíveis rotas para materiais hexagonais com várias composições têm sido propostas. O mecanismo originalmente proposto na formação da estrutura da MCM-41 está mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Mecanismo proposto originalmente para a síntese da MCM-41 [5,11].

Ao adicionar o surfactante ao solvente (normalmente água) ocorre a formação de micelas esféricas que são transformadas em bastões com o aumento da concentração do agente direcionador. Em seguida, uma estrutura hexagonal líquida é obtida a partir do ordenamento desses bastões. A adição da fonte de silício permite a incorporação desses íons nessa estrutura hexagonal líquida, podendo ser os compostos orgânicos eliminados através dos métodos de calcinação [7,13,18,19] ou extração por solvente [20-23].

Outro mecanismo proposto não considera a formação da estrutura hexagonal líquida, pois devido às repulsões eletrostáticas esta seria energeticamente desfavorável. Assim, o bastão do surfactante na água seria primeiramente recoberto por uma camada de silicato para depois ocorrer a condensação dos grupos silanóis e o empacotamento hexagonal da MCM-41 (Figura 4) [5,11].



**Figura 4.** Proposta mecanística para a síntese da MCM-41 [5,11].

Dentre os dois mecanismos prováveis de síntese, o segundo apresenta-se mais coerente, pois leva em consideração que não há a formação de uma estrutura hexagonal líquida desfavorável energeticamente.

### 1.2) MODIFICAÇÕES NA MATRIZ MESOPOROSA DA MCM-41

Devido às suas propriedades interessantes, os pesquisadores têm estudado os materiais do tipo MCM-41 em inúmeras aplicações como adsorção, troca iônica, hospedeiros moleculares, membranas, cromatografia, materiais de transferência de elétrons além de serem utilizados na catálise [11]. Segundo Zhao *et al.* [2], a decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio também têm despertado muito interesse nos últimos anos.

Entretanto, as peneiras moleculares puramente de silício possuem uso limitado devido à pequena quantidade de sítios ácidos ativos ou de oxi-redução em suas matrizes [13,24]. Assim, para que esse material seja proveitoso em aplicações catalíticas é essencial que a incorporação de íons metálicos aconteça na sua rede mesoporosa. Diversas publicações mostram a modificação da peneira molecular com os íons: alumínio [5,6,24-28], vanádio [2,18], nióbio [17,29], estanho [29], titânio [2,5], bário [30], níquel [31,32], cromo [33], zircônio [13,34], platina [26], cério [35-37], sódio [2], césio [2], boro [38-45], gálio [46-49], paládio [50], magnésio [51], entre outros. Assim, a escolha do metal a ser incorporado na estrutura mesoporosa está diretamente associada à aplicação que se deseja dar a este catalisador.

### 1.3) PENEIRA MOLECULAR DO TIPO Al-MCM-41

A incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser realizada utilizando diferentes reagentes como: aluminato de sódio [5,6], isopropóxido

de alumínio [5,6,26,27], sulfato de alumínio [5,26] e pseudo boemita [5,26]. Dentre essas fontes, as que apresentam características catalíticas mais apropriadas são o isopropóxido de alumínio e o sulfato de alumínio, pois permitem uma maior geração de alumínio coordenado tetraedricamente, o qual promove a compensação da carga negativa do alumínio com  $H^+$  na estrutura (acidez de Brønsted), resultando em um aumento das características ácidas do material [5,52].

Outro fator importante a ser determinado é a razão observada entre silício e alumínio (Si/Al) na estrutura. Essa razão pode variar de 2 a 80 [5,6,24,26-28] e permite inferir se o alumínio está coordenado tetraédrica (nas paredes da estrutura hexagonal) ou octaedricamente (fora da estrutura) [28]. Sendo assim, quanto menor a razão mais alumínios tetraédricos serão gerados, proporcionando a preparação de compósitos que podem abrir novas oportunidades para a engenharia de moléculas seletivas dentro da superfície interna dos mesoporos [24].

Esse material modificado tem sido utilizado em diferentes aplicações. Segundo Corma [5], os poros largos da MCM-41 combinados com a acidez das paredes contendo Al tornam o material um bom catalisador para o craqueamento catalítico de moléculas grandes. Esses materiais resolveriam os problemas difusionais impostos pelos microporos das zeólitas nas conversões catalíticas [5,17,35].

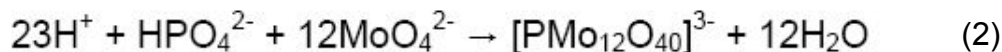
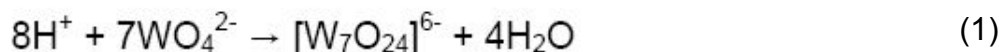
As reações de hidrocraqueamento de 1,3,5-triisopropilbenzeno (TIPB), isopropilação de naftaleno e hidrogenação de naftaleno e fenantreno também já foram reportadas na literatura [26]. Reddy *et al.* [26] concluíram que a MCM-41 modificada com Al apresentava características interessantes para ser utilizada em reações catalisadas por ácidos. Assim, diversas reações foram estudadas utilizando Al-MCM-41 como catalisador, tendo como exemplo: hidroconversão de n-heptano [53], alquilação de tolueno com 1-dodecano [54], esterificação de ácido palmítico para a produção de biodiesel [55], hospedeiro para ibuprofeno na distribuição de drogas [56], isopropilação de tolueno [57], reação de acetalização de D-glicose com n-butanol [58], rearranjo do óxido isoforona [59], transformação de metilciclohexano [60], rearranjo do alilfeniléter [61], alquilação de Friedel-Crafts [62], conversão de cumeno [63], pirólise de biomassa [64-67], hidrogenação de naftaleno [68], síntese de diesel [69], isopropilação de *m*-cresol [70], isopropilação de fenol [71], esterificação do ácido acético [72-74],

esterificação do ácido tereftálico [75], acetilação de ciclohexanona [76], reação de isobutilbenzeno com isopropanol [77], decomposição de polietileno [78], n-alkilação de anilina [79], conversão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [80], entre outras.

Outra importante função assumida pelas peneiras moleculares mesoporosas é a de servirem de suporte para materiais que apresentam pequena área superficial. Assim, a impregnação de heteropoliácidos, especialmente o ácido 12-tungstofosfórico (HPW), nesses materiais pode ser investigada.

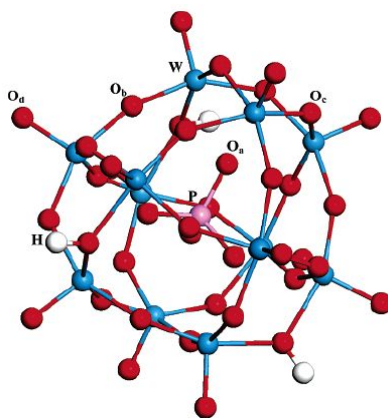
#### 1.4) ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO ( $H_3PW_{12}O_{40}$ - HPW)

Heteropoliácidos (HPAs) são formados pela condensação de dois ou mais oxoânions diferentes [81] obtidos tipicamente em soluções aquosas ácidas [82], conforme mostrado nas Equações 1 e 2.



Eles podem ser representados pela fórmula geral  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  com  $x \leq m$ , onde X pode ser uma variedade de elementos dos grupos I a VII (usualmente P, Si, As, Sb, Ge, etc.) e M pode ser Mo, W, V, Nb, Ta, ou misturas destes elementos em seus estados de oxidação mais elevados ( $d^0$ ,  $d^1$ ) [82].

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é descrito na literatura como um superácido, sendo considerado um dos ácidos mais fortes da série de heteropoliácidos [83,84], apresentando razão entre X e M de 1:12, denominada de estrutura de Keggin [84] (Figura 5).

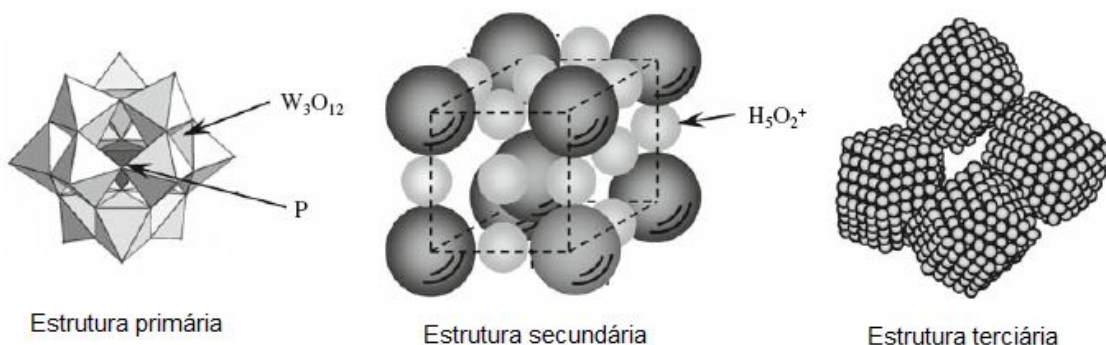


**Figura 5.** Representação do ânion de Keggin [85].



Suas principais características são sua forte acidez de Brønsted [82,86], fácil disponibilidade e extrema estabilidade em solução e no estado sólido, assim como sua utilização em sistemas homogêneos e heterogêneos [86-89]. Contudo, sua principal desvantagem está na sua baixíssima área superficial ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [88,89]. Para tanto, essas propriedades podem ser melhoradas quando se utiliza o HPA suportado em materiais que possuem grande área superficial como a MCM-41 ou MCM-41 modificada com alumínio.

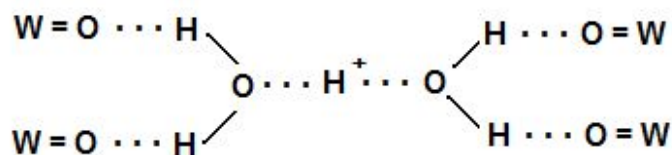
Para entender como os heteropoliácidos têm sido bastante estudados em catálise heterogênea, suas classes estruturais devem ser explicadas (Figura 6).



**Figura 6.** Estrutura primária, secundária e terciária dos HPA, modificada da ref [88].

A estrutura primária é determinada pela molécula de cluster do óxido metálico. O arranjo tridimensional com cátions, água de cristalização e outras moléculas formam a estrutura secundária dos HPA. Já a estrutura terciária representa o tamanho das partículas, a estrutura porosa, a distribuição dos poros da partícula, etc [82,88].

Outro fator interessante observado nos HPA é a presença de dois diferentes tipos de prótons: os não hidratados e os hidratados,  $[H(H_2O)_n]^+$ . Os prótons não hidratados são muito menos móveis e estão localizados nos oxigênios periféricos do poliânion. Já os prótons hidratados ligam-se aos oxigênios terminais,  $M=O$ , e não aos em ponte,  $M-O-M$ . Assim, os sítios protônicos deste sólido podem ser representados por íons  $H_2O_5^+$ , que unem quatro heteropoliânions através de ligações hidrogênio com átomos de oxigênio terminais, conforme mostrado na Figura 7 [82].



**Figura 7.** Estrutura dos sítios protônicos em  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  [82].

### 1.5) REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO INTRAMOLECULAR DO (+)-CITRONELAL

Os óleos essenciais constituem as principais matérias-primas das indústrias ligadas aos setores: farmacêutico, de perfumaria, de condimentos, química, alimentícia, entre outros. Esses existem naturalmente em diversos órgãos das plantas, principalmente nas folhas e consistem em uma mistura de mais de cem substâncias sólidas, líquidas e outras voláteis, quimicamente complexas e variáveis na sua composição [90]. Cotidianamente, inúmeros produtos que utilizamos como balas, cremes dentais, perfumes, produtos farmacêuticos, detergentes e desinfetantes, levam em sua composição o óleo de eucalipto ou os seus derivados [91-98].

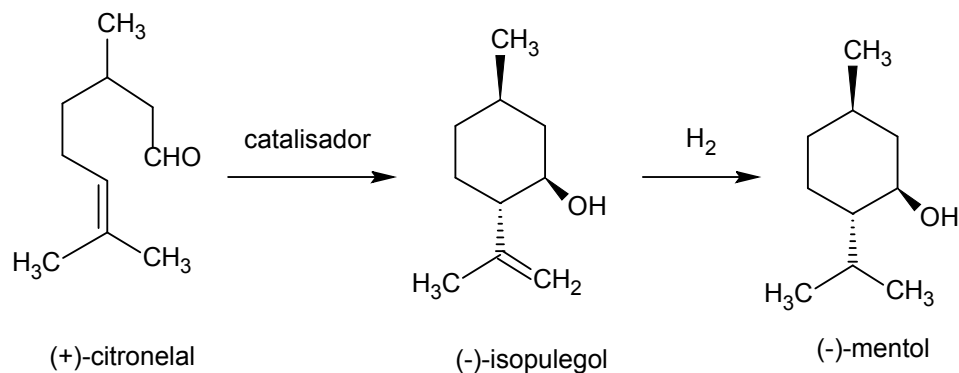
Dentre os derivados dos óleos essenciais, o (-)-mentol se destaca principalmente por suas propriedades únicas, que são o odor característico de hortelã e a sensação de refrescância que proporciona as membranas da pele e mucosas [98,99]. Também é extremamente utilizado nas indústrias cosmética, alimentícia e farmacêutica [91-98]. Além disso, altas doses de mentol podem provocar inibição da sensibilidade, sonolência e estímulo da secreção de mucosas nasais e bucais [100].

Atualmente, os líderes na produção de óleo essencial de menta são os Estados Unidos, tendo a Alemanha papel de destaque também [101]. Em 2007 cerca de 6300 toneladas de (-)-mentol foram sintetizados quimicamente [98].

Diferentes formas de obtenção do (-)-mentol podem ocorrer, destacando a obtenção natural a partir da cristalização do óleo da planta *Mentha Arvensis* e as sínteses industriais a partir de (-)-piperitona, (-)-beta-felandreno, (+)-limoneno, beta-pineno, cresol, timol, isopreno e a partir da ciclização intramolecular do (+)-citronelal [98,102].

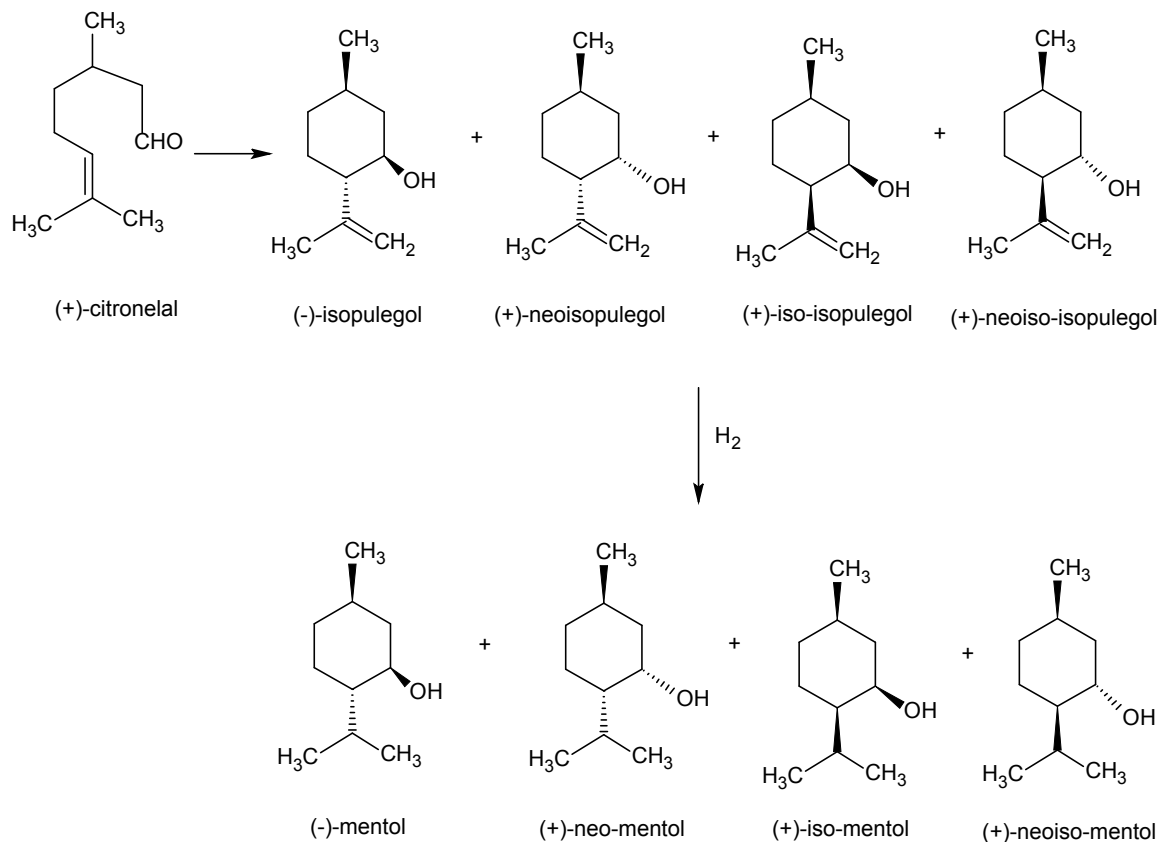
Essa hidrogenação seletiva de aldeídos para a obtenção de álcoois insaturados é uma importante reação relacionada a química fina, tendo despertado bastante o

interesse dos pesquisadores [91]. Essa reação permite a produção de precursores que serão utilizados na síntese do (-)-mentol (Figura 8).



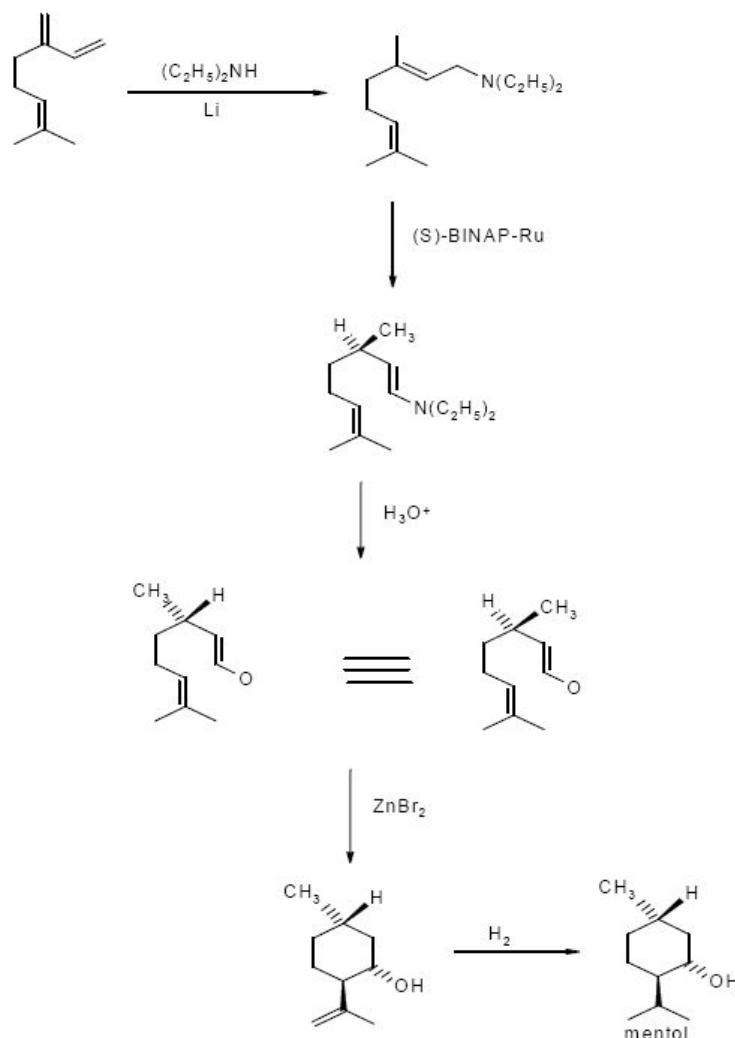
**Figura 8.** Reação para a obtenção do (-)-mentol.

Como a molécula de (+)-citronelal apresenta dois centros quirais, quatro estereoisômeros são possíveis de serem observados a partir da reação de isomerização do (+)-citronelal para o (-)-isopulegol, conforme mostrado na Figura 9. Contudo, apenas o (-)-isopulegol é capaz de formar o produto desejado, (-)-mentol, após hidrogenação [103].



**Figura 9.** Possíveis isômeros formados na reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.

Os catalisadores mais utilizados para esta reação são os sais de zinco, conforme estudado no processo industrial de Tagasako *et al.*, a qual utiliza solução de  $\text{ZnBr}_2$  aquoso em grandes quantidades [92,103,104]. Inicialmente, o mirceno é transformado em (+)-citronelal através de isomerização assimétrica. O aldeído é então ciclizado para (-)-isopulegol sobre o catalisador ácido de Lewis e então hidrogenado ao (-)-mentol (Figura 10) [100]. A razão de (-)-isopulegol para os outros isômeros é de 94:6 e para se melhorar o rendimento da reação a temperatura pode ser aumentada. Atualmente, Tagasako *et al.* patentearam um complexo de alumínio como catalisador, tri(2,6-diarilfenoxi)alumínio, porém tratamentos com NaOH e separação são necessários para se obter o produto desejado [98].



**Figura 10.** Processo industrial de Takasago *et al.* - Síntese do (-)-mentol a partir do mirceno [100].

Diversos estudos têm buscado trabalhar com catalisadores heterogêneos, visto a preocupação mundial com os preceitos da química verde e com o meio ambiente, além da facilidade de separação e reuso. Contudo, todos os estudos buscam a catálise ácida para a realização da reação. Assim, sítios ácidos de Lewis e de Brønsted são pretendidos em todas as investigações. Outro ponto importante a ser avaliado na escolha do mesmo, é a natureza do metal usado no catalisador, visando aliar o metal mais ativo com suportes de áreas superficiais elevados como mostrado na Tabela 2.

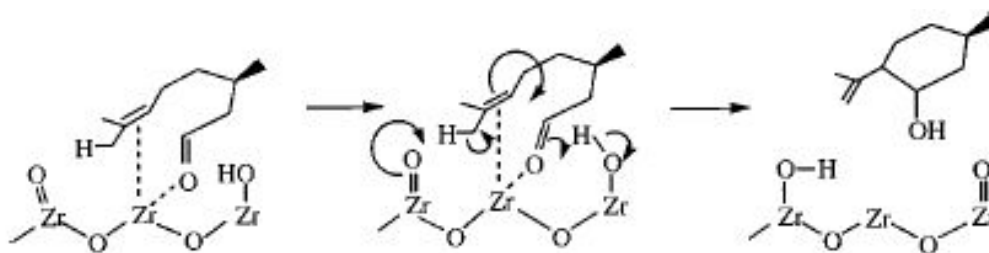
**Tabela 2.** Principais catalisadores heterogêneos utilizados na reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.

<b>Catalisadores</b>	<b>Referências</b>
Beta-11, HZSM-5, MCM-41 e SiO <sub>2</sub>	105
ZnX <sub>2</sub> (X=Cl, Br e NO <sub>3</sub> ) suportados em sílica	103
Ru suportado em SiO <sub>2</sub> modificada	103
HPW/SiO <sub>2</sub>	91,92
Pd/HBEA, Ni/HBEA, Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al-MCM-41	97
Ni/Zr-BEA e Ni/MCM-41	98
ZnBr <sub>2</sub> suportado em diferentes materiais mesoporosos (HMS, MCM-41, SiO <sub>2</sub> , meso-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Al-HMS)	104
Pt/HBEA	106
Cu/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , Cu/SiO <sub>2</sub>	107

A ciclização do (+)-citronelal para o (-)-isopulegol ocorre na presença tanto de sítios ácidos de Lewis como de Brønsted. Porém, a literatura é inconsistente se a força desses sítios ácidos influencia ou não na conversão e na seletividade da reação. Chuah *et al.* [108] consideraram que os melhores rendimentos e seletividades são alcançados com catalisadores contendo fortes sítios de Lewis e fracos sítios de Brønsted. Já Milone *et al.* [92] identificaram que os sítios ácidos de Lewis são melhores na seletividade para o (-)-isopulegol, enquanto que os sítios de Brønsted aumentam a conversão do (+)-citronelal.

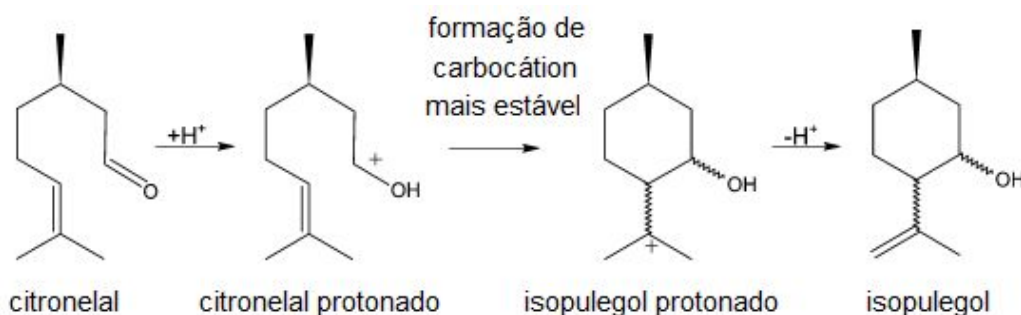
O mecanismo para essa reação do tipo ene ainda está em discussão na literatura. Chuah *et al.* [108] estudaram a reação de ciclização do (+)-citronelal

utilizando zircônia hidratada e outros sólidos ácidos como zeólitas. Eles propuseram um mecanismo, no qual o (+)-citronelal se coordena ao aldeído pelo oxigênio do grupo carbonila e a dupla ligação rica em elétrons se liga ao íon de Zr (Figura 11). Essa orientação do (+)-citronelal favorece a reação intramolecular. Em um estado de transição, a protonação do grupo hidroxil ocorre juntamente com a abstração do hidrogênio do grupo isopropil, seguido pela formação do (-)-isopulegol. Esse mecanismo evidencia a participação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Esses autores sugerem ainda que catalisadores ácidos fortes como zircônia sulfatada, Amberlyst ou Nafion não catalisam somente a ciclização para o (-)-isopulegol, mas também reações paralelas como craqueamento e eterificação.



**Figura 11.** Mecanismo proposto por Chuah *et al.* [108] para a ciclização do (+)-citronelal.

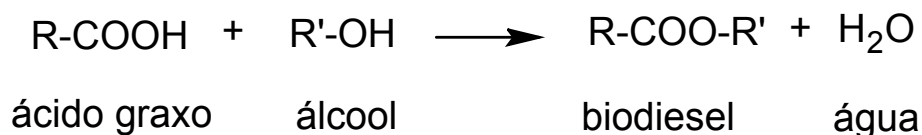
Para Mäki-Arvela *et al.* [105], o mecanismo baseia-se na protonação do grupo carbonil do (+)-citronelal pelo sítio ácido, seguido por um rearranjo intramolecular para formar um carbocátion mais estável e finalmente ocorrer a desprotonação levando a formação do (-)-isopulegol. A Figura 12 mostra o mecanismo proposto pelos autores.



**Figura 12.** Mecanismo proposto para a reação de ciclização intramolecular do citronelal. Figura modificada da ref [105].

## 1.6) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Outra importante reação para a indústria é a reação de esterificação. Os processos de obtenção de ésteres consistem na reação de ácidos carboxílicos com álcool, normalmente etanol ou metanol (Figura 13). Tal reação também pode ser utilizada para a obtenção de combustíveis alternativos como o biodiesel, sendo considerada mais vantajosa que a reação de transesterificação, devido a possibilidade de utilização da borra ácida e a não formação de glicerol [94].



**Figura 13.** Equação representativa da reação de esterificação [94].

O biodiesel tem sido considerado uma excelente alternativa frente aos combustíveis tradicionais oriundos do petróleo. Este já tem sido utilizado nos motores atuais dos carros, apesar de ainda misturado com o diesel, além de proporcionar várias vantagens ambientais tais como, menor emissão de gases poluentes como monóxido de carbono e particulados e a melhora nas propriedades do combustível [109].

Essa reação utiliza como catalisadores ácidos fortes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc.) ou enzimas (lipase, etc) para aumentar o rendimento e a cinética da reação. Tais reagentes não se mostram compatíveis com o novo conceito abordado pela química verde. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos capazes de realizar tais transformações de forma a obter rendimentos iguais ou superiores tem se tornado uma alternativa ambientalmente correta.

Estudos têm mostrado altos rendimentos quando certos catalisadores sólidos ácidos tem sido empregados nessa reação como zircônia sulfatada ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ), óxido de estanho sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ), alumina fosfatada ( $\text{PO}_4^{3-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ácido sulfônico suportado em sílica mesoporosa (SBA-15- $\text{SO}_3\text{H}$ -P123), zeólitas e outros óxidos metálicos [110-114].

## **2) OBJETIVOS**

O trabalho apresentado nesta tese teve como objetivo geral sintetizar, caracterizar e aplicar catalisadores ácidos heterogêneos em reações de utilização industrial.

Os catalisadores sintetizados foram duas peneiras moleculares MCM-41 e MCM-41 modificada pela incorporação de alumínio (Al-MCM-41). A impregnação do ácido 12-tungstosfórico,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , nesses dois materiais mesoporosos (x%HPW/MCM-41 e y%HPW/Al-MCM-41), além do catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY, foram realizadas utilizando o método de impregnação aquosa.

Todos os catalisadores foram empregados na reação intramolecular do (+)-citronelal, a qual foi utilizada para promover a isomerização do (+)-citronelal para o (-)-isopulegol. Uma comparação entre o melhor resultado dos catalisadores mesoporosos com o catalisador suportado na zeólita USY (20%WO<sub>3</sub>/USY) foi realizada através da reação de esterificação do ácido oléico com etanol.

Sendo assim, os objetivos específicos desse trabalho foram:

- ✓ Investigar a síntese e as características texturais da MCM-41,
- ✓ Investigar as modificações ocorridas pela incorporação do alumínio na estrutura da MCM-41;
- ✓ Comparar as propriedades texturais e a acidez dessas duas peneiras moleculares mesoporosas;
- ✓ Estudar a eficiência do método de impregnação aquosa dos catalisadores suportados, observando a dispersão no suporte bem como o aumento da acidez;
- ✓ Caracterizar os catalisadores sintetizados por técnicas variadas, a fim de confirmar a presença do alumínio, do heteropoliácido e do trióxido de tungstênio nos materiais preparados;
- ✓ Aplicar as peneiras moleculares mesoporosas e os catalisadores suportados em uma reação cujo caráter ácido do catalisador seja um parâmetro essencial para o aumento da atividade e da seletividade da mesma;



- ✓ Comparar o melhor resultado dos materiais mesoporosos com o catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY na reação de esterificação do ácido oléico com etanol;
- ✓ Sintetizar um novo catalisador via incorporação direta do heteropoliácido no gel de síntese da peneira molecular.

A estrutura da tese foi subdividida em 3 partes. Na parte experimental, as técnicas e condições experimentais utilizadas no trabalho para a síntese, caracterização estrutural e determinação da acidez foram detalhadamente descritas. Posteriormente, os resultados das sínteses, caracterizações e acidez foram discutidos, bem como os dados obtidos para as duas reações estudadas. Também foram apresentadas as análises de um novo catalisador. Finalmente, as conclusões finais foram feitas e as referências foram apresentadas.

### **3) PARTE EXPERIMENTAL**

Os materiais utilizados, os métodos de síntese dos catalisadores envolvidos, as principais técnicas de caracterização e as reações catalíticas utilizadas neste trabalho estão descritas nessa seção.

#### **3.1) MATERIAIS**

- Hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (aq), solução 30%, Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamônio,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , CTMACl, solução 25%, Sigma-Aldrich;
- Tetraortossilicato de etila,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS, pureza  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich;
- Nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Fluka;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Isopropóxido de alumínio,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ , pureza  $\geq 98\%$ , Aldrich;
- Ácido 12-tungstofosfórico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , HPW, Sigma- Aldrich;
- Tungstato de sódio hidratado,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza 99%, Aldrich;
- Zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  (CBV500) da Zeolyst;
- Ácido clorídrico concentrado,  $\text{HCl}$ , pureza 37%, Vetec;
- (+)-Citronelal, pureza 98%, Sigma-Aldrich;
- Diclorometano P.A.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vetec;
- Ácido oléico,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ , Vetec;
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , Vetec;
- Cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Vetec;
- Sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4$  anidro, Vetec.

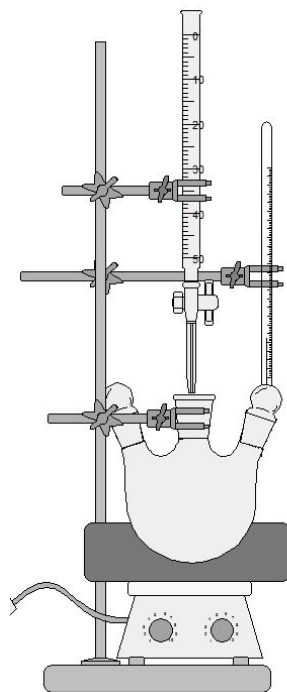
Todos os reagentes foram usados diretamente do frasco, sem prévio tratamento, exceto o (+)-citronelal e o diclorometano que foram destilados antes das reações.

#### **3.2) PREPARAÇÃO DO SUPORTE MESOPOROSO MCM-41**

A MCM-41 foi sintetizada através do método de coprecipitação a temperatura ambiente [17]. Em um balão de 3 L (Figura 14) foram adicionados 510 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 675 mL de água tratada por osmose reversa e 18,25 mL de CTMACl até

homogeneização. Após estabilização da temperatura (30–35)°C, 25 mL de TEOS foram adicionados gota a gota. A solução foi mantida por 5 h em constante agitação, sendo o sólido separado por filtração e lavado com água tratada por osmose reversa até completa eliminação dos íons cloreto. Tal análise foi realizada na água de lavagem adicionando solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>. O produto sólido branco foi então seco a temperatura ambiente por 24 h e calcinado em etapas a 300°C por 3 h e atmosfera oxidante e 550°C por 3 h também em atmosfera oxidante, ambos com taxa de aquecimento de 10°C por minuto (300°C/3 h/ar e 550°C/3 h/ar).

A composição molar da MCM-41 sintetizada contendo apenas Si foi: 525(H<sub>2</sub>O):69(NH<sub>4</sub>OH):0,125(CTMACl):1(TEOS).



**Figura 14.** Aparato experimental para a síntese da MCM-41.

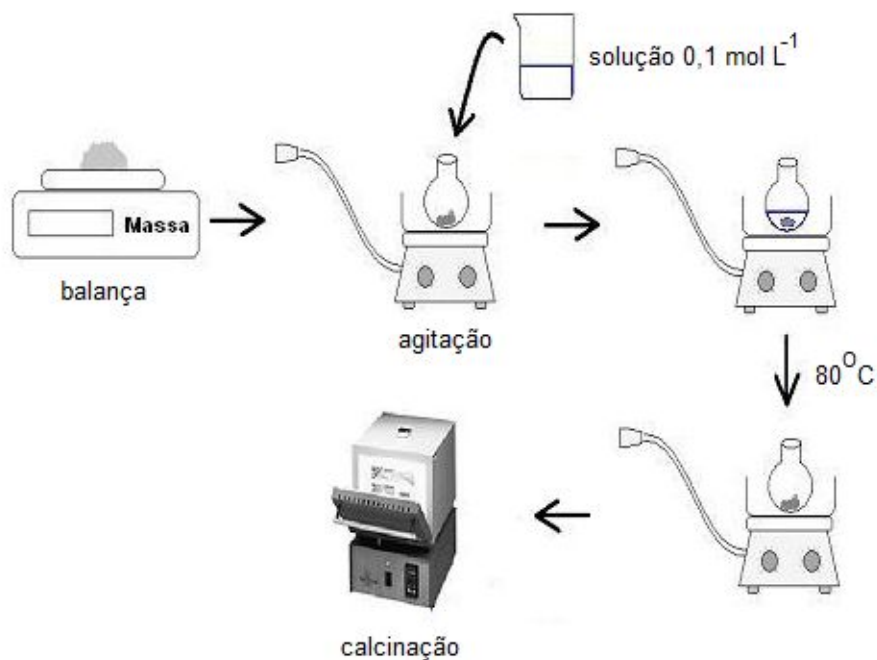
### 3.3) PREPARAÇÃO DA Al-MCM-41

A Al-MCM-41 foi obtida pelo mesmo procedimento descrito para o suporte MCM-41, sendo utilizado como fonte de alumínio o isopropóxido de alumínio na razão Si/Al igual a 6, o qual foi adicionado simultaneamente ao TEOS.

A composição molar final do material sintetizado foi igual a: 525(H<sub>2</sub>O):69(NH<sub>4</sub>OH):0,125(CTMACl):0,169([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>3</sub>Al):1(TEOS).

### 3.4) PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS ( $x\%$ HPW/MCM-41 e $y\%$ HPW/Al-MCM-41)

A impregnação do ácido 12-tungstofosfórico no suporte sintetizado e calcinado foi realizada utilizando o método de impregnação aquosa, que consiste em dissolver uma quantidade pré-determinada de HPW em HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e adicioná-lo ao suporte. O volume utilizado de ácido foi de 10 mL de solução para cada 1 g de suporte. A mistura do precursor com o suporte foi vigorosamente agitada a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  até a completa evaporação da água, gerando assim os catalisadores sólidos desejados. As amostras foram então calcinadas a  $200^\circ\text{C}/6 \text{ h/ar}$ . As amostras foram preparadas para obter quantidades de HPW na faixa de 2 a 40 m/m% para o suporte MCM-41. Para o suporte Al-MCM-41 as quantidades em massa foram de 10 e 20 m/m%. A Figura 15 mostra uma representação esquemática do procedimento de impregnação.



**Figura 15.** Representação esquemática do procedimento de impregnação.

### 3.5) SÍNTESE DO CATALISADOR 20%WO<sub>3</sub>/USY

Inicialmente, a zeólita NH<sub>4</sub>USY foi calcinada a 550°C por 8 h em mufla para gerar a sua forma protônica, HUSY ou simplesmente USY, a qual foi utilizada como suporte.

O ácido tunguístico, WO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, utilizado como precursor do óxido, foi sintetizado a partir do tratamento ácido do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. Após 4 h de reação, o produto foi filtrado e lavado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e água destilada. O produto foi então seco a temperatura ambiente [93].

O método utilizado para a síntese do catalisador 20m/m%WO<sub>3</sub>/USY foi o mesmo que o usado para a preparação dos catalisadores HPW/MCM-41 e HPW/Al-MCM-41, porém em meio neutro. Após a síntese, o material foi calcinado em um forno mufla a 550°C por 8 h [115].

### 3.6) SÍNTESE DE UM NOVO CATALISADOR - HPW-MCM-41-sd

O catalisador HPW-MCM-41-sd foi preparado adicionando-se, em um balão de 3 L, 560 mL de água tratada por osmose reversa, 120 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 12,65 g de heteropoliácido diretamente do frasco, permitindo uma razão entre Si e HPW de 25. Em seguida, foram adicionados 18,25 mL de CTMACl até homogeneização (650 rpm). Após estabilização da temperatura (30–35)°C, 25 mL de TEOS foram adicionados gota a gota. A solução foi mantida por 5 h, 48 h e 7 dias em constante agitação. O sólido branco formado foi centrifugado, lavado com água tratada por osmose reversa até a completa eliminação dos íons cloreto e centrifugado novamente. Este foi seco a 100°C por 1 h em forno a vácuo e então submetido a processos de retirada do direcionador de estrutura.

O tempo de cristalização da amostra foi variado em virtude de ser uma síntese ácida da MCM-41, sendo testados os tempos de reação de 5 h, 48 h e 7 dias. Os procedimentos utilizados para o desbloqueio dos poros do material mesoporoso foram:

1. calcinação da amostra a 300°C/3 h/ar e 550°C/3 h/ar;
2. calcinação da amostra a 300°C/3 h/ar e 400°C/3 h/ar;
3. calcinação da amostra em uma única etapa 385°C/5 h/ar;
4. extração do template utilizando hexano e diclorometano, separadamente, por 24 h em soxhlet.

### 3.7) REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO INTRAMOLECULAR DO (+)-CITRONELAL

A reação intramolecular do (+)-citronelal foi realizada utilizando catalisadores secos a 300°C/4 h. Após resfriamento sob atmosfera inerte, cada um dos catalisadores (aproximadamente 10 m/m% frente a quantidade de (+)-citronelal) foi transferido para um balão até resfriarem. 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> previamente seco foi adicionado e a esta suspensão foi introduzido 1 mmol de (+)-citronelal destilado. A mistura foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente. O tempo reacional foi controlado, variando de 30 min a 3 h de reação. Todos os produtos foram analisados por RMN de <sup>1</sup>H. O melhor catalisador foi regenerado e o procedimento de ativação foi 300°C por 4 h a 10°C min<sup>-1</sup> sob fluxo de ar em mufla, antes do uso do catalisador em cada ciclização.

As conversões e estereosseletividades para o (-)-isopulegol, isômero desejado, foram obtidas pelas Equações 3 e 4 descritas abaixo [105]:

$$\%convers\tilde{a}o = \frac{\mathit{área}_{is\tilde{o}mero}}{\mathit{soma}_{\mathit{área}}} \quad (3)$$

$$\%estereosseletividade = \frac{\mathit{área}_{is\tilde{o}mero}}{\mathit{soma}_{is\tilde{o}meros}} \quad (4)$$

### 3.8) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM ETANOL

A reação de esterificação do ácido oléico com etanol também foi utilizada como teste catalítico. A razão molar empregada foi de 1:6 (óleo:álcool) e 10 m/m% de catalisador em massa. Após ativar os catalisadores em mufla (300°C/ 4 h), a estes foram adicionados o ácido oléico e após resfriamento o álcool. Em um reator da Parr (MultiReactor System, série 5000), as reações foram realizadas sob agitação constante a 200°C por 2 h. Em seguida, os catalisadores foram separados por filtração e o procedimento de purificação do éster foi realizado. Repetidas lavagens com solução NaCl 5% foram realizadas, seguido da secagem da fase orgânica com MgSO<sub>4</sub> anidro. A análise do biodiesel obtido foi realizada por RMN de <sup>1</sup>H.

### 3.9) TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

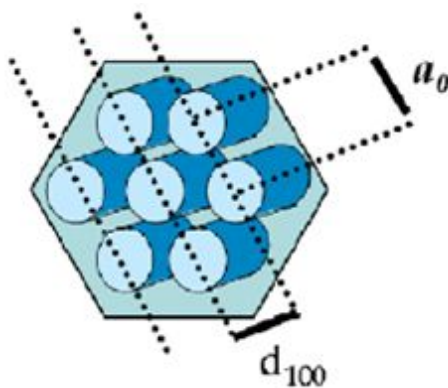
#### 3.9.1) Fluorescência de Raios X (FRX-EDX)

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos usando um instrumento EDX 720 da Shimadzu com fonte de raios X de ródio. Os espectros foram coletados em condições de vácuo (< 45 Pa) usando duas varreduras de 50 e 15 kV, as quais determinam as regiões dos elementos do Ti-U e do Na-Sc, respectivamente. A quantidade do elemento alumínio foi determinada pela comparação com padrões fundamentais (método quali-quantitativo).

#### 3.9.2) Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K $\alpha$  de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA). A faixa de varredura do ângulo de Bragg variou de 2 a 10° com taxa de 1° min<sup>-1</sup> e incremento de 0,05° para os suportes mesoporosos e de 2 a 40° também com taxa de 1° min<sup>-1</sup> e incremento de 0,05° para todos os catalisadores suportados.

Através da técnica de difração de raios X, a distância interplanar ( $d$ ) e o parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) (Figura 16) foram calculados pelas Equações 5 e 6, respectivamente:



**Figura 16.** Representação esquemática da estrutura da MCM-41 modificada da ref [19].

$$d = n\gamma/2\text{sen}(2\theta) \quad (5)$$

onde  $n = 1$ ,  $\gamma$  é radiação Cu-K e  $2\theta =$  ângulo obtido no equipamento referente ao plano (100).

$$a_0 = 2d_{100}/3^{1/2} \quad (6)$$

### 3.9.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

As análises de FTIR foram feitas com um acessório de reflectância difusa da Thermo Scientific, em um espectrômetro modelo Nicolet 6700. As amostras foram maceradas com KBr (Merk) nas proporções de 1:100 (amostra:KBr) para a análise estrutural dos catalisadores e de 10:100 para as amostras contendo piridina adsorvida. Os espectros foram adquiridos e detectados em transmitância (%) com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução e 128 varreduras na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.9.4) Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (RMN-RAM)

Os espectros de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus de 7,05 T equipado com uma sonda de 7 mm CP/MAS. Nos espectros de  $^{29}\text{Si}$ , as amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia, o qual foi mantido a 3 kHz de velocidade, duração do pulso de 5,5  $\mu\text{s}$ , intervalo entre pulsos de 20 s. Foram realizadas 500 varreduras e o espectro resultante foi referenciado com relação ao tetrametilsilano (TMS). Nos espectros de  $^{27}\text{Al}$ , as amostras também foram empacotadas em um rotor de zircônia, o qual foi mantido a 6 kHz de velocidade, duração do pulso de 1  $\mu\text{s}$ , intervalos de 0,4 s. Foram adquiridas 2000 varreduras, sendo referenciado ao  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Para os espectros de  $^{31}\text{P}$ , as amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia, mantido a 5 kHz de velocidade, duração do pulso de 8  $\mu\text{s}$ , com intervalo entre pulsos de 10 s. O espectro foi adquirido com 128 varreduras, sendo referenciado ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ).

Para os espectros de  $^1\text{H}$ , o solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e as condições de trabalho foram: duração de pulso de 4,9  $\mu\text{s}$ , intervalo entre pulsos de 5 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS ( $\delta = 0,0 \text{ ppm}$ ). Após a aquisição dos mesmos, os sinais referentes aos isômeros do (-)-isopulegol foram integrados e a proporção relativa de cada um foi calculada em porcentagem (%) de produto formado utilizando um software adequado para tal análise.



### 3.9.5) Análises Térmicas (TG/TPD)

Curvas de termogravimetria (TG) foram usadas para simular a dessorção programa de temperatura (TPD) e foram obtidas em um DSC-TGA (TA Instruments) modelo 2960 usando N<sub>2</sub> (99,999 %) como gás de purga (100 mL min<sup>-1</sup>). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~26 °C) até 800 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.9.6) Adsorção Gasosa de Piridina

As amostras contidas em cadinhos de platina foram colocadas em um prato de porcelana, o qual foi inserido em um reator de vidro, adaptado a um forno tubular (Termolyne, modelo F21100). Os catalisadores foram desidratados em N<sub>2</sub> seco (100 mL min<sup>-1</sup>) a 300°C por 1 h, e em seguida foram resfriados a 100°C. Mantendo essa temperatura, foi permitida a passagem de N<sub>2</sub> em um frasco contendo piridina por mais 1 h. Após adsorção da piridina, a temperatura foi mantida a 100°C com o fluxo de N<sub>2</sub> por mais 1 h para remover o excesso de piridina fisicamente adsorvida na superfície dos materiais [94].

Para determinar o número de sítios ácidos de Brønsted e de ligação hidrogênio, uma análise quantitativa das curvas de TG/DTG dos catalisadores após o experimento de adsorção de piridina foi realizada. Primeiramente, determinou-se a perda de massa associada a água fisicamente adsorvida e a piridina adsorvida nos sítios ácidos. Cada perda de massa foi normalizada e convertida em número de milimols de piridina adsorvida em cada sítio por grama de catalisador, usando a Equação 7 [95].

$$n_{py} = \frac{m_{py} - m_{cat}}{(m_i - m_w)MM_{py}} \quad (7)$$

onde:  $m_{py}$  é a massa perdida de piridina,  $m_{cat}$  é a perda de catalisador na ausência de piridina,  $m_i$  é a massa inicial de catalisador,  $m_w$  é a perda de água e  $MM_{py}$  é a massa molar da piridina.

### 3.9.7) Parâmetros Texturais

O equipamento utilizado para determinar os parâmetros estruturais dos materiais tratados termicamente foi o ASAP 2020 da Micromeritics. As medidas de adsorção de N<sub>2</sub> foram feitas a -196°C, na qual as amostras foram pré-tratadas a 200°C por 4 h sendo a temperatura diminuída para 100°C a vácuo de 10<sup>-5</sup> Torr.

A área superficial foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de P/P<sub>0</sub> de 0,01 a 0,20 e o volume de poro total e o diâmetro de poro foram determinados de acordo com a isoterma de dessorção de N<sub>2</sub> usando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.9.8) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento Philips modelo XL30-ESEM. As amostras foram analisadas em porta-amostra através da deposição em uma fina fita de carbono. Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas com uma monocamada fina de ouro para que a amostra se tornasse uma boa condutora de elétrons.

## **4) RESULTADOS E DISCUSSÃO**

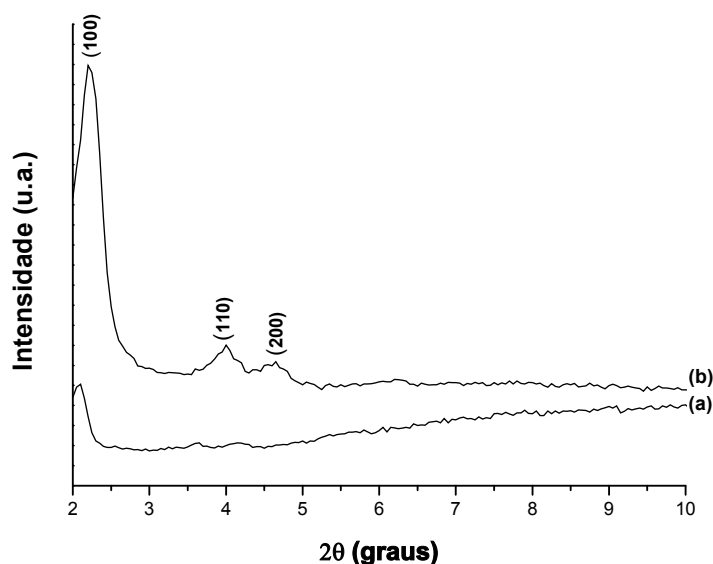
Essa seção constará dos resultados da síntese, caracterização e da discussão dos materiais sintetizados, das análises dos catalisadores utilizados nas reações de ciclização intramolecular do (+)-citronelal bem como da comparação do melhor catalisador com o material  $WO_3/USY$  na reação de esterificação do ácido oléico com o etanol.

### **4.1) SUPORTE MESOPOROSO MCM-41**

Nesse tópico serão relatados os principais resultados observados para a peneira molecular MCM-41 sintetizada pelo método de coprecipitação. As técnicas utilizadas para a caracterização desse material foram: DRX, FTIR, RMN-RAM de  $^{29}Si$ , análises térmicas por TG/TPD e textural através da adsorção/dessorção de molécula sonda. Outra importante caracterização foi a quantificação total de sítios ácidos utilizando análises térmicas e FTIR após adsorção gasosa de piridina.

#### **4.1.1) Difração de raios X**

O material sintetizado apresentou características de uma peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 [5]. Os difratogramas de raios X do material sem calcinar e calcinado estão mostrados na Figura 17.



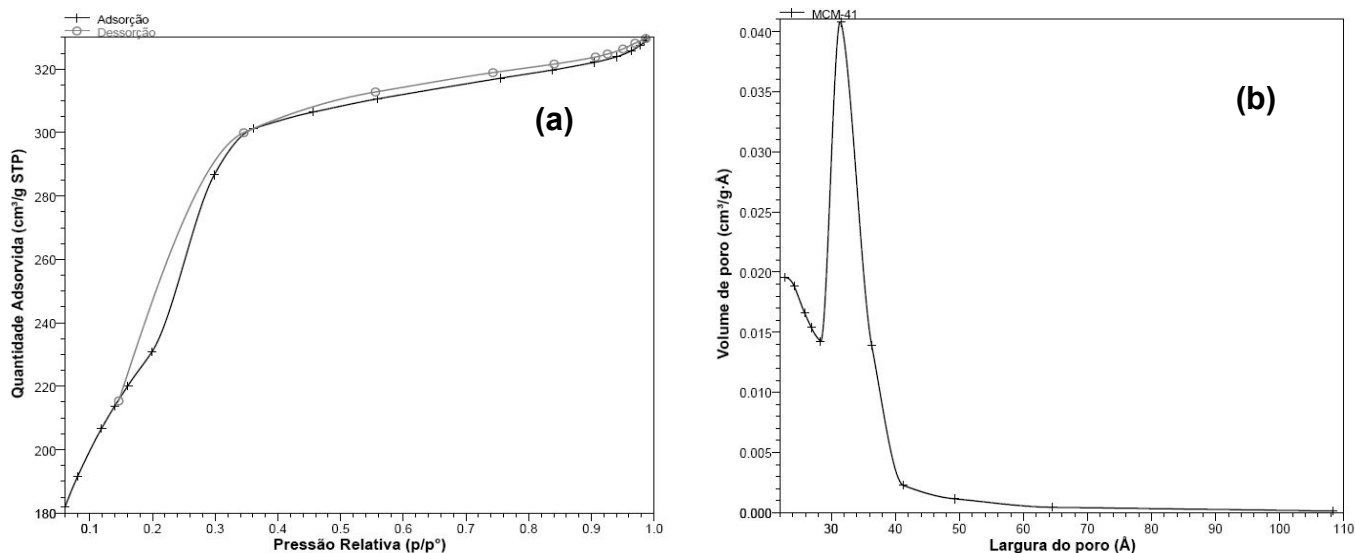
**Figura 17.** Difratogramas da MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.

O material mesoporoso calcinado apresentou as reflexões características com um pico intenso em  $2\theta = 2,2^\circ$  referente ao plano (100) e dois picos fracos em torno de  $4,0^\circ$  e  $4,6^\circ$ , provenientes dos planos (110) e (200), respectivamente. Tais picos evidenciaram o ordenamento de longo alcance característico desse tipo de material [5,116,117].

Outra importante contribuição da técnica de DRX é a análise do espaço interplanar ( $d_{100}$ ), do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) e da espessura da parede. Esses parâmetros foram calculados conforme as equações já reportadas na literatura [41,117], e os valores encontrados foram 3,5 nm, 4,1 nm e 1,66 nm, respectivamente. Tais resultados estão próximos dos dados da literatura [41,118,119]. Para determinar o tamanho da partícula da MCM-41, cálculos foram realizados a partir da equação de Scherrer [19], utilizando o plano (100) como base, sendo observado o valor de 34 nm.

#### 4.1.2) Análise das Propriedades Texturais

As propriedades texturais do suporte preparado foram medidas pelo método de isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$ . A MCM-41 mostrou curvas de adsorção/dessorção do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC. Na Figura 18 pode-se observar uma inflexão em torno de  $P/P_0 = 0,15-0,35$  [20], conforme esperado para materiais mesoporosos do tipo MCM-41, indicando a presença de condensação capilar com poros uniformes [120]. Também foi notada uma pequena histerese do tipo H1, também de acordo com a IUPAC, na qual está associada a materiais porosos com partículas uniformes [121]. A distribuição de poros mostrada na Figura 18b revelou um tamanho máximo de poros de 3,1 nm.



**Figura 18.** Curvas de isoterma da amostra calcinada MCM-41 (a) adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e (b) distribuição de poros.

Outra análise interessante que pode ser feita com as curvas de adsorção/dessorção é a divisão em quatro estágios principais, sendo:

- ✓ 1º estágio:  $P/P_0 < 0,2$  que corresponde a adsorção de uma monocamada de moléculas de N<sub>2</sub> nas paredes dos mesoporos;
- ✓ 2º estágio:  $0,25 < P/P_0 < 0,35$  que é caracterizado pelo início do aumento na adsorção e na condensação de N<sub>2</sub> dentro dos mesoporos. O começo da inflexão da isoterma está relacionado com o diâmetro dos mesoporos. Sendo assim, uma maior nitidez nesse estágio indica uma uniformidade na distribuição do diâmetro de poro.
- ✓ 3º estágio:  $0,35 < P/P_0 < 0,89$  na qual ocorre a adsorção de múltiplas camadas na superfície externa das partículas;
- ✓ 4º estágio:  $P/P_0 > 0,9$  que pode estar associado com a condensação capilar nas mesoporosidades das interpartículas no sólido [122-124].

Outras características texturais que foram obtidas pela isoterma de adsorção/dessorção foram: área superficial específica calculada pelo método BET ( $S_{BET}$ ), o diâmetro de poro ( $D_p$ ), o volume de poro ( $V_p$ ) e a espessura da parede ( $W_t$ ), os quais estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores das propriedades texturais da MCM-41 calcinada.

<b>Amostra</b>	<b><math>d_{100}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b><math>a_o</math> (nm)<sup>b</sup></b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>D_p</math> (nm)<sup>c</sup></b>	<b><math>V_p</math> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>W_t</math> (nm)<sup>d</sup></b>
MCM-41	3,5	4,1	831,45	2,4	0,51	1,69

a)  $d = n\lambda/2\text{sen}(2\theta)$

b)  $a_o = 2d_{100}/3^{1/2}$

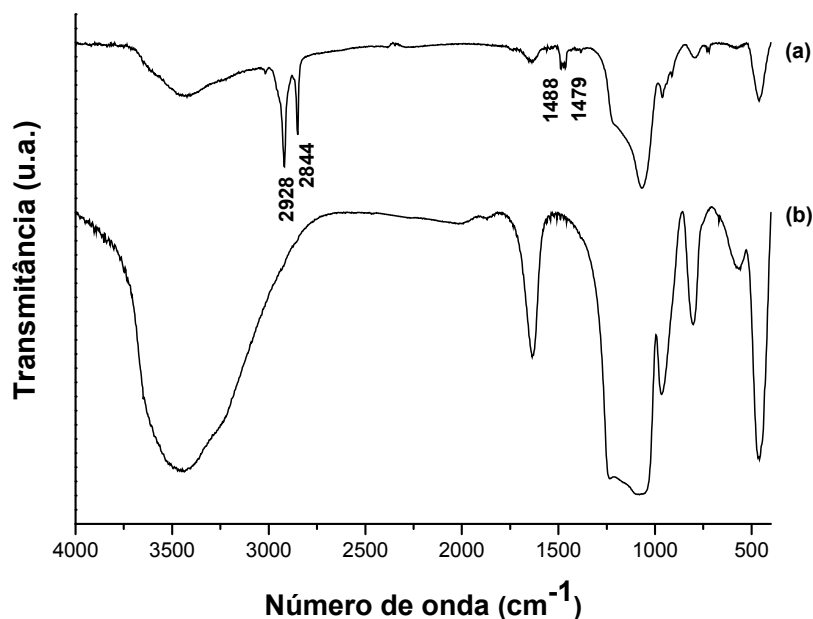
c) obtidos a partir da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

d)  $W_t = a_o - D_p$

A área superficial, o diâmetro do poro e a espessura da parede ( $W_t$ ) da MCM-41 calcinada apresentaram valores bastante coerentes com os observados na literatura [41,125,126], apesar destas informações variarem com o método de preparação da amostra e o tipo de equação utilizada para determinação dos valores. O volume de poro permaneceu dentro da faixa esperada para materiais mesoporosos (0,5 a 0,9 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) [35,41].

#### 4.1.3) Espectroscopia FTIR

A Figura 19 mostra os espectros da MCM-41 sem calcinar e calcinada.



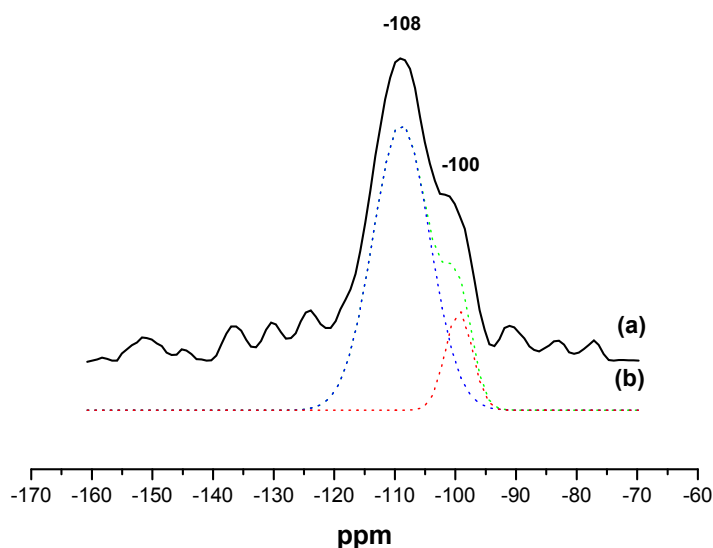
**Figura 19.** Espectros de FTIR da MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.

A amostra recém-sintetizada apresentou duas bandas muito intensas a 2928 e 2844  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionadas com o estiramento da cadeia carbônica das moléculas do surfactante ( $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ ). Os modos de vibração de deformação dessas bandas foram observados em 1488 e 1479  $\text{cm}^{-1}$  [118]. Tais bandas não estão mais presentes quando a amostra foi calcinada, evidenciando que o tratamento térmico proposto foi capaz de remover completamente o direcionador da estrutura da MCM-41.

A vibração dos grupos silanóis superficiais em torno de 3737  $\text{cm}^{-1}$  não pode ser observada, pois está mascarada pela absorção do O-H da água, a qual alarga a banda de modo significativo. Assim, as moléculas de água adsorvidas na amostra calcinada estão relacionadas aos valores em torno de 3457  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento) e 1631  $\text{cm}^{-1}$  (deformação). Já as bandas em torno de 1234 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  são devido aos estiramentos assimétricos dos tetraedros da rede mesoporosa da MCM-41 e das pontes Si-O-Si, respectivamente. A vibração em 960  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento simétrico Si-OH, a banda em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si e a região de 790 a 440  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada às deformações das ligações Si-O-Si [5,118].

#### 4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de $^{29}\text{Si}$ )

Uma importante caracterização de materiais mesoporosos é a avaliação dos ambientes químicos do elemento Si observados a partir da análise de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$ . Normalmente, três sinais podem ser identificados em -104, -94 e -86 ppm, os quais estão relacionados com Si ligado a quatro ( $\text{Q}^4$ ), três ( $\text{Q}^3$ ) e dois ( $\text{Q}^2$ ) grupos de O-Si, respectivamente, sendo as demais esferas de coordenação completadas com grupos OH [127-129]. Para a MCM-41 sintetizada e calcinada (Figura 20), o espectro de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$  apresentou dois sinais em aproximadamente -108 e -100 ppm, os quais são identificados como  $\text{Q}^4$  e  $\text{Q}^3$ , respectivamente.



**Figura 20.** Espectro de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$ : (a) MCM-41 calcinada e (b) deconvolução dos picos.

A partir da deconvolução dos picos observados no espectro de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$ , dois parâmetros interessantes podem ser estudados: o grau de condensação da amostra e a porcentagem molar de grupos silanóis existentes no material sintetizado [17]. A obtenção do grau de condensação pode ser calculado pela equação  $(Q^2+Q^3)/Q^4$  [129,130] e a %molar a partir de  $[(2Q^2+Q^3)/(Q^2+Q^3+Q^4)] \times 100$  [122].

A Tabela 4 mostra que o valor do grau de condensação da MCM-41 após o tratamento térmico diminuiu, evidenciando que o material calcinado possui menos grupos silanóis terminais que a MCM-41 sem tratamento térmico [17]. Assim, os grupos hidroxilas no material calcinado foram condensados, obtendo-se um maior número de ambientes  $Q^4$  [130], porém sem ocasionar grandes mudanças estruturais na MCM-41 calcinada.

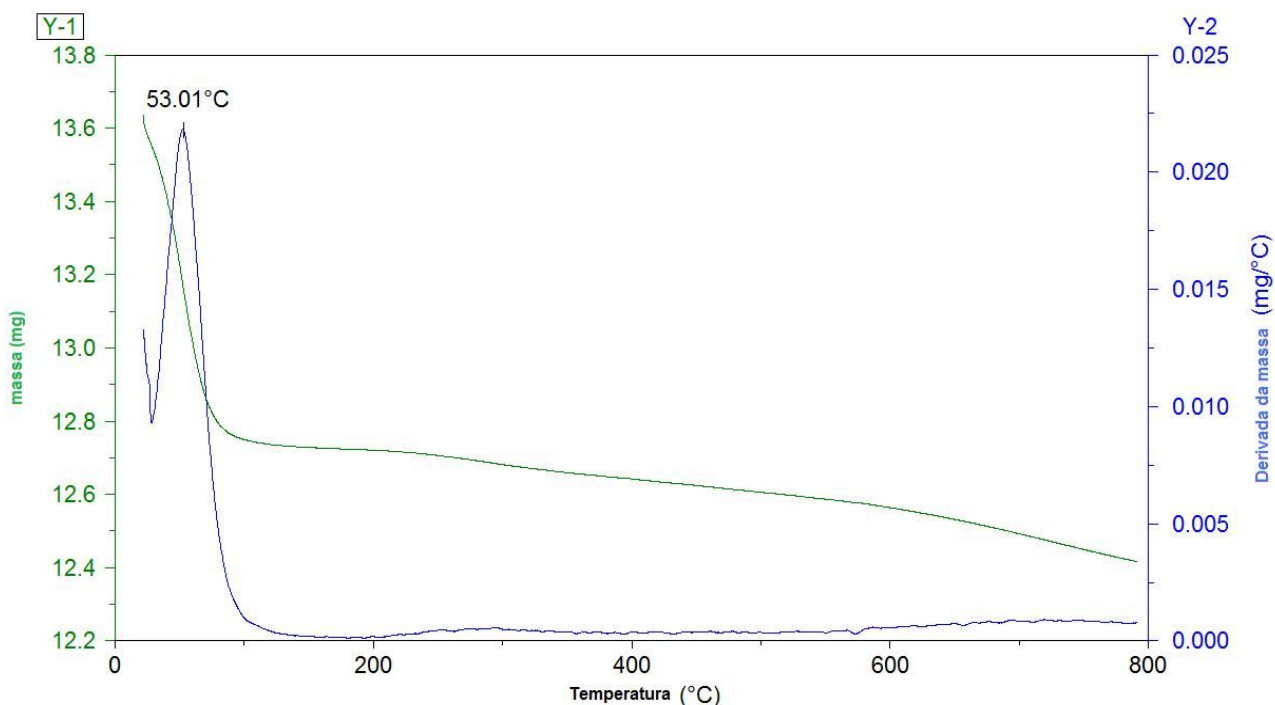
**Tabela 4.** Resultados obtidos após deconvolução dos espectros de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$  dos mesoporos sintetizados.

<i>Amostras</i>	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	<i>Grau de condensação</i>	<i>% molar de Si-OH</i>
MCM-41 sem tratamento térmico	----	1,00	1,83	0,55	35,34
MCM-41 após tratamento térmico	----	4,41	9,40	0,47	31,93



#### 4.1.5) Análise Térmica (TG/TPD)

A análise térmica do material sintetizado sem calcinar apresentou o mesmo comportamento dos reportados na literatura [17,35]. Inicialmente ocorreu uma perda de água fisicamente adsorvida no material, seguida por eliminação de Hofmann da trimetilamina e sucessivas fragmentações das cadeias carbônicas, sendo observada, por fim, a oxidação dos componentes carbônicos remanescentes do direcionador de estrutura a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Na amostra após calcinação (Figura 21) o máximo na perda de água fisicamente adsorvida ocorreu em  $53^\circ\text{C}$  e pequena desidroxilação dos grupos silanóis (1,7%) foi observada a partir de  $400^\circ\text{C}$ , evidenciando a elevada estabilidade térmica dos grupos silanóis nesse material. Tal resultado corrobora com os dados obtidos pelo espectro de RMN-RAM de  $^{29}\text{Si}$ .

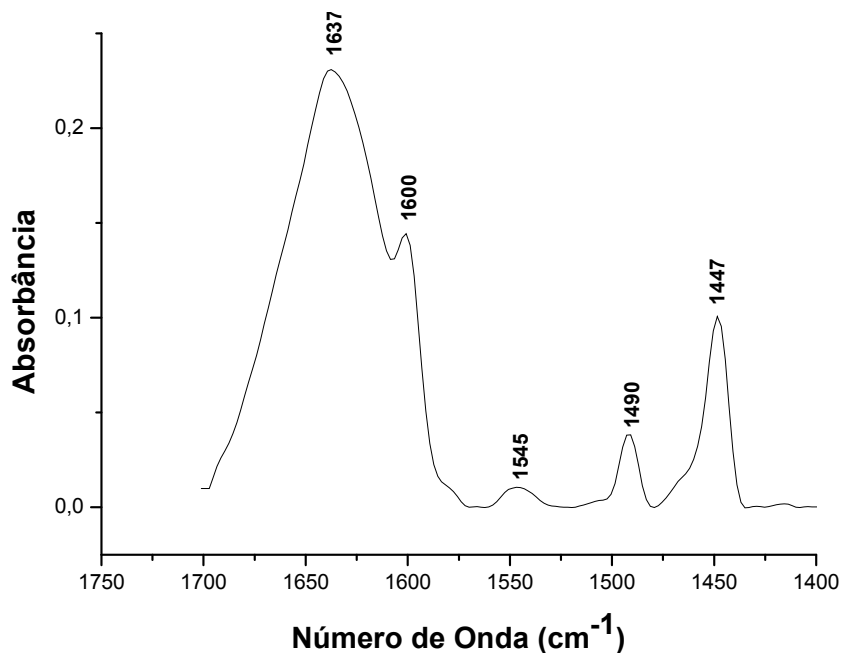


**Figura 21.** Curvas de TG/DTG da amostra MCM-41 calcinada.

#### 4.1.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD

A acidez desse material puramente de silício foi investigada através da adsorção gasosa de piridina com posterior análise térmica (TG/TPD), além de estudos por FTIR após adsorção. O valor observado para a quantidade total de sítios ácidos foi de 0,20

mmol g<sup>-1</sup>, mostrando que esta peneira molecular não é muito ácida. Para determinar qual o tipo de ligação existente na MCM-41, o espectro de FTIR da MCM-41 após adsorção gasosa de piridina foi obtido (Figura 22).



**Figura 22.** Espectro de FTIR da MCM-41 após adsorção gasosa de piridina.

Segundo estudos realizados por Parry [131], a concentração de sítios ácidos de Brønsted (formação do íon piridínio), de Lewis e ligação hidrogênio pode ser determinada pela interação da molécula de piridina com os sólidos ácidos. Para tanto, a Tabela 5 mostra as freqüências das bandas de infravermelho para cada tipo de sítio.

**Tabela 5.** Freqüências na região do infravermelho relacionadas a cada tipo de sítio ácido. Tabela modificada da ref [131].

<b>Sítios de Brønsted (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sítios de Lewis (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ligação Hidrogênio (cm<sup>-1</sup>)</b>
	1447-1460	1400-1477
1485-1500	1488-1503	1485-1490
1540		
	~1580	1580-1600
	1600-1633	
~1640		

A Figura 22 mostra bandas em torno de 1600 e 1447  $\text{cm}^{-1}$ , sendo esta mais intensa, para a MCM-41. Assim, pode-se observar que a MCM-41 puramente de silício possui apenas sítios de ligação hidrogênio. A banda em torno de 1637  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a água adsorvida durante a preparação da amostra [132]. A presença da banda em torno de 1545  $\text{cm}^{-1}$  normalmente está associada a sítios de Brønsted, os quais podem ser definidos como a interação da molécula de piridina com os sítios ácidos, gerando o íon piridínio. Contudo, a interação de moléculas de água adsorvidas no material com a piridina também podem gerar o íon piridínio, evidenciando, dessa forma, que a banda em 1545  $\text{cm}^{-1}$  não é característica da amostra e sim de espécies superficiais ao material. A banda em 1490  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser observada, em virtude da contribuição combinada dos sítios [131].

#### 4.2) SUPORTE MESOPOROSO Al-MCM-41

A peneira molecular modificada com Al foi caracterizada com as seguintes técnicas: FRX-EDX, DRX, análise textural através da adsorção/dessorção de molécula sonda, FTIR e RMN-RAM de  $^{27}\text{Al}$ . A quantificação total de sítios ácidos utilizando a análise térmica e FTIR após adsorção gasosa de piridina também foi realizada.

##### 4.2.1) Fluorescência de Raios X (FRX-EDX)

A razão real Si/Al utilizada para a síntese dessa peneira molecular modificada foi determinada a partir da análise elementar obtida por FRX-EDX. O resultado demonstrou que a quantidade de Al inserido na peneira molecular se aproximou bastante do valor sugerido teoricamente, mostrando que não houve uma perda significativa de metal no procedimento experimental. Os valores observados para a razão Si/Al estão mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores teóricos e experimentais para Al-MCM-41 sintetizada e calcinada.

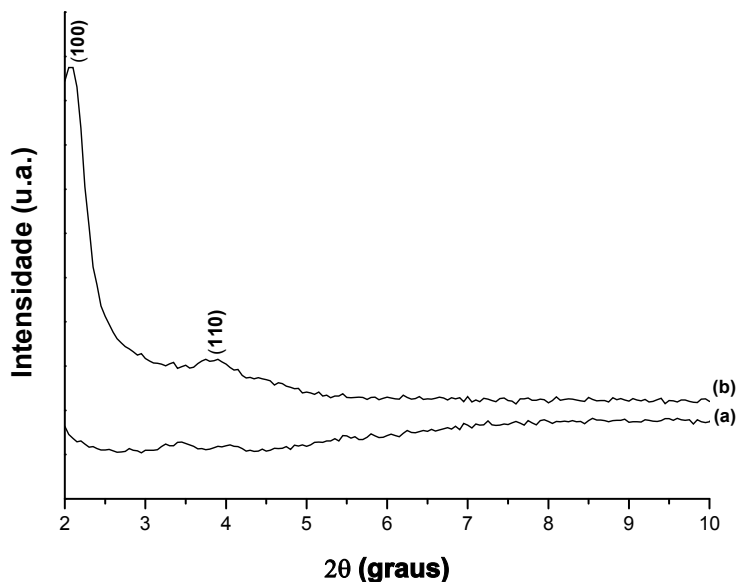
<b>Amostras</b>	<b>Razão Si/Al</b>
Al-MCM-41 teórica	6,0 <sup>a</sup>
Al-MCM-41 real	5,5 <sup>b</sup>

a) calculada a partir da massa pesada do precursor de Al.

b) calculada a partir dos dados obtidos por FRX-EDX.

#### 4.2.2) Difração de Raios X

O difratograma da Al-MCM-41 calcinada (Figura 23) indica que dos três picos referentes à formação da estrutura mesoporosa, apenas os dois planos (100) e (110) foram observados. Tal fato pode estar relacionado com a introdução do metal na estrutura do mesoporo, sendo mantida sua simetria hexagonal (plano (100)) [127] com pequena perda no ordenamento de longo alcance [123,124].



**Figura 23.** Difratogramas da Al-MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.

Os parâmetros  $d_{100}$ ,  $a_0$  e  $W_t$  foram calculados conforme sumarizado na Tabela 7, evidenciando uma alteração desses valores devido à presença do heteroátomo na estrutura da peneira molecular [133]. O aumento observado no tamanho da cela pode ser devido a diferença no comprimento da ligação dos elementos Si e Al. A ligação Al-O (184,0 pm) é maior que a ligação Si-O (168,4 pm), levando assim um maior valor de  $a_0$  [7]. Assim, ocorreu a indicação de substituição isomórfica neste material [134,135].

**Tabela 7.** Propriedades texturais dos catalisadores mesoporosos sintetizados.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{100}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b><math>a_o</math> (nm)<sup>b</sup></b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>D_p</math> (nm)<sup>c</sup></b>	<b><math>V_p</math> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>W_t</math> (nm)<sup>d</sup></b>
MCM-41	3,5	4,1	831,5	2,5	0,5	1,69
Al-MCM-41	4,3	4,9	868,1	3,4	0,7	1,56

a)  $d = n\gamma/2\text{sen}(2\theta)$

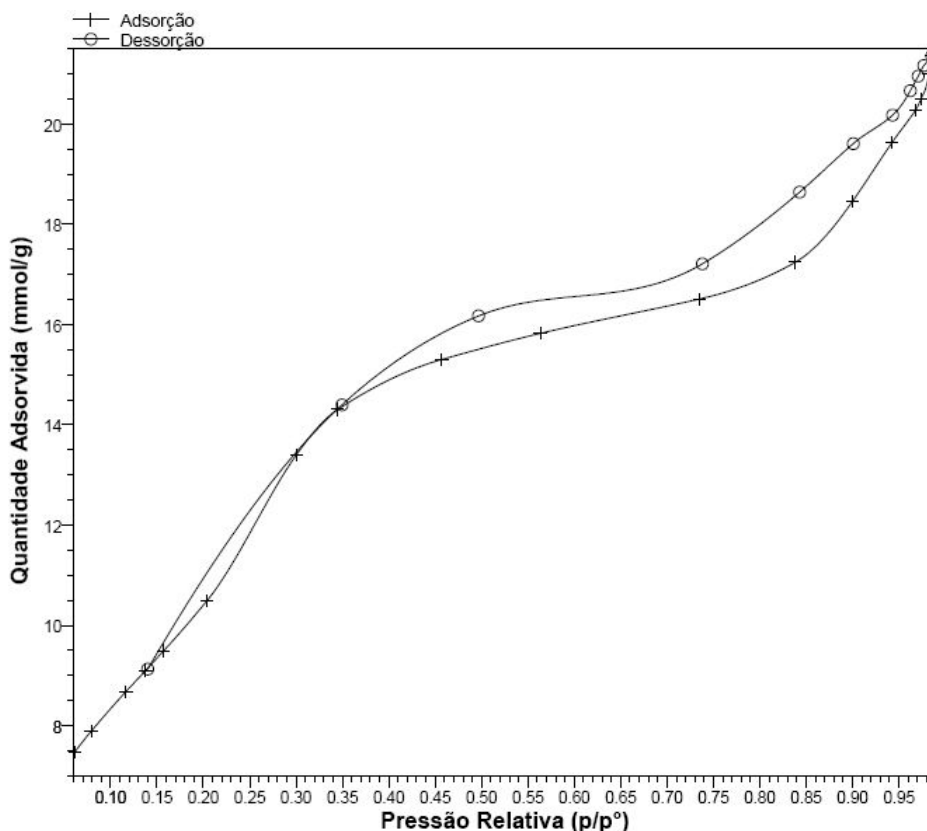
b)  $a_o = 2d_{100}/3^{1/2}$

c) obtidos a partir da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

d)  $W_t = a_o - D_p$

#### 4.2.3) Análise das Propriedades Texturais

As curvas da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra modificada com Al também mostraram perfil do tipo IV (Figura 24), conforme a IUPAC, evidenciando um material com características mesoporosas [136].

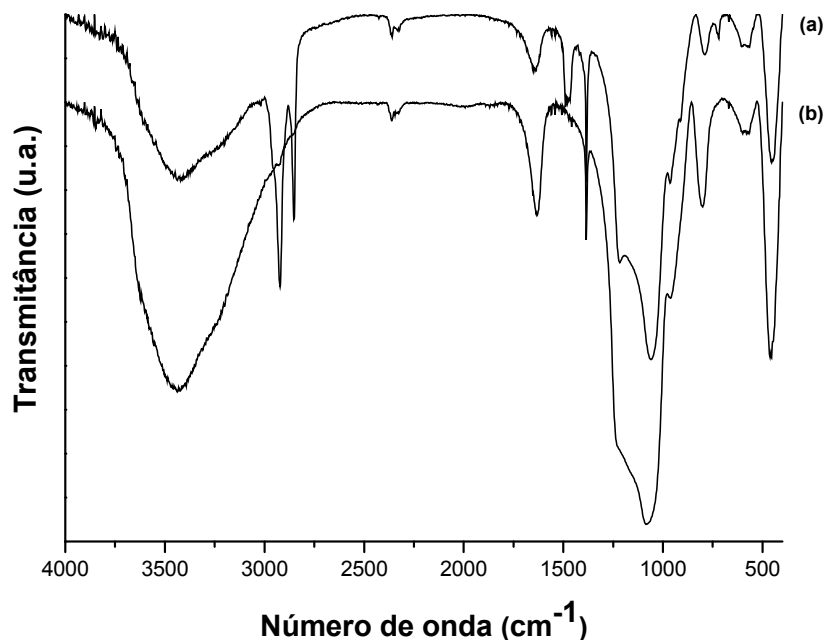


**Figura 24.** Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na amostra Al-MCM-41 calcinada.

A área superficial específica calculada pelo método BET ( $S_{\text{BET}}$ ), o diâmetro de poro e o volume de poro da amostra obtida estão mostrados na Tabela 7. A incorporação de Al na MCM-41 resultou em um aumento de área de  $831,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para a MCM-41 puramente de silício para  $868,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o sólido modificado, porém esse leve aumento não provocou colapso em sua estrutura. Similarmente, o aumento no diâmetro (de 2,5 para 3,4 nm) e no volume de poros (de 0,5 para  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) pode estar associado à inserção do metal dentro da rede, visto que esse procedimento aumenta o tamanho da cela unitária. Contudo, os valores permaneceram dentro da faixa esperada para materiais mesoporosos ( $0,5$  a  $0,9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

#### 4.2.4) Espectroscopia FTIR

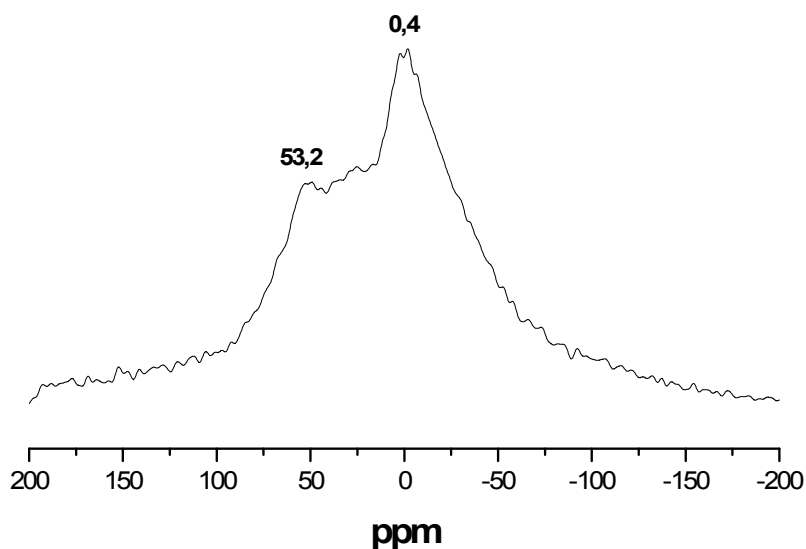
Os espectros de FTIR da Al-MCM-41 apresentaram bandas bem próximas da MCM-41 puramente de silício. A Figura 25 evidencia que o procedimento de calcinação também foi eficiente, visto que as bandas em  $2916$ ,  $2850$ ,  $1488$  e  $1479 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao direcionador de estrutura foram removidas corretamente. A principal diferença entre os espectros dos materiais com e sem metal está no deslocamento da banda em  $951 \text{ cm}^{-1}$ , após síntese contendo o alumínio. Esta está associada ao estiramento da ligação Si-O-Al [118].



**Figura 25.** Espectros de FTIR da Al-MCM-41 sintetizada: (a) sem calcinar e (b) calcinada.

#### 4.2.5) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de $^{27}\text{Al}$ )

Para comprovar os aumentos observados nos valores de  $d_{100}$  e  $a_0$  (Tabela 7), a caracterização por RMN-RAM de  $^{27}\text{Al}$  da amostra Al-MCM-41 foi realizada. Na Figura 26 dois sinais característicos foram observados: um pico próximo a 50 ppm, que está relacionado ao Al coordenado tetraedricamente, evidenciando a presença de Al substituindo o Si dentro da rede e o outro em torno de 0 ppm referente ao Al hexacoordenado, o qual se apresenta fora da rede. Após deconvolução desses sinais, a análise da porcentagem de Al evidenciou que apenas 39% do metal estava coordenado tetraedricamente e que 61% apresentava-se fora da rede. Esses resultados indicaram a presença de sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis, respectivamente, na estrutura da Al-MCM-41 [124].



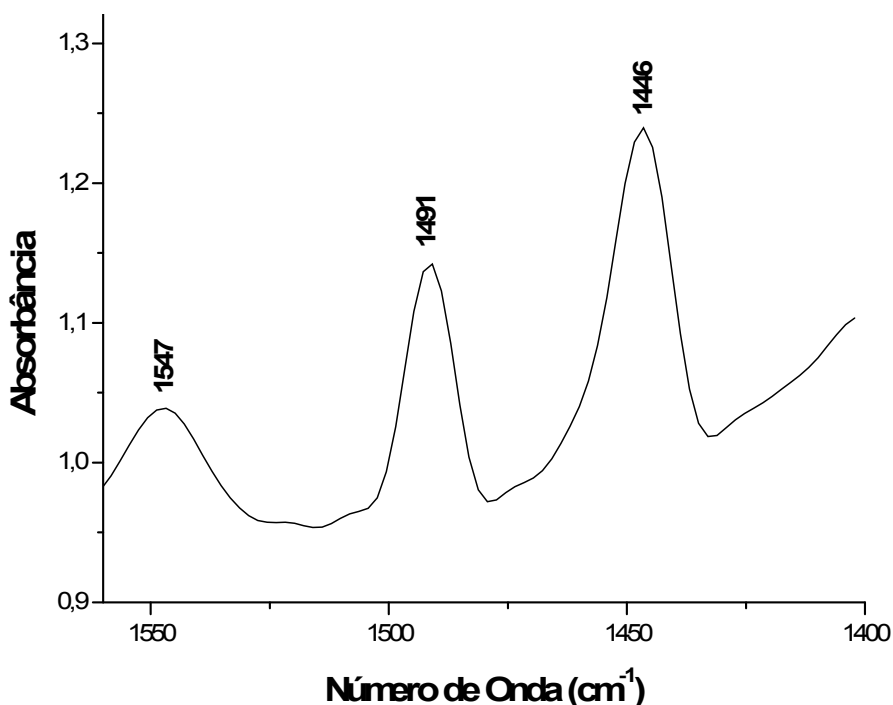
**Figura 26.** Espectro de RMN-RAM de  $^{27}\text{Al}$  para a amostra Al-MCM-41 calcinada.

Para se verificar se ocorreu a formação de novos sítios ácidos no material sintetizado, adsorção gasosa de piridina foi realizada com posterior análise térmica por TG/TPD.

#### 4.2.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/ TPD

Após o experimento de adsorção gasosa de piridina, a amostra Al-MCM-41 calcinada também foi quantificada por análise térmica (TG/TPD) para a identificação do número total de sítios ácidos na amostra. O valor obtido para a MCM-41 modificada

com Al foi de  $0,43 \text{ mmol g}^{-1}$ , evidenciando um aumento na sua acidez frente a MCM-41 ( $0,20 \text{ mmol g}^{-1}$ ). De acordo com os espectros de FTIR após adsorção de piridina (Figura 27), pode-se observar que a peneira molecular modificada com Al passou a apresentar dois tipos de sítios: Brønsted e ligação hidrogênio (bandas em 1540, 1491 e  $1446 \text{ cm}^{-1}$ ), diferentemente da peneira molecular pura que possui apenas ligação hidrogênio [131]. Esses novos sítios ácidos foram originados pelo metal dentro e fora da estrutura hexagonal da MCM-41.



**Figura 27.** Espectro de FTIR após adsorção gasosa de piridina da amostra Al-MCM-41.

#### 4.3) ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO ( $H_3PW_{12}O_{40}$ - HPW)

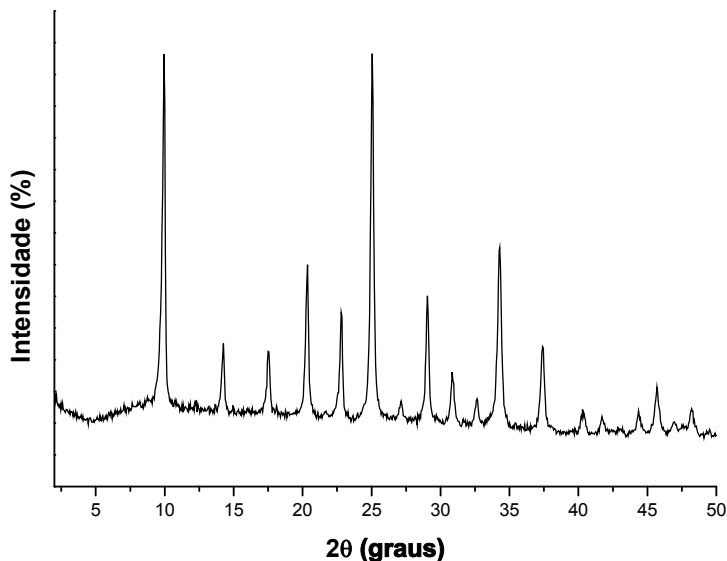
O heteropoliácido, ácido 12-tungstofosfórico, HPW, foi caracterizado com as seguintes técnicas: DRX, análise textural através da adsorção/dessorção de molécula sonda, FTIR e RMN-RAM de  $^{31}P$ . Outra importante caracterização foi a quantificação total de sítios ácidos utilizando a análise térmica e FTIR após adsorção gasosa de piridina.

##### 4.3.1) Difração de Raios X

O HPW comercial possui o padrão de difração apresentado na Figura 28 [137]. Este apresenta boa cristalinidade em virtude dos picos estreitos e intensos. Os



principais picos de difração estão associados a  $2\theta = 10,3$ ;  $25,3$  e  $34,6^\circ$  e planos cristalográfico (001), (110) e (222), respectivamente, [138] com simetria  $T_d$  do ânion de Keggin [139].



**Figura 28.** Difratograma do HPW comercial.

#### 4.3.2) Análise das Propriedades Texturais

A medida da área superficial pelo método BET, o diâmetro do poro e o volume do poro foram calculados a partir das isotermas de adsorção e dessorção usando a molécula sonda  $N_2$ . Os dados obtidos encontram-se na Tabela 8 e estão próximos dos observados por Okuhara *et al.* [140], Kulkarni *et al.* [141] e Dias *et al.* [142].

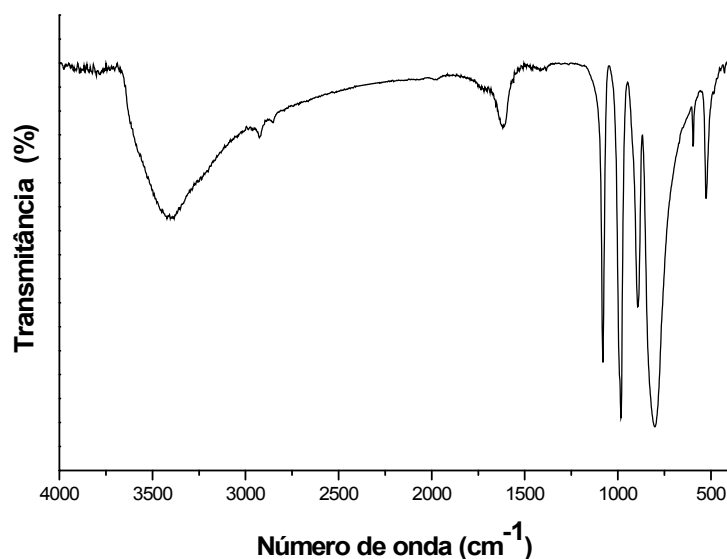
**Tabela 8.** Valores da área superficial, diâmetro de poro e volume de poro do HPW comercial.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>	<b><math>D_p</math> (<math>nm</math>)<sup>a</sup></b>	<b><math>V_p</math> (<math>cm^3 g^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>
HPW	4,20	1,89	0,002

a) obtidos a partir da adsorção/dessorção de  $N_2$

#### 4.3.3) Espectroscopia FTIR

O espectro do HPW comercial está mostrado na Figura 29. Esse material apresenta-se hidratado, isto é,  $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ , na qual o  $n \gg 2$ , pois se encontra em equilíbrio com o vapor da  $H_2O$  presente na atmosfera.

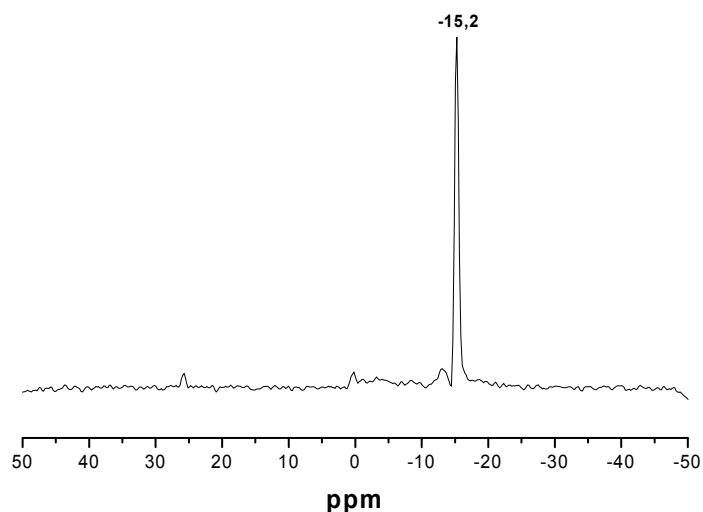


**Figura 29.** Espectro de FTIR do HPW comercial.

A absorção assimétrica larga centrada em  $3405\text{ cm}^{-1}$  está associada com espécies de  $\text{H}_2\text{O}$  neutras e/ou protonadas (estiramento OH). Já a banda em  $1616\text{ cm}^{-1}$  pode ser designada como o modo de deformação da  $\text{H}_2\text{O}$  nos grupos  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  presentes na estrutura secundária de Keggin [139,143]. As bandas em  $1080$ ,  $980$ ,  $890$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações assimétricas P-O, W=O, W-O-W dos oxigênios dos vértices e W-O-W dos oxigênios das arestas, respectivamente [127]. A banda em  $520\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação do átomo de fósforo central com os oxigênios ligados a eles (O-P-O).

#### 4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de $^{31}\text{P}$ )

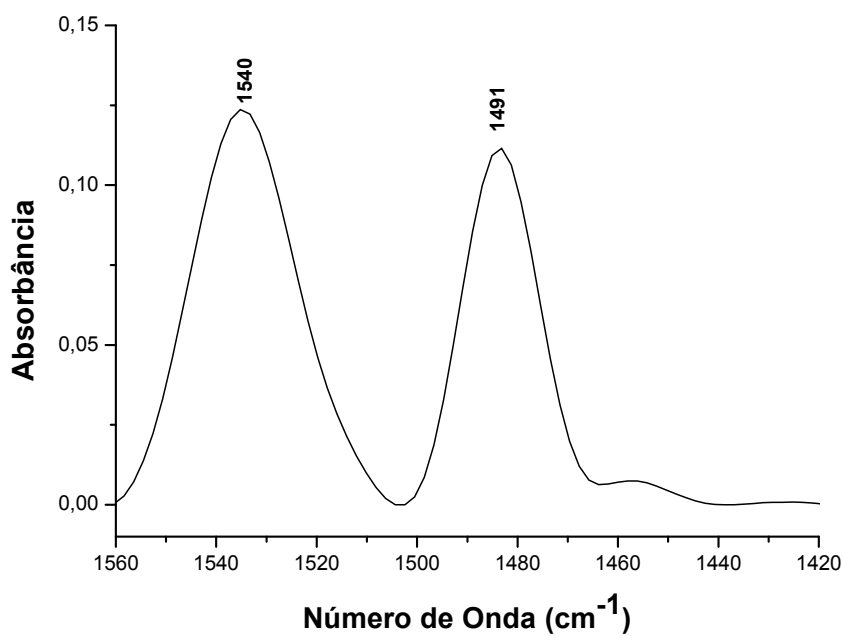
A Figura 30 mostra o espectro de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  do heteropoliácido comercial sem tratamento prévio. Tal técnica é de grande relevância, pois pode identificar a estrutura, o grau de hidratação do material, bem como decomposições e até distorções na sua estrutura primária [140,144]. Dessa forma, a linha de ressonância em torno de  $-15,2\text{ ppm}$  observada na Figura 30 evidencia a presença do ânion de Keggin. Este está ligado a íons de hidrogênio e solvatado por moléculas de água conectadas ao heteropoliânion por ligações hidrogênio aos oxigênios terminais [140,144,145].



**Figura 30.** Espectro de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  do HPW comercial.

#### 4.3.5) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD

A acidez do HPW foi verificada utilizando o experimento de adsorção gasosa de piridina com posterior análise térmica (TG/TPD). O número total de sítios ácidos foi de  $0,97 \text{ mmol g}^{-1}$  e o tipo de sítio existente neste material foi determinado por FTIR após adsorção de piridina. A Figura 31 mostra duas bandas características de acidez de Brønsted ( $1540$  e  $1491 \text{ cm}^{-1}$ ) [146].



**Figura 31.** Espectro de FTIR do HPW após adsorção gasosa de piridina.

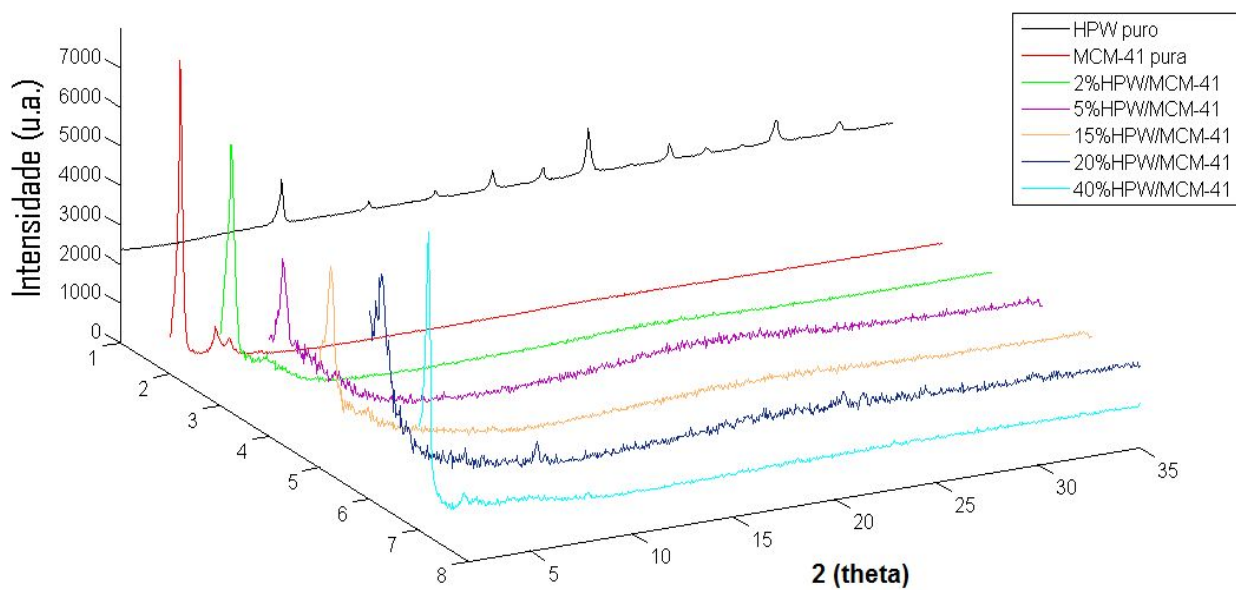
#### 4.4) CATALISADORES SUPORTADOS HPW/MCM-41

Os principais resultados observados para os catalisadores suportados na peneira molecular MCM-41 (HPW/MCM-41) sintetizados pelo método de impregnação serão mostrados nessa seção. A caracterização desses materiais foi realizada com as seguintes técnicas: DRX, FTIR, RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$ , análises térmica por TG/TPD e textural através da adsorção/dessorção de molécula sonda. A quantificação total de sítios ácidos também foi realizada, utilizando a análise térmica e FTIR após adsorção gasosa de piridina.

##### 4.4.1) Difração de Raios X

As análises dos difratogramas dos catalisadores HPW/MCM-41 foram obtidos para confirmar a presença do ânion de Keggin na MCM-41. Nenhuma reflexão característica do HPW foi observada nos catalisadores contendo de 2 a 15%, evidenciando uma distribuição homogênea do heteropoliácido na peneira molecular. Nas amostras contendo 20 e 40% de HPW, os picos  $10,3^\circ$ ,  $25,3^\circ$  e  $26,3^\circ$  (típicos do HPW puro) foram observados, indicando uma discreta dispersão [147,148].

Todas as amostras apresentaram, em diferentes graus, mudanças nos planos relacionados ao ordenamento de longo alcance da peneira molecular após a impregnação do heteropoliácido (Figura 32). Nas amostras contendo altas quantidades de HPW (20 e 40%), dois motivos podem ter causado a perda do ordenamento na MCM-41: (1) hidrólise do suporte devido a acidez no procedimento de síntese, que pode causar uma destruição parcial na estrutura mesoporosa, devido a transformação de grupos siloxanos em grupos silanóis da MCM-41 e (2) uma distribuição não homogênea das espécies aniônicas do HPW, como  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}(\text{H}_2\text{O})_3]^{6-}$  ou  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , coordenados aos grupos silanóis dentro das paredes dos poros da MCM-41 [147].



**Figura 32.** Difratogramas dos catalisadores HPW/MCM-41 calcinados.

Para avaliar a influência do procedimento de impregnação no tamanho da partícula da MCM-41, cálculos foram feitos a partir da equação de Scherrer. Para as amostras de 2 a 20% o tamanho médio foi de 23 nm, o qual é menor que o calculado para a MCM-41 pura (34 nm). Isso pode estar relacionado à hidrólise dos grupos siloxanos, levando a menores tamanhos de partículas. Por outro lado, a amostra contendo 40% de HPW mostrou partículas de 55 nm. De acordo com Llanos *et al.* [54], maiores quantidades de HPW podem gerar aglomerados de partículas de MCM-41 ligadas em ponte com as unidades de Keggin.

O espaço interplanar ( $d_{100}$ ), o parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) e a espessura da parede ( $W_t$ ) foram calculados para os catalisadores suportados e os resultados estão sumarizados na Tabela 9. Pode-se observar que não houve nenhuma mudança significativa nos valores de  $d_{100}$  e  $a_0$ , indicando que a mesoestrutura não foi afetada após impregnação do HPW [124,149,150]. Já a espessura da parede teve um decréscimo linear com o aumento da quantidade de HPW, evidenciando que o heteropoliácido influenciou a estrutura da peneira molecular.

**Tabela 9.** Valores do espaço interplanar ( $d_{100}$ ), parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ), área superficial, tamanho do poro e volume de poro dos catalisadores suportados.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{100}</math></b>	<b><math>a_0</math></b>	<b><math>S_{BET}</math></b>	<b><math>S_{externa}</math></b>	<b><math>D_p</math></b>	<b><math>V_p</math></b>	<b><math>W_t</math></b>
	<b>(nm)<sup>a</sup></b>	<b>(nm)<sup>b</sup></b>	<b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(nm)<sup>c</sup></b>	<b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b>(nm)<sup>d</sup></b>
HPW	-----	-----	4,20	-----	1,90	0,002	-----
MCM-41	3,5	4,09	831,45	722,82	2,4	0,51	1,69
2%HPW/MCM-41	3,4	3,89	743,08	537,17	2,0	0,37	1,89
5%HPW/MCM-41	3,3	3,82	817,32	734,76	2,1	0,43	1,72
15%HPW/MCM-41	3,5	3,98	647,89	639,60	2,4	0,38	1,58
20%HPW/MCM-41	3,4	3,89	619,34	566,15	2,4	0,34	1,49
40%HPW/MCM-41	3,6	4,21	740,85	733,07	2,8	0,53	1,41

a)  $d = n\lambda/2\text{sen}(2\theta)$

b)  $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$

c) obtidos a partir da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

d)  $W_t = a_0 - D_p$

#### 4.4.2) Análise das Propriedades Texturais

Todos os catalisadores suportados HPW/MCM-41 também apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, conforme a IUPAC, característico de materiais mesoporosos (Anexo A). Contudo, pode-se observar uma diminuição na nitidez da inflexão da curva, evidenciando que os materiais suportados possuem uma menor uniformidade nos tamanhos dos mesoporos [35].

Para analisar a área superficial específica calculada pelo método BET ( $S_{BET}$ ) e o volume de poro ( $V_p$ ) dos catalisadores, uma correlação foi realizada entre a distribuição de HPW dentro dos poros e a área superficial externa (Tabela 9). Considerando que a área de mesoporosos contribui mais que a superfície externa para a área superficial total do material, uma distribuição de HPW dentro dos poros deverá afetar mais substancialmente a área superficial total. Assim, na amostra contendo 2%, as espécies de HPW estão localizadas, de preferência, dentro dos mesoporosos, contribuindo para uma diminuição de  $S_{BET}$  (de 831,45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a MCM-41 pura para 743,08 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para

a amostra 2%HPW/MCM-41). Já na amostra contendo 5% ocorre uma fraca mudança no volume de poro ( $0,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), não afetando drasticamente a área superficial ( $817,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Para as amostras com 15 e 20%, as espécies foram distribuídas principalmente dentro dos poros, e por essa razão ocorreu um decréscimo considerável na área superficial total. Na amostra contendo 40% de HPW, as espécies ficaram localizadas preferencialmente na área superficial externa.

A análise do tamanho do poro mostrou pequenas mudanças nas amostras com 2 e 5% devido a formação de fases de Keggin dentro dos poros [151]. Por outro lado, nas amostras contendo 15 a 40%, HPW bulk contribuiu, aumentando o valor do tamanho do poro.

Outro importante aspecto relacionado aos catalisadores suportados é a obtenção dos valores da densidade de Keggin e da cobertura da monocamada. Tais dados estão mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores da densidade de Keggin e da cobertura da monocamada dos catalisadores sintetizados.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade de Keggin (<math>\text{HPW nm}^{-2}</math>)<sup>a</sup></b>	<b>Cobertura da monocamada<sup>b</sup></b>
HPW	-----	-----
MCM-41	-----	-----
2%HPW/MCM-41	0,01	0,01
5%HPW/MCM-41	0,01	0,02
15%HPW/MCM-41	0,05	0,05
20%HPW/MCM-41	0,07	0,07
40%HPW/MCM-41	0,11	0,19

a) Densidade de Keggin =  $(\% \text{HPW}/100) \times 6.02 \times 10^5 / (\text{BET}_{\text{cat}} \times 2880)$  [152].

b) Cobertura da monocamada =  $(\% \text{HPW} \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.13 \times 10^{-18}) / (2880 \times \% \text{MCM-41} \times \text{BET}_{\text{MCM-41}})$  [152].

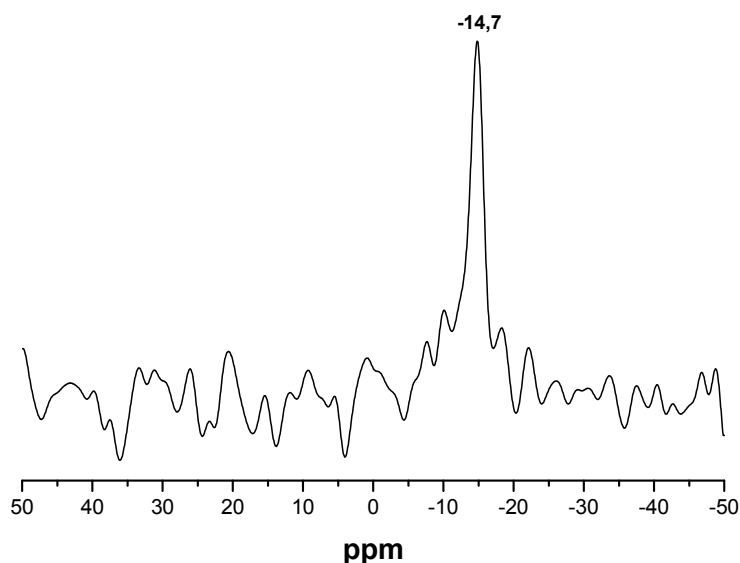
Com o aumento da quantidade de HPW suportado na peneira molecular, tanto a densidade de Keggin como a cobertura da monocamada aumentaram. Tais dados mostraram que o heteropoliácido impregnado não foi capaz de cobrir toda a superfície da MCM-41, visto que os valores estão menores que uma (1) unidade [152].

#### 4.4.3) Espectroscopia FTIR

Os espectros de FTIR na região de 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  dos catalisadores suportados mostraram as principais bandas relacionadas a MCM-41 pura sobrepostas as bandas do HPW [127]. Na amostra contendo 40% de HPW, uma pequena banda relacionada ao estiramento W-O<sub>c</sub>-W em 893  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada [139,143,153]. Como previamente descrito por Dias *et al.* [148], a análise isolada do FTIR não pode distinguir inequivocadamente o ânion de Keggin no suporte. Dessa forma, estudos de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  foram realizados.

#### 4.4.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de $^{31}\text{P}$ )

As análises de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  confirmaram a manutenção da integridade do HPW nos catalisadores suportados. Todas as amostras mostraram somente um sinal característico em -14,8 ppm do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  após os processos de impregnação e calcinação. Esse sinal de ressonância está relacionado a manutenção da estrutura de Keggin e é dependente do seu grau de hidratação. Os dados indicaram que nenhuma decomposição foi observada nas amostras [153,154]. O espectro da amostra contendo 20% de HPW evidencia tal fato (Figura 33).

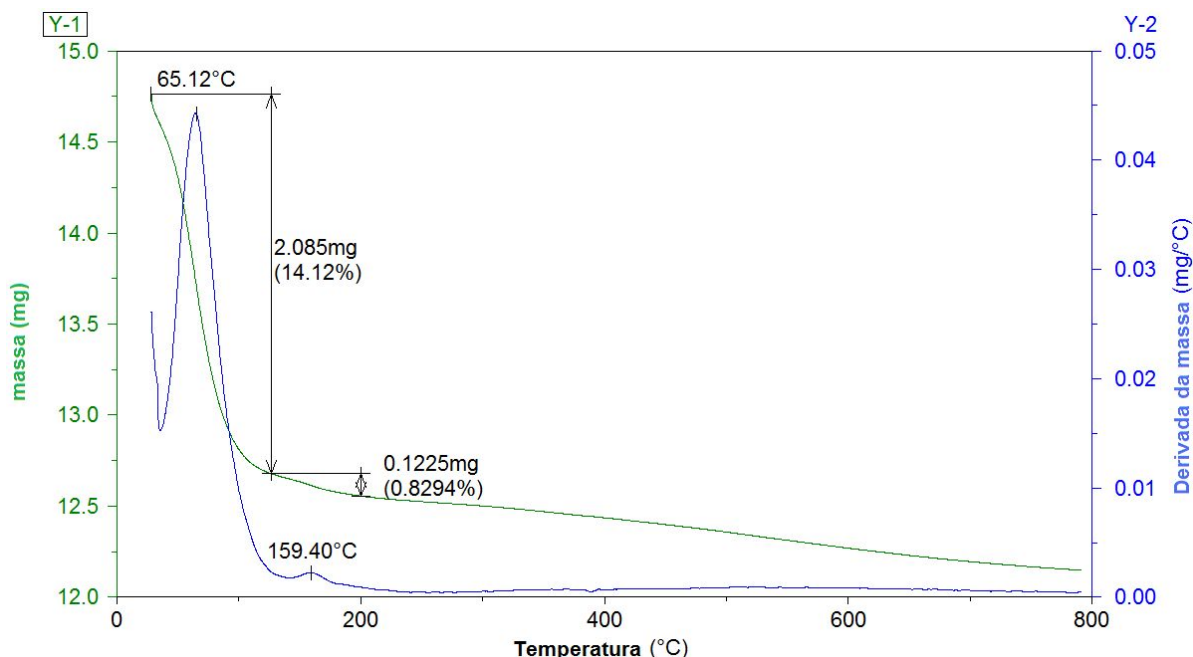


**Figura 33.** Espectros de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  do catalisador 20%HPW/MCM-41 calcinado.



#### 4.4.5) Análise Térmica (TG/TPD)

A estabilidade do HPW suportado na MCM-41 foi examinada por medidas de TG/TPD, sob fluxo de N<sub>2</sub>. Para todos os catalisadores, as curvas foram similares. A curva ilustrativa está apresentada na Figura 34 para o material 20%HPW/MCM-41. As curvas mostraram três eventos térmicos, análogos ao do heteropoliácido puro. A primeira perda de massa está relacionada a liberação de água fisicamente adsorvida e parte de água de hidratação do HPW. Essa liberação de água variou da temperatura ambiente até 100°C com um máximo em 65°C. Tem sido mostrado na literatura que essa faixa de temperatura bem como o máximo, pode variar de acordo com a quantidade de água contida inicialmente no material, visto que os heteropoliácidos são bem conhecidos por adsorver diferentes quantidades de água, dependendo do método de preparação e condições de estocagem [154]. A segunda perda de massa ocorreu entre 100 e 200°C, com máximo em torno de 159°C, estando associada a formação do catalisador anidro. O terceiro passo ocorreu numa ampla faixa de temperatura (acima de 308 a 524°C) com máximo em 414°C. Essa ampla faixa de massa está relacionada a dois eventos simultâneos: a decomposição da estrutura de Keggin e a desidroxilação da peneira molecular [131,154].



**Figura 34.** Espectro de TG do catalisador 20%HPW/MCM-41 em atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.4.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD

A acidez dos catalisadores é um importante parâmetro para determinar a reatividade desses frente a reações catalíticas. Para isso, após o experimento de adsorção gasosa de piridina o número de sítios ácidos foi verificado por TG/TPD e os dados estão mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD e relação Brønsted/ligação hidrogênio (B/LH).

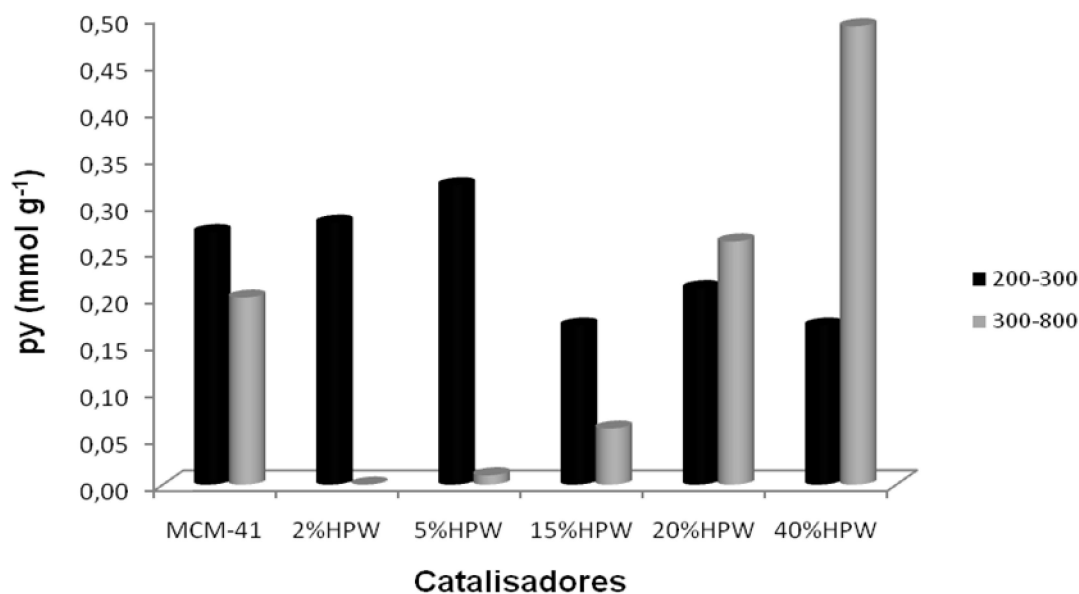
Amostras	n (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Relação B/LH <sup>b</sup>
HPW puro	0,97	---
MCM-41 pura	0,20	---
2%HPW/MCM-41	não detectável	0,05
5%HPW/MCM-41	0,01	0,09
15%HPW/MCM-41	0,06	0,32
20%HPW/MCM-41	0,26	1,08
40%HPW/MCM-41	0,32	5,99

a) por TG/TPD

b) por FTIR

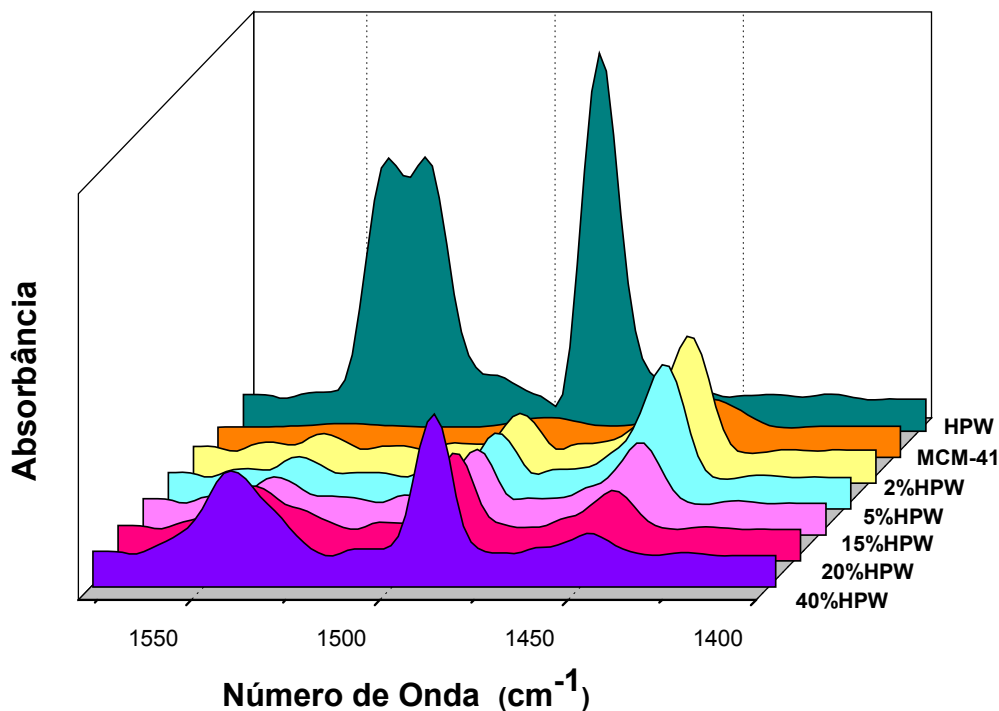
Embora a MCM-41 apresente somente sítios de ligação hidrogênio, esses sítios são fortes devido aos grupos silanóis vizinhos que estão conectados através de pontes na estrutura hexagonal [131]. Com o aumento do carregamento de HPW, pode-se observar que os ânions de heteropoliácido interagiram com os sítios da MCM-41 para formar novos sítios ácidos. Inicialmente, a quantidade total de sítios ácidos se mostrou não detectável, pois os ânions de Keggin interagiram com os sítios mais fortes da MCM-41. Aumentando HPW, ânions de Keggin foram se agregando, formando a bem conhecida estrutura secundária, onde prótons estão conectados a moléculas de água, com o hidrogênio ligado aos oxigênios dos vértices [148]. Com grande carregamento de HPW (20 e 40%) clusters foram formados, na qual levam a uma melhora em toda a

acidez dos materiais. O gráfico mostrado na Figura 35 evidencia essa nova condição dos sítios nos materiais sintetizados.



**Figura 35.** Distribuição da força dos sítios ácidos após adsorção gasosa de piridina.

De acordo com o FTIR após adsorção de piridina (Figura 36), os materiais modificados também apresentaram dois tipos de sítios: Brønsted e ligação hidrogênio, com bandas em 1540, 1490 e 1444  $\text{cm}^{-1}$ , diferentemente dos da MCM-41 pura [131]. Esses novos sítios foram originados pela presença do HPW dentro dos canais e na superfície externa da MCM-41, conforme os dados observados nos parâmetros estruturais. A quantidade relativa desses sítios pode ser estimada pela razão Brønsted e ligação hidrogênio (Tabela 11). Como pode ser observado na Figura 36, as bandas relacionadas a sítios de Brønsted aumentaram, indicando que os sítios fracos da MCM-41 foram modificados para sítios mais fortes. A razão B/LH aumentou, evidenciando essa nova condição desses sítios.



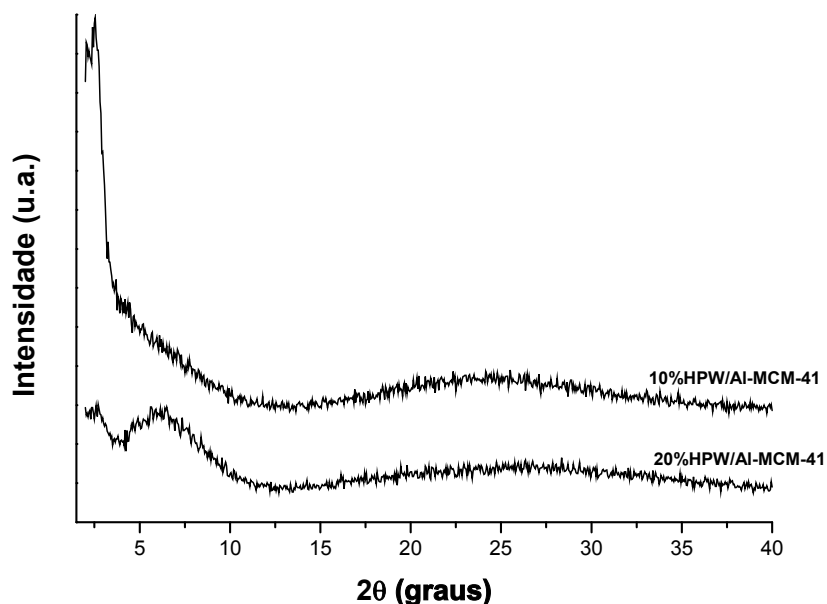
**Figura 36.** Espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção de piridina gasosa.

#### 4.5) CATALISADORES SUPORTADOS HPW/Al-MCM-41

Os catalisadores HPW/Al-MCM-41 foram sintetizados nas proporções de 10 e 20% em massa de HPW. As principais técnicas de caracterização utilizadas nesses materiais foram: DRX, FTIR, RMN-RAM de <sup>31</sup>P, análises térmica por TG/TPD e textural através da adsorção/dessorção de molécula sonda. A quantificação total de sítios ácidos também foi realizada, utilizando a análise térmica e FTIR após adsorção gasosa de piridina.

##### 4.5.1) Difração de Raios X

Os difratogramas dos catalisadores impregnados HPW/Al-MCM-41 estão mostrados na Figura 37.



**Figura 37.** Difratogramas dos catalisadores HPW/Al-MCM-41 calcinados.

O catalisador contendo 10% de HPW na Al-MCM-41 apresentou somente o plano de reflexão (100) do suporte, não sendo observados os outros dois picos de menor intensidade, característicos do ordenamento de longo alcance do suporte. Isso indica que o HPW influenciou bastante nesse ordenamento da MCM-41 contendo alumínio. Já o catalisador 20%HPW/Al-MCM-41 além de perder o ordenamento de longo alcance, o plano de reflexão (100) próximo a  $2\theta = 2,2^\circ$  também apresentou uma perda significativa de intensidade. Em ambos os catalisadores, os principais picos de difração do HPW puro não foram observados, evidenciando uma boa dispersão do heteropoliácido na superfície da peneira molecular modificada.

Apesar da diminuição do plano de reflexão principal dos materiais mesoporosos após a impregnação do heteropoliácido, a distância interplanar ( $d_{100}$ ), o parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) e a espessura da parede ( $W_t$ ) também foram calculados, conforme Tabela 12. Pode-se observar que houve mudança significativa nesses valores, indicando que a mesoestrutura foi afetada, conforme identificado pelos resultados do DRX [124,150]. Já a espessura da parede teve um decréscimo linear acarretado pela presença do HPW.

**Tabela 12.** Propriedades texturais dos catalisadores suportados HPW/Al-MCM-41.

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{100}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b><math>a_o</math> (nm)<sup>b</sup></b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>S_{externa}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>D_p</math> (nm)<sup>c</sup></b>	<b><math>V_p</math> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b><math>W_t</math> (nm)<sup>d</sup></b>
HPW	-----	-----	4,20	-----	1,90	0,002	---
Al-MCM-41	4,25	4,91	868,06	814,83	3,35	0,73	1,56
10%HPW/Al-MCM-41	3,48	4,02	584,45	554,50	2,96	0,43	1,06
20%HPW/Al-MCM-41	3,24	3,74	488,78	467,43	3,18	0,38	0,56

a)  $d = n\lambda/2\text{sen}(2\theta)$

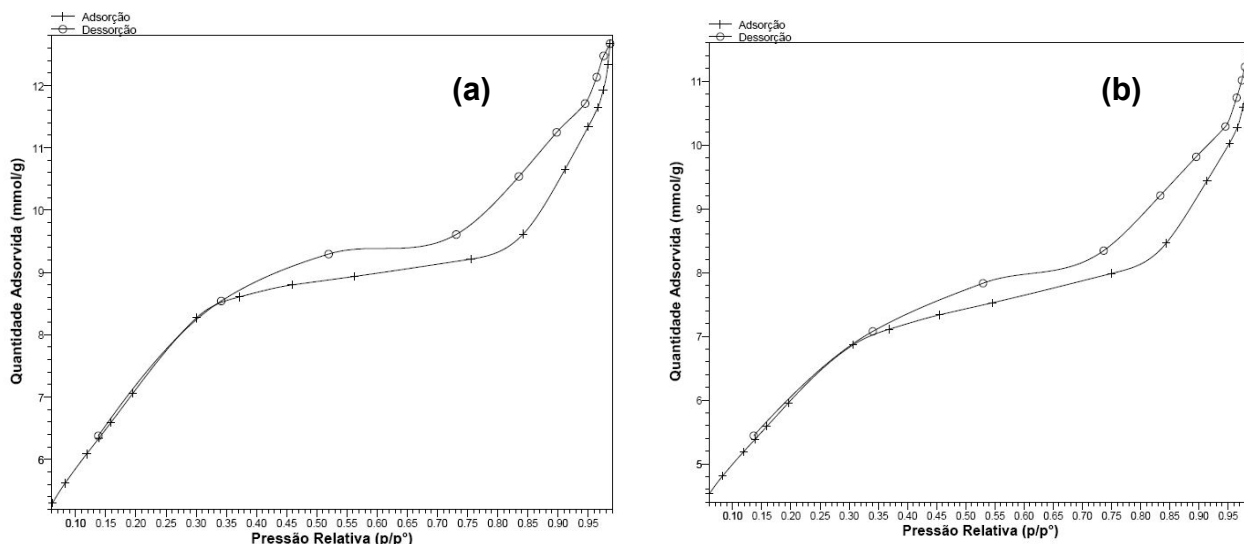
b)  $a_o = 2d_{100}/3^{1/2}$

c) obtidos a partir da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

d)  $W_t = a_o - D_p$

#### 4.5.2) Análise das Propriedades Texturais

Os dois catalisadores suportados modificados com Al também apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, conforme a IUPAC, característico de materiais mesoporosos (Figura 38). Contudo, pode-se observar uma diminuição na nitidez da inflexão da curva, evidenciando que os materiais suportados possuem uma menor uniformidade nos tamanhos dos mesoporos [35]. A histerese do tipo H1, de acordo com a IUPAC, também foi observada na qual está associada a materiais porosos com partículas esféricas uniformes [121].



**Figura 38.** Curvas de isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> nos catalisadores calcinados: (a) 10%HPW/Al-MCM-41 e (b) 20%HPW/Al-MCM-41.

A área superficial específica calculada pelo método BET ( $S_{\text{BET}}$ ), o diâmetro de poro e o volume de poro ( $V_p$ ) dos catalisadores obtidos estão mostrados na Tabela 12. Ambas as amostras mostraram valores menores de volume de poro que a Al-MCM-41 pura. Como a área superficial total do material é mais afetada pela deposição de espécies de HPW dentro dos mesoporos do que na superfície externa, na amostra contendo 10% de HPW, a diminuição da  $S_{\text{BET}}$  ( $584,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) foi menor que a da amostra com 20% ( $488,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Isso se deu em virtude das espécies de HPW estarem principalmente distribuídas dentro dos poros da Al-MCM-41 na amostra com 20% de heteropoliácido, ocasionando assim essa maior redução na área superficial total e no volume de poro.

A análise do tamanho do poro mostrou pequenas mudanças nas amostras com 10 e 20% devido a formação de fases de Keggin dentro dos poros [151]. A densidade de Keggin e a cobertura da monocamada não foram alcançadas após a impregnação do heteropoliácido [152]. Assim, pode-se confirmar que o heteropoliácido também está bem disperso na superfície do mesoporo. Tais dados estão mostrados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Valores da densidade de Keggin e da cobertura da monocamada dos dois catalisadores sintetizados.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade de Keggin (HPW nm<sup>-2</sup>)<sup>a</sup></b>	<b>Cobertura da monocamada<sup>b</sup></b>
HPW	-----	-----
Al-MCM-41	-----	-----
10%HPW/Al-MCM-41	0,04	0,03
20%HPW/Al-MCM-41	0,09	0,07

a) Densidade de Keggin =  $(\%HPW/100) \times 6.02 \times 10^5 / (BET_{cat} \times 2880)$  [152].

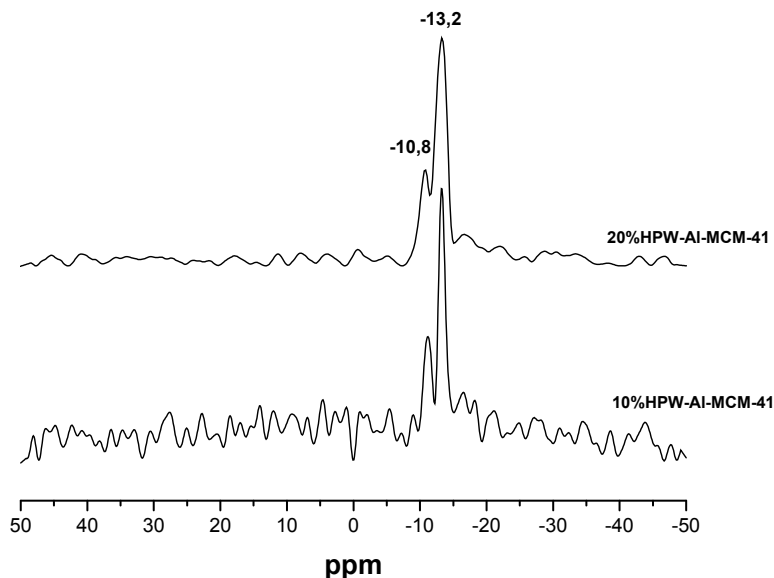
b) Cobertura da monocamada =  $(\%HPW \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.13 \times 10^{-18}) / (2880 \times \%Al-MCM-41 \times BET_{Al-MCM-41})$  [152].

#### 4.5.3) Espectroscopia FTIR

Os espectros de FTIR na região de 1500-400 cm<sup>-1</sup> dos dois catalisadores suportados na Al-MCM-41 também mostraram a presença das principais bandas do HPW [138] e as do suporte [5,118], porém os modos de vibração apresentam-se sobrepostos.

#### 4.5.4) Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido (RMN-RAM de <sup>31</sup>P)

A Figura 39 mostra os espectros de RMN-RAM de <sup>31</sup>P das amostras contendo 10 e 20% do heteropoliácido suportado na Al-MCM-41.



**Figura 39.** Espectros de RMN-RAM de <sup>31</sup>P para as amostras calcinadas: (a) 10%HPW/Al-MCM-41 e (b) 20%HPW/Al-MCM-41.



Os espectros mostraram dois sinais de ressonância: um menor centrado em -10,8 ppm e um com maior intensidade em torno de -13,2 ppm, evidenciando que o heteropoliácido está perdendo água de hidratação, conforme observado pelo deslocamento químico para valores maiores, ou seja, de -15,5 para -13,2 ppm [140]. Esses resultados também evidenciaram a presença de duas espécies diferentes de HPW na superfície da Al-MCM-41. A primeira linha de ressonância em torno de -10,8 ppm mostrou a possível formação de uma espécie lacunária,  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , a qual indica que o ânion de Keggin pode ter sofrido decomposição após o processo de impregnação e/ou calcinação [155]. O segundo sinal em  $\delta \sim -13,2$  ppm foi observado em estudos realizados por Caliman *et al.* [156] em sistemas de HPW em  $Al_2O_3$ . Os autores afirmaram que tal linha de ressonância consiste na interação do HPW com os sítios ácidos superficiais da alumina. Para quantidades abaixo de 40%HPW/ $Al_2O_3$ , existe a interação do heteropoliácido com a superfície da alumina formando espécies com estrutura de Keggin distorcida ou decomposta. Outros estudos também têm mostrado que o sinal em aproximadamente  $\delta -13,2$  ppm pode estar relacionado com espécies diméricas ( $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$  ou  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ) ou pela formação de algumas fases anidridas do HPW [126,125,157,158].

#### 4.5.5) Análise Térmica (TG/TPD)

A análise térmica dos dois catalisadores suportados na Al-MCM-41 foi examinada por medidas de TG/TPD, sob fluxo de  $N_2$ , e os resultados mostraram o mesmo comportamento que para os catalisadores HPW/MCM-41. Inicialmente, perda de água fisicamente adsorvida com posterior formação do catalisador anidro, seguido por decomposição da estrutura de Keggin e desidroxilação da peneira molecular [131,154].

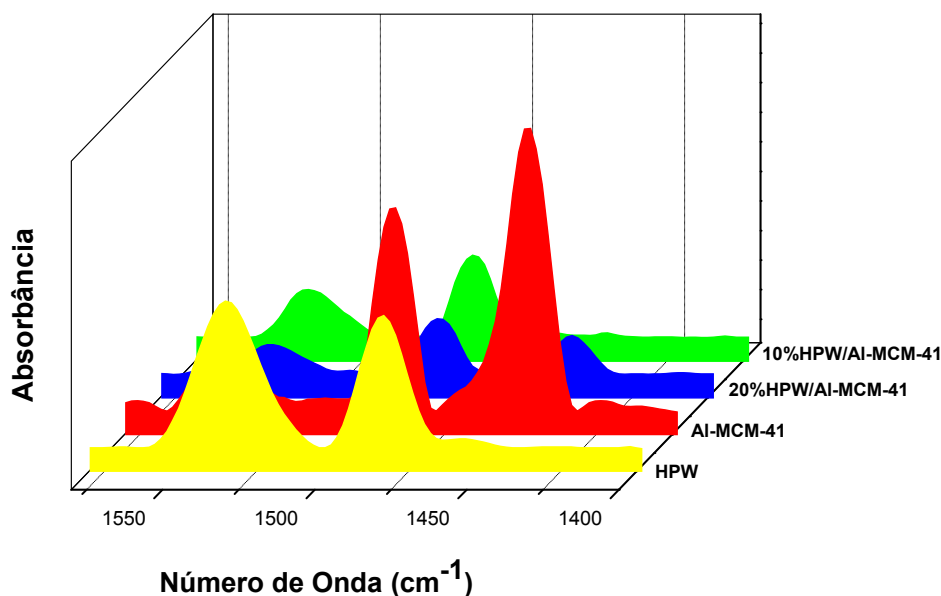
#### 4.5.6) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD

O parâmetro acidez foi determinado após o experimento de adsorção gasosa de piridina onde o número total de sítios ácidos foi verificado por TG/TPD e os dados estão mostrados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD.

<i>Amostras</i>	<i>n (mmol g<sup>-1</sup>)</i>
HPW puro	0,97
Al-MCM-41 pura	0,43
10%HPW/Al-MCM-41	0,40
20%HPW/Al-MCM-41	0,47

Após a impregnação de 10% de HPW no suporte Al-MCM-41, uma diminuição da quantidade total de sítios ácidos foi observada. O que provavelmente ocorreu foi a interação dos ânions de Keggin com os sítios da MCM-41 para formar novos sítios ácidos, porém mais fracos. Com o aumento para 20% de HPW, clusters de heteropoliácidos foram formados, levando a uma melhora na acidez desse material. Os espectros de FTIR desses materiais, mostrados na Figura 40, permitiram verificar essa nova condição nos catalisadores, a partir das bandas em 1540, 1491 e 1446 cm<sup>-1</sup> relacionadas a sítios de Brønsted e ligação hidrogênio, respectivamente [119].



**Figura 40.** Espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção gasosa de piridina.

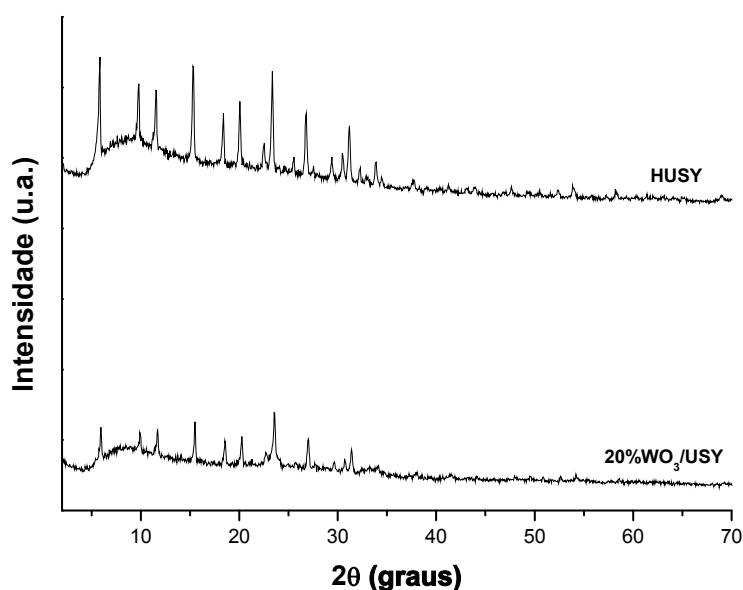
#### 4.6) CATALISADOR SUPORTADO 20%WO<sub>3</sub>/USY

O catalisador suportado 20%WO<sub>3</sub>/USY foi sintetizado pelo método de impregnação. Este foi empregado na reação intramolecular do (+)-citronelal além de

ser utilizado para comparar resultados da reação de esterificação do ácido oléico com etanol. Para isso, somente os principais resultados desse material serão apresentados, visto que mais detalhes podem ser encontrados em publicação recente [115].

#### 4.6.1) Caracterização estrutural e textural

O material 20%WO<sub>3</sub>/USY apresentou difratograma de raios X com mudança em comparação com o padrão da USY pura. Alta dispersão do óxido pode ser observado pela ausência dos seus principais picos ( $2\theta = 10,9^\circ, 23,2^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ, 33,3^\circ$  e  $34,2^\circ$ ) [159] (Figura 41).



**Figura 41.** Difratograma de raios X das amostras USY e 20%WO<sub>3</sub>/USY.

As propriedades texturais da USY pura e do catalisador suportado estão mostradas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Valores das propriedades texturais para o catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY.

<i>Amostras</i>	<i>S<sub>BET</sub></i> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>Área superficial externa</i> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>Volume de microporo</i> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
USY	699,2	67,0	0,29
20%WO <sub>3</sub> /USY	585,7	70,8	0,23

O catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY apresentou área superficial menor que a da USY pura, devido à presença das espécies WO<sub>3</sub>. Outra observação foi a diminuição no volume de microporo (de 0,29 para 0,23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). Isso pode estar associado a espécies de tungstênio dentro dos microporos, não havendo redução considerável da área externa. Sendo assim, as espécies de WO<sub>3</sub> foram depositadas tanto na superfície como dentro da estrutura zeolítica.

#### 4.6.2) Caracterização ácida e Análise Térmica por TG/TPD

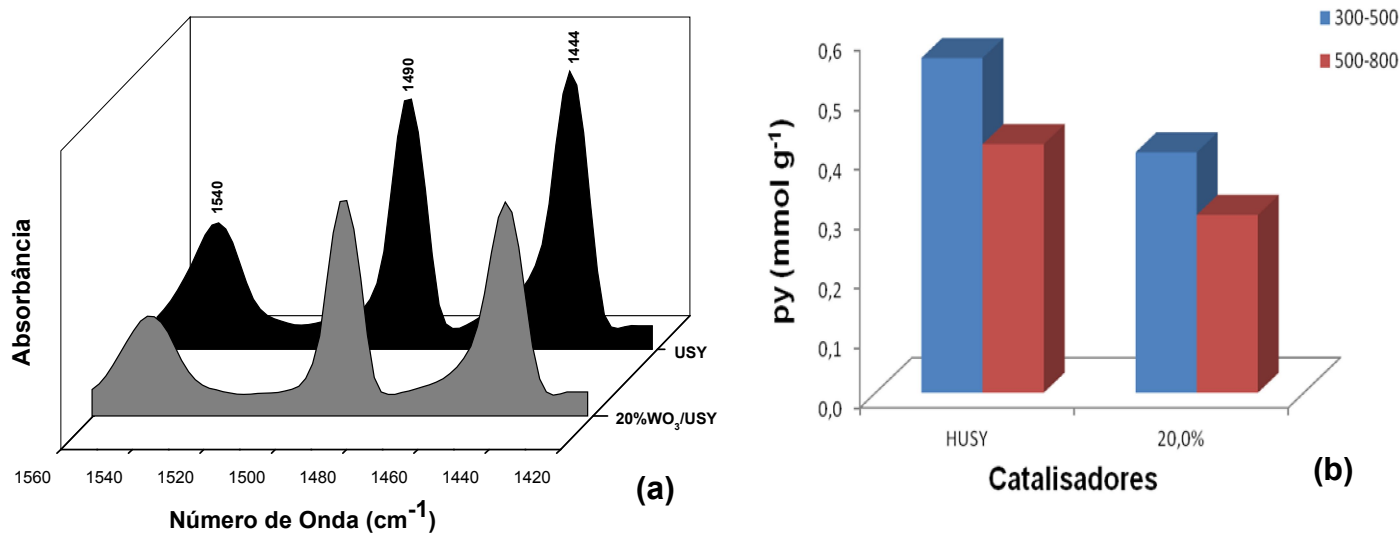
Após o experimento de adsorção gasosa de piridina, a amostra modificada com WO<sub>3</sub> foi quantificada por análise térmica (TG/TPD) para a identificação do número total de sítios ácidos. Os resultados mostraram que o número total de sítios ácidos para o catalisador 20% de WO<sub>3</sub> foi menor que para a USY pura (Tabela 16). Isso indica que os sítios originais da zeólita USY foram parcialmente bloqueados pela incorporação de espécies de tungstênio. Além disso, também foi possível observar um decréscimo na razão ligação hidrogênio *versus* Brønsted, evidenciando que os sítios mais fortes da zeólita USY pura foram transformados em sítios ácidos de força moderada [115]. Tal fato pode ser confirmado pela diminuição da banda em 1444 cm<sup>-1</sup> (Figura 42), a qual está associada a ligação hidrogênio.

**Tabela 16.** Valores observados para a adsorção gasosa de piridina analisados por TG/TPD e relação ligação hidrogênio/Brønsted (LH/B).

<b>Amostras</b>	<b><i>n</i> (mmol g<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b>	<b><i>LH/B</i><sup>b</sup></b>
USY pura	0,98	1,87
20%WO <sub>3</sub> /USY	0,70	1,79

a) por TG/TPD

b) por FTIR



**Figura 42.** (a) espectros de FTIR das amostras calcinadas após adsorção gasosa de piridina e (b) distribuição da força ácida após FTIR.

#### 4.7) APLICAÇÕES CATALÍTICAS

As duas aplicações catalíticas estudadas nessa tese foram: reação intramolecular do (+)-citronelal e reação de esterificação do ácido oléico com etanol. A primeira reação envolveu todos os catalisadores sintetizados. Na segunda reação somente o melhor resultado entre os catalisadores mesoporosos foi comparado com o catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY.

##### 4.7.1) Reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal

A principal característica da reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal é a utilização de catalisadores ácidos capazes de promover a isomerização do (+)-citronelal para o (-)-isopulegol. Porém, como já mencionado existem controvérsias quanto à melhor acidez dos materiais. Alguns autores dizem que os melhores catalisadores seriam aqueles que apresentassem uma forte acidez de Lewis e fraca acidez de Brønsted [108]. Para outros, os materiais mais adequados seriam aqueles contendo fortes sítios de Brønsted [92] e há aqueles que acham que essa correlação direta entre força dos sítios ácidos e reação não existe [105].

Dentre os possíveis produtos da reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal estão os pulegóis: (-)-isopulegol, (+)-neoisopulegol, (+)-iso-isopulegol e (+)-

neoiso-isopulegol [91,92,97-105]. Outras reações paralelas podem ocorrer, originando produtos desidratados como 4-metil-1-(2-propenil)ciclohexeno e 4-metil-(1-metiletilideno)ciclohexeno. Também podem ser observados traços de éteres diisopulegóis, os quais foram formados pela adição de uma molécula de isopulegol a outra [105]. Dímeros C<sub>20</sub> também podem ser identificados, provavelmente formados pela combinação de (-)-isopulegol com (+)-neoisopulegol [92].

Nesse trabalho, quatro produtos principais foram identificados pela técnica de RMN de <sup>1</sup>H, sendo eles: (-)-isopulegol, (+)-neoiso-isopulegol, (+)-neoisopulegol e (+)-iso-isopulegol. As áreas integradas foram: 3,4-3,5 ppm; 3,7-3,8 ppm, 3,9-4,0 ppm e 4,4-4,5 ppm, respectivamente e o sinal em torno de 9,5-9,6 ppm, característico do aldeído, também foi analisado (Anexo B). Os primeiros resultados analisados foram com a seguinte condição reacional: 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador, 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 3 h de reação. Os dados estão mostrados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Conversão e estereosseletividade para o (-)-isopulegol obtidas para a reação intramolecular do (+)-citronelal<sup>a</sup>.

<i>Amostras</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Estereosseletividade para o (-)-isopulegol (%)</i>	<i>Estereosseletividade dos outros pulegóis (%)</i>
MCM-41	35,08	37,29	62,71
AI-MCM-41	97,83	67,35	32,65
HPW	100,00	79,29	20,71
2%HPW/MCM-41	100,00	65,02	34,98
5%HPW/MCM-41	100,00	65,86	34,14
15%HPW/MCM-41	100,00	62,24	37,76
20%HPW/MCM-41	100,00	74,06	25,94
40%HPW/MCM-41	100,00	61,74	38,26
10%HPW/AI-MCM-41	98,25	67,48	32,52
20%HPW/AI-MCM-41	93,37	61,61	38,39
USY	86,30	53,41	46,59
20%WO <sub>3</sub> /USY	64,39	60,36	39,64

a) condições reacionais: 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador, solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 3 h de reação.

O suporte MCM-41 exibiu conversão em torno de 35% e seletividade para o (-)-isopulegol por volta de 37%, a qual está associada com a fraca força dos sítios de ligação hidrogênio presentes nessa amostra. Tal resultado não está de acordo com o trabalho de Imachi *et al.* [104], o qual mostrou um rendimento de 10% em 18 h de reação. Dessa forma, os dados de conversão e estereosseletividade dependem estreitamente da estrutura e da acidez do catalisador. Diferentes procedimentos usados para a síntese do catalisador afetam as propriedades texturais, levando a atividades catalíticas diversas para um mesmo material. Por exemplo, esses mesmos autores [104] reportaram uma seletividade de 71% e 40% de conversão para a sílica, enquanto que Silva *et al.* [92] não demonstraram nenhuma atividade para este mesmo material.

A inserção do alumínio na estrutura hexagonal porosa da MCM-41, amostra Al-MCM-41, melhorou significativamente tanto a conversão do (+)-citronelal quanto a estereosseletividade para o (-)-isopulegol. Os valores foram alterados de 35% para 98% e de 37% para 67%, respectivamente. Tal fato pode estar associado ao aumento da acidez dessa peneira modificada, em virtude do surgimento de novos sítios ácidos após a incorporação do metal, conforme observado na caracterização ácida por adsorção gasosa de piridina. Dessa forma, a Al-MCM-41 foi capaz de melhorar a atividade catalítica frente à MCM-41. Os resultados obtidos para a reação de ciclização apresentaram valores próximos aos observados por Mäki-Arvela *et al.* [105] e Yongzhong *et al.* [160].

O heteropoliácido da série de Keggin, HPW, mostrou alta atividade e seletividade para o produto desejado, (-)-isopulegol, provavelmente devido a sua elevada força ácida. Além disso, já tem sido reportado que catalisadores heteropoliácidos inibem reações laterais que poderiam ocorrer, favorecendo a reação principal [92].

Todos os catalisadores suportados HPW/MCM-41 mostraram conversão total do (+)-citronelal em 3 h de reação. Dentre os catalisadores estudados, 20%HPW/MCM-41 foi o que apresentou a maior seletividade para o isômero desejado, (-)-isopulegol. As seletividades para o (-)-isopulegol variaram entre 60 e 75%, mostrando uma notável estereosseletividade quando comparadas aos da literatura [92,97,105,161]. Além disso,

os resultados revelaram também uma boa atividade desses catalisadores, quando comparados com os catalisadores homogêneos tradicionais [162]. Dessa forma, o uso de catalisadores heterogêneos forneceria tecnologia mais limpa para a reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.

Os dois catalisadores suportados na Al-MCM-41, 10 e 20%, apresentaram valores de conversão e seletividade bem próximos aos do suporte modificado, não apresentando melhoras significativas após a impregnação do heteropoliácido, provavelmente pela pequena quantidade de HPW impregnado. Outro fator que pode ter contribuído para uma menor atividade catalítica desses catalisadores na reação foi a perda de mesoestrutura desses materiais, conforme identificado pelos resultados do DRX para as amostras contendo 10 e 20% de HPW na Al-MCM-41.

O catalisador 20%WO<sub>3</sub>/USY apresentou conversão e seletividade próximas dos 60%. Este catalisador quando comparado ao suporte puro, USY, teve uma perda na conversão, porém melhora na estereosseletividade para o (-)-isopulegol. Esse resultado concorda com a idéia adotada por Milone *et al.* [103], na qual sítios ácidos de Lewis melhorariam a seletividade para o (-)-isopulegol, enquanto que sítios de Brønsted aumentariam a conversão do (+)-citronelal. Nessa amostra, a modificação causada pelas espécies de tungstênio nos sítios fortes da USY levou a sítios mais moderados com menos quantidades de sítios de Brønsted, diminuindo assim a conversão do aldeído.

Dessa forma, para as condições reacionais de 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador, 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 3 h de reação, os catalisadores contendo HPW suportados na MCM-41 apresentaram resultados satisfatórios tanto na conversão quanto na seletividade para o isômero desejado. A amostra 20%HPW/MCM-41 foi a que permitiu uma conversão total do (+)-citronelal observada pela ausência do sinal característico em 9,5-9,6 ppm com estereosseletividade para o (-)-isopulegol próximo a 74%. Assim, a cinética da reação e a regeneração dessa amostra foram realizadas.

O estudo cinético para a amostra 20%HPW/MCM-41 foi observado utilizando a seguinte condição experimental: 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador, 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e tempo reacional variável. A Tabela 18 mostra a conversão e estereosseletividade para o (-)-isopulegol obtidas.



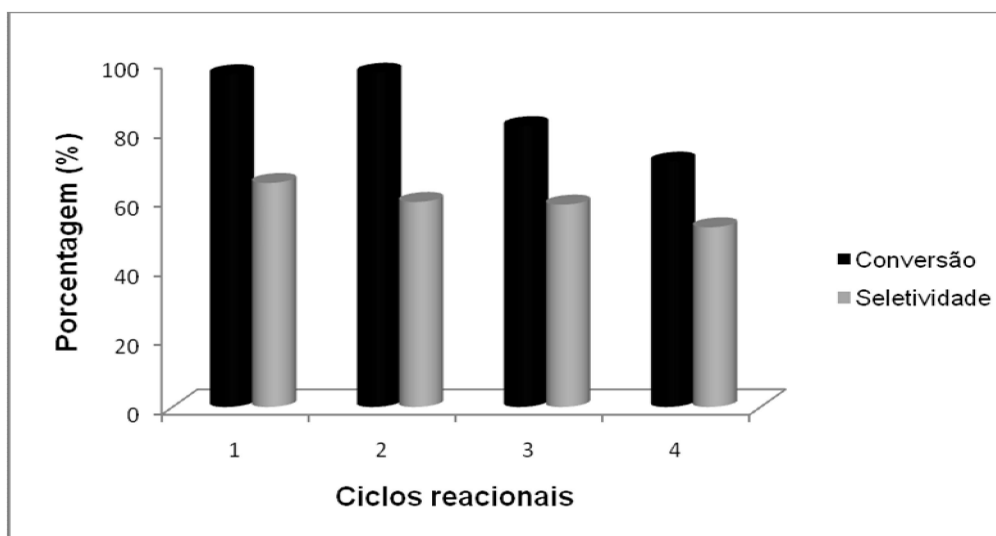
**Tabela 18.** Resultados para o catalisador 20%HPW/MCM-41 em diferentes tempos reacionais<sup>a</sup>.

<i>Tempo reacional (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Estereosseletividade para o (-)-isopulegol (%)</i>
30	63,92	62,73
40	79,24	61,73
45	92,60	70,50
50	91,77	66,63
55	91,91	71,44
60	96,23	64,79
180	100,00	74,06

a) condições reacionais: 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador e 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

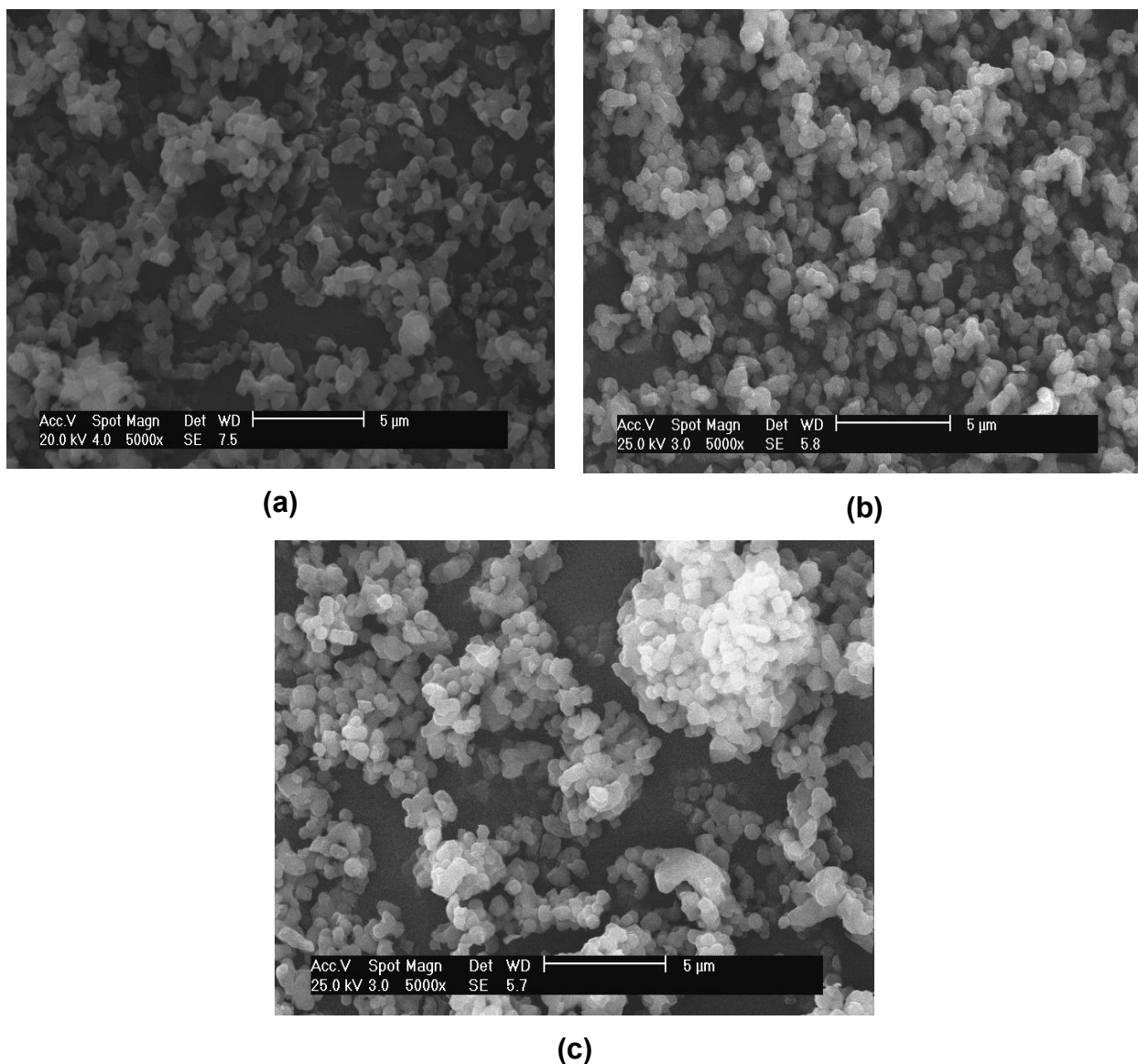
Os dados da Tabela 18 revelaram que o melhor tempo reacional foi o de 60 minutos, o qual permitiu uma alta conversão (96,2%) com uma estereosseletividade de 64,8%. Embora a conversão tenha mudado com o tempo reacional, nenhuma variação significativa ocorreu com a seletividade relativa para o (-)-isopulegol. Sendo assim, nas condições reacionais de 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador, 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 60 minutos de reação, os valores observados para a conversão e seletividade para o (-)-isopulegol são melhores do que os mostrados pela literatura [92,105].

A desativação catalítica foi estudada submetendo o melhor catalisador 20%HPW/MCM-41 a quatro ciclos reacionais na reação de ciclização do (+)-citronelal (Figura 43). Primeiramente, o catalisador foi tratado termicamente a 300°C/4 h/mufla e usado na reação. Após cada ciclo, o mesmo foi recuperado por simples filtração, lavagem com diclorometano e novamente tratado termicamente.



**Figura 43.** Valores das conversões e das seletividades do catalisador 20%HPW/MCM-41 após quatro ciclos reacionais.

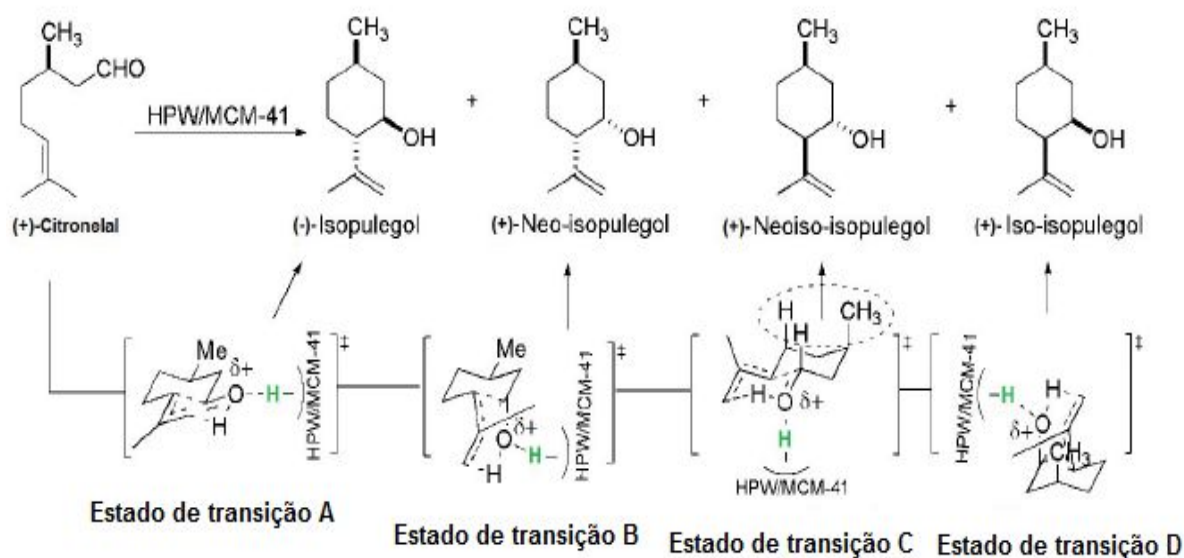
Com o tempo reacional de 60 min, uma redução de 25% na conversão do (+)-citronelal foi observada a partir do primeiro ciclo (96%) até o último (71%). Entretanto, as diferenças na seletividade para o (-)-isopulegol foram menores (13%). Essa redução na atividade catalítica pode estar associada com a ativação térmica entre cada ciclo, a qual pode afetar parcialmente a estrutura de Keggin [103]. Além disso, a formação de agregados de HPW na superfície da MCM-41 pode reduzir a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos catalíticos. De fato, os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que na amostra de 20%HPW/MCM-41 ocorreu uma boa dispersão das partículas em comparação com a microscopia da MCM-41 pura (Figura 44). Contudo após 1 h de reação, a morfologia esférica foi preservada, mas pequenos agregados puderam ser observados [163,164].



**Figura 44.** Microscopias das amostras: (a) MCM-41 pura, (b) 20%HPW/MCM-41 antes da reação e (c) 20%HPW/MCM-41 após 1 h de reação.

O mecanismo proposto para a reação de ciclização do (+)-citronelal utilizando catalisadores HPW suportados na peneira molecular MCM-41 sugere que o grupo carbonila do (+)-citronelal é ativado pela ligação hidrogênio através da interação do próton do HPW com o oxigênio da molécula, o qual aumenta consideravelmente o caráter eletrofílico desse grupo carbonila. Portanto, o ataque nucleofílico da dupla ligação é favorecido, ao mesmo tempo, que uma olefina terminal é formada quando o átomo de oxigênio remove o hidrogênio do grupo metila. Cada estereoisômero

apresenta um estado de transição diferente, na qual o estado de transição A é menos impedido, levando a formação do (-)-isopulegol. Os outros estados de transição possuem pelo menos um grupo volumoso que aumenta a energia de ativação devido a repulsão estérica 1,3-diaxial. Dentre os quatro intermediários carbocátions, o estado de transição D é o mais energético (Figura 45). Isso está de acordo com o trabalho de Mäki-Arvela *et al.* [105], na qual a conformação para o (-)-isopulegol é mais estável frente aos outros estereoisômeros. Por esta razão, a seletividade obtida para o (-)-isopulegol foi maior.



**Figura 45.** Mecanismo proposto para a reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal utilizando catalisadores HPW/MCM-41.

#### 4.7.2) Reação de esterificação do ácido oléico com etanol

Diversos autores têm estudado a reação de esterificação com diferentes álcoois [110-114]. A produção de biodiesel também tem sido foco de incentivos de empresas de fomento, fortalecendo assim sua importância para a química do petróleo.

Os resultados obtidos nessa reação para os catalisadores MCM-41 pura, HPW puro, 20%HPW/MCM-41, USY pura e 20%WO<sub>3</sub>/USY estão mostrados na Tabela 19. Para todas as amostras utilizadas na reação de esterificação do ácido oléico com etanol na razão de 1:6 (ácido/álcool), todos os catalisadores mostraram 100% de seletividade para a produção do oleato de etila.

**Tabela 19.** Resultados para a reação de esterificação do ácido oléico com etanol para diferentes catalisadores.

<b>Amostras</b>	<b>Conversão<sup>a</sup></b>	<b><math>n_{py}</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>
HPW	93,3	0,97
MCM-41	1,6	0,20
20%HPW/MCM-41	79,4	0,26
USY	73,9	0,98
20%WO <sub>3</sub> /USY	78,0	0,70

a) conversão do éster de etila calculado por RMN de <sup>1</sup>H

A amostra MCM-41 pura mostrou quase nenhuma conversão para o éster de etila, demonstrado pela fraca acidez nesse material, o qual contém apenas 0,20 mmol g<sup>-1</sup> de acidez total. Já o HPW puro apresentou uma conversão de 93%. Apesar deste resultado ser bem promissor, o heteropoliácido é solúvel em solventes polares tornando a catálise homogênea nesse caso. Quando se impregnou 20% de HPW na MCM-41, a conversão aumentou consideravelmente de 1,6% na MCM-41 pura para 79,4% no material impregnado. Isso pode ser explicado pelo leve aumento na acidez desse novo material, além da nova condição de sítios ácidos presentes. Dessa forma, o catalisador heterogêneo contendo 20% de HPW poderia minimizar os problemas ambientais inerentes aos processos homogêneos.

A zeólita USY apresentou conversão em torno de 74%, sendo essa conversão melhorada após a impregnação de 20% de WO<sub>3</sub> (78%). A presença do trióxido de tungstênio permitiu uma melhor distribuição dos sítios ácidos nesse novo material, ativando as moléculas de ácido oléico. Essa conversão se mostrou superior a sistemas descritos na literatura usando o mesmo tempo reacional [152].

#### 4.8) SÍNTESE DE UM NOVO CATALISADOR

A síntese de heteropoliácidos impregnados em materiais porosos já foi estudada por diversos pesquisadores [147-151]. Contudo, poucos trabalhos na literatura têm investigado a incorporação direta desses heteropoliácidos nesses suportes. Popa *et al.* [165] estudaram a incorporação dos HPAs, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPM) e H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> (HPVM) dentro de sistemas de sílica mesoporosa e durante a síntese eles observaram que os

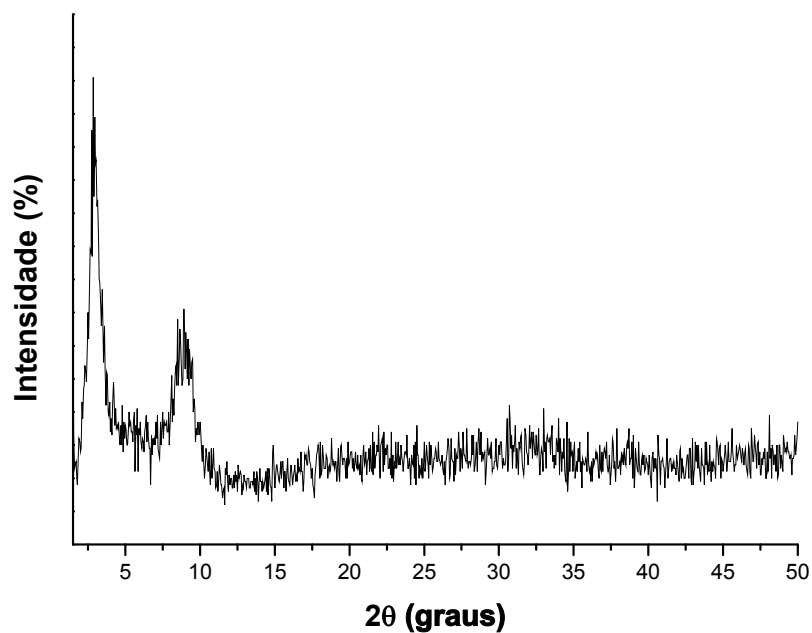
materiais obtidos possuíam características estruturais bem próximas dos materiais puros. Hamad *et al.* [166] também objetivaram a síntese direta de platina (Pt), ácido tungstofosfórico (HPW) ou ambos (Pt+HPW) em sílica mesoporosa do tipo MSU. Eles concluíram que os materiais sintetizados afetaram a estrutura de longo alcance da MSU após a inserção de 7% de Pt e quantidades maiores que 20% de HPW, porém esses materiais foram ativos para a conversão de  $\text{NO}_x$ .

#### 4.8.1) Resultados e Discussão da amostra HPW-MCM-41-sd

O catalisador HPW-MCM-41-sd preparado de forma direta foi apenas caracterizado por DRX, FTIR e RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$ . Os resultados aqui mostrados são preliminares, sendo necessárias novas análises para posterior aplicação dos mesmos nas reações estudadas.

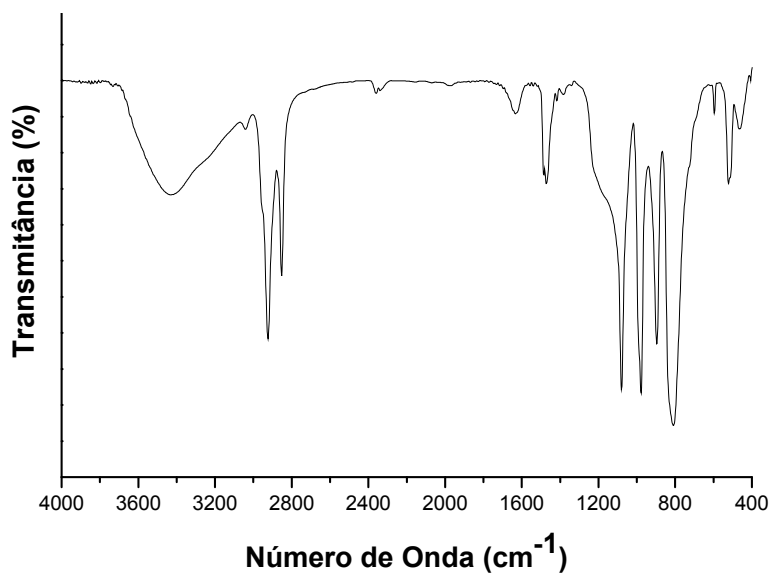
Os materiais sintetizados utilizando 5 h e 48 h de tempo de reação foram caracterizados por DRX e FTIR. As características da peneira molecular não puderam ser claramente observadas nessas amostras, bem como o pico em torno de  $2\theta = 8,0^\circ$  mostrou-se muito alargado, caracterizando os materiais como amorfo. Os espectros de FTIR também demonstraram que a síntese desses catalisadores não foi bem sucedida, pois as bandas não se mostraram bem definidas.

Após 7 dias de síntese, o produto obtido se mostrou mais característico com a peneira mesoporosa MCM-41, apresentando o ângulo referente ao plano (100) levemente deslocado ( $2\theta = 2,8^\circ$ ). Porém, outros dois picos característicos do HPW também puderam ser observados ( $2\theta$  próximo a  $9,0^\circ$  e  $30,0^\circ$ ), evidenciando que o HPW está discretamente disperso na peneira [5,116,147]. Esses resultados podem ser observados na Figura 46.



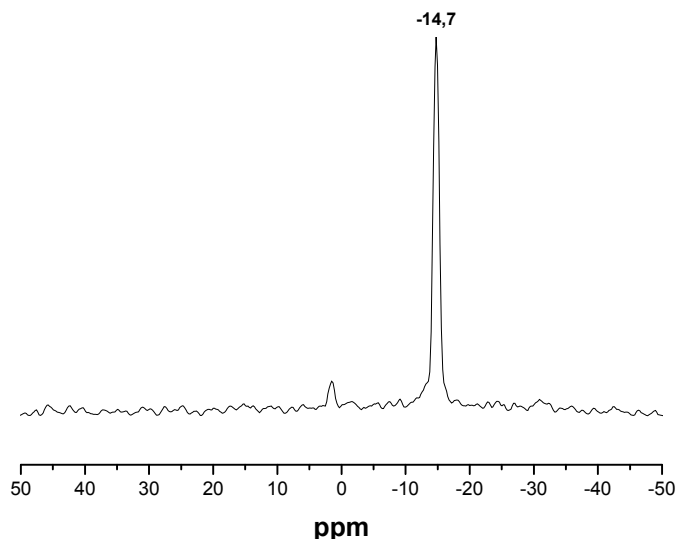
**Figura 46.** Difratoograma da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.

O espectro de FTIR desse novo catalisador (Figura 47) também mostrou as bandas sobrepostas da MCM-41 e do HPW [127] e para confirmar a presença do heteropoliácido, o espectro RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  foi obtido para o material recém sintetizado (Figura 48).



**Figura 47.** Espectro de FTIR da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.

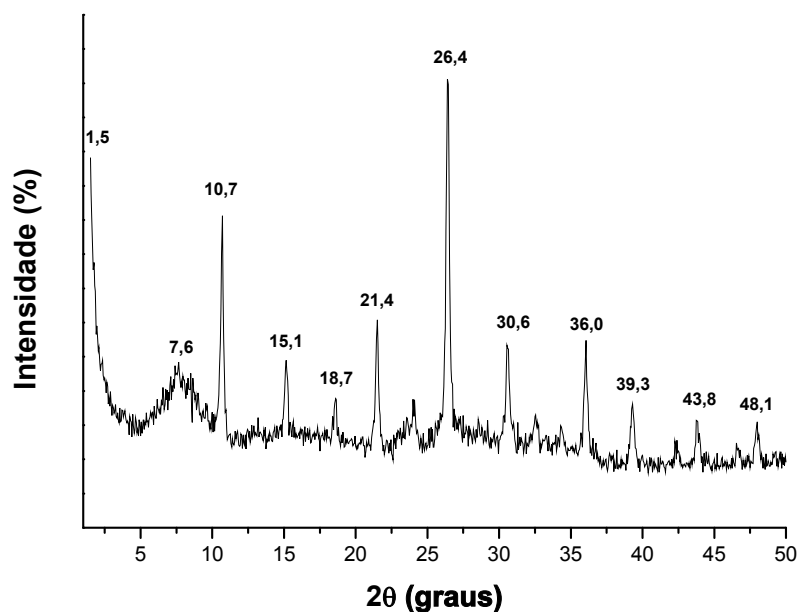
Esse sinal de ressonância em torno de -14,7 ppm está relacionado a manutenção da estrutura de Keggin e indica que nenhuma decomposição foi observada na amostra antes da retirada do template [153,154].



**Figura 48.** Espectro de RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias.

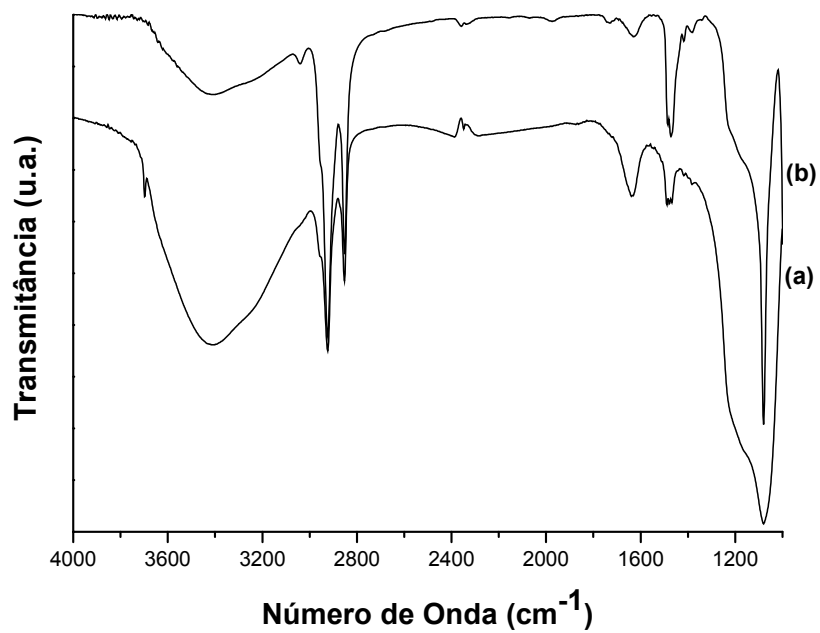
Como as amostras sintetizadas com 5 h e 48 h não mostraram as características desejadas, estas foram descartadas sendo apenas considerados os resultados para a amostra com tempo reacional de 7 dias. Para esta amostra, todos os procedimentos de calcinação para a retirada do direcionador de estrutura geraram um catalisador degradado, em virtude da presença de picos característicos do óxido de tungstênio ( $10,7^\circ$ ,  $26,4^\circ$ ,  $36,0^\circ$  e  $39,3^\circ$ ). A Figura 49 exemplifica os resultados mencionados para o procedimento de calcinação a  $385^\circ\text{C}$  por 5 h.





**Figura 49.** Difratoograma de raios X da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias e calcinada a 385 °C por 5 h.

A extração por solvente (hexano e diclorometano, separadamente), por 24 h em soxhlet foi realizada para o catalisador sintetizado por 7 dias. Os resultados observados por FTIR (Figura 50) mostraram que o método de extração não foi eficiente para o desbloqueio dos poros, pois as bandas relacionadas ao estiramento da cadeia carbônica das moléculas do surfactante (-CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub>) continuaram presentes, porém em menor intensidade. Os modos de vibração de deformação dessas bandas também foram observados em 1486 e 1471 cm<sup>-1</sup> [118].



**Figura 50.** Espectro de FTIR da amostra HPW-MCM-41-sd sintetizada por 7 dias e submetida ao processo de extração por 24 h em soxhlet com: (a) diclorometano e (b) hexano.

## **5) CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Este trabalho alcançou o seu objetivo geral que foi sintetizar, caracterizar e aplicar catalisadores ácidos heterogêneos em reações de utilização industrial.

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi alcançada a partir do método de coprecipitação, com seus planos cristalográficos bem definidos pela análise do DRX. As bandas características desse material foram visualizadas no espectro de FTIR, bem como seus parâmetros estruturais identificados pelas análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. A caracterização ácida dessa peneira foi bem descrita pelas análises térmicas após adsorção de piridina, evidenciando que a MCM-41 possui sítios fracos de ligação hidrogênio.

Após a inserção de alumínio na estrutura da MCM-41 pode-se observar uma melhora na acidez desse material com a presença de dois tipos de sítios: Brønsted e ligação hidrogênio. Apesar de alguns parâmetros estruturais terem sido modificados com o alumínio, o catalisador Al-MCM-41 permaneceu como um material mesoporoso.

A impregnação do heteropoliácido na MCM-41 permitiu a obtenção de cinco catalisadores (2-40% de HPW/MCM-41). Os difratogramas de raios X mostraram que todas as amostras apresentaram mudanças nos planos relacionados ao ordenamento de longo alcance da peneira molecular. Nas amostras contendo maiores quantidades de HPW, essa maior perda do ordenamento pode estar associada à hidrólise do suporte ou a distribuição não homogênea das espécies aniônicas do HPW. Ao analisar os espectros de FTIR das amostras, as bandas se mostraram sobrepostas não sendo esta uma técnica definitiva de análise. Assim, o estudo de RMN-RAM de <sup>31</sup>P evidenciou o sinal do H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, indicando que nenhuma decomposição foi observada nas amostras. Todas as amostras permaneceram com características de materiais mesoporosos e as análises das propriedades texturais evidenciaram que o HPW pode estar dentro ou na superfície externa da peneira, originando assim novos sítios nesses catalisadores.

Os dois catalisadores contendo HPW/Al-MCM-41 também mostraram características importantes de materiais mesoporosos, porém os difratogramas de raios X evidenciaram uma maior perda no ordenamento de longo alcance. Os espectros de

RMN-RAM de  $^{31}\text{P}$  mostraram dois sinais de ressonância, os quais evidenciaram a presença de duas espécies diferentes de HPW na superfície da Al-MCM-41, diferentemente dos materiais HPW/MCM-41.

O catalisador suportado 20% $\text{WO}_3$ /USY foi sintetizado pelo método de impregnação e os resultados mostraram que a área superficial desse material foi menor que a da USY pura, devido à presença das espécies  $\text{WO}_3$ , as quais se apresentaram dentro dos microporos e na superfície da estrutura zeolítica, transformando seus sítios em sítios ácidos de força moderada.

A reação de ciclização do (+)-citronelal apresentou resultados interessantes, devido às diferenças na acidez dos catalisadores. Os valores de conversão e seletividade variaram de 35-100% e de 37-79%, respectivamente, para a seguinte condição experimental 1 mmol de (+)-citronelal, 10 m/m% de catalisador frente a quantidade de aldeído, 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e 3 h de reação. Os catalisadores HPW/MCM-41 apresentaram resultados satisfatórios e a amostra 20%HPW/MCM-41 permitiu uma conversão total do (+)-citronelal. A cinética da reação dessa amostra mostrou que o melhor tempo reacional foi o de 60 minutos com 96,2% de conversão e 64,8% de estereosseletividade. O estudo da desativação catalítica mostrou uma redução de 25% na conversão do (+)-citronelal e somente 13% na seletividade para o (-)-isopulegol após quatro ciclos.

Os resultados obtidos para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico com etanol mostraram valores bem próximos para os catalisadores 20%HPW/MCM-41 (79%) e 20% $\text{WO}_3$ /USY (78%). Tal fato pode estar associado a melhora na distribuição dos sítios ácidos desses materiais, ativando as moléculas de ácido oléico.

A preparação do novo catalisador utilizando o heteropoliácido já sintetizado no gel de síntese da peneira molecular do tipo MCM-41 foi alcançada após 7 dias de síntese. Os resultados mostraram um material com características parecidas com os materiais impregnados, porém novas tentativas de retirada do direcionador de estrutura devem ser testadas para que esse material seja obtido com sucesso.

Dessa forma, para confirmar que o procedimento de síntese direta do heteropoliácido na MCM-41 foi bem sucedido, novas análises devem ser realizadas como recomendações para a continuidade dessa pesquisa:

1. aumentar o tempo reacional para uma melhor cristalização da amostra, visto que a síntese é realizada via meio ácido;
2. variar a razão entre Si e HPW;
3. evitar a etapa de lavagem do catalisador com água para se prevenir uma possível lixiviação do material;
4. remover o direcionador de estrutura por outros métodos como radiação de microondas, luz ultravioleta ou ozônio [22,168-170];
5. caracterizar o material antes e após retirada do template por outras técnicas como análise das propriedades texturais, análise térmica, caracterização ácida, entre outras;
6. aplicar esse novo catalisador nas reações estudadas nesta tese ou em outras aplicações catalíticas;
7. Não retirar o catalisador.

## **6) REFERÊNCIAS**

1. Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 221, 3.
2. Xiu, S.; Zhao, G. Q.; Lu, M.; Millar, G J. *Ind Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
3. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, 25.
4. Anandam, S.; Okazaki, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 87, 77.
5. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
6. Schmidt, R.; Akporiaye, D.; Stöcker, M.; Ellestad, O.; *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1493.
7. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, 24, nº 6, 885.
8. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
9. Herrera, J. E.; Kwak, J. H.; Hu, J. Z.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Macht, J.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2006**, 239, 200.
10. Yanagisawa, T.; Schimizu, T.; Kiroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
11. Selvam, P.; Bhatia, S. K.; Sonwane, C. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3237.
12. Øye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 89-90, 439.
13. Wang, J. A.; Chen, L. F.; Norena, L. E.; Navarrete, J.; Llanos, M. E.; Contreras, J. L.; Novaro, O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 112, 61.
14. Verhoef, M. J.; Kooyman, P. J.; Peters, J. A.; van Bekkum, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 365.
15. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm> acessado em julho de 2009.
16. [http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/catalyst/mn\\_catalyst.html](http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/catalyst/mn_catalyst.html) acessado em julho de 2009.
17. Souza, M. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
18. Reddy, K. M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A.; *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1059.
19. Caponetti, E.; Minoja, A.; Saladino, M. L.; Spinella, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 113, 490.
20. Khalil, K. M. S *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 315, 562.
21. Udayakumar, S.; Lee, M-K.; Shim, H-L.; Park, D-W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 365, 88.
22. Tian, B.; Liu, X.; Yu, C.; Gao, F.; Luo, Q.; Xie, S.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Commun.* **2002**, 1186.
23. Gomes Jr., W.A.; Cardoso, L. A. M.; Gonzaga, A. R. E.; Aguiar, L. G.; Andrade, H. M. C. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 93, 133.
24. Mokaya, R.; *Chem. Commun.*, **2000**, 1541.
25. Schmidt, R.; Junggreen, H.; Stöcker, M. *Chem. Commun.*, **1996**, 875.
26. Reddy, K. M.; Song, C. *Catal. Today* **1996**, 31, 137.
27. Luechinger, M.; Frunz, L.; Pirngruber, G. D.; Prins, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 64, 203.
28. Luan, Z.; Cheng, C-F.; He, H.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10590.
29. Nowak, I.; Feliczak, A.; Nekoksová, I.; Čejka, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 321, 40.

30. Li, Q.; Brown, S. E.; Broadbelt, L. J.; Zheng, J. G.; Wu, N. Q. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 105.
31. Lensveld, D. J.; Mesu, J. G.; Jos van Dillen, A.; Jong, K. P.; AVDC, Department of Chemistry, U.U, **2000**.
32. Ikeda, K.; Kawamura, Y.; Yamamoto, T.; Iwamoto, M.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 106.
33. Oliveira, A. C.; Rangel M. C.; Fierro J. L. G.; Oportus, P. R. M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1, 37.
34. Chien, Y. C.; Wang, H. P.; Liu, S. H., Hsiung, T. L., Tai, H. S.; Peng, C. Y. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 461.
35. Silva, J. C. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
36. Kadgaonkara, M. D.; Lahaa, S. C.; Pandeyb, R. K.; Kumarb, P.; Mirajkara, S.P.; Kumar, R. *Catal. Today* **2004**, *97*, 225.
37. Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R. *J. Catal.* **2002**, *207*, 213.
38. Sayari, A.; Moudrakovski, I.; Danumah, C.; Ratcliffe, C.I.; Ripmeester, J.A.; Preston, K.F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16373.
39. Trong On, D.; Joshi, P. N.; Kaliaguine, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6743.
40. Sayari, A.; Danumah, C.; Moudrakovski, I. L. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 813.
41. Conesa, T. D.; Hidalgo, J. M.; Luque, R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *299*, 224.
42. Adjdir, M.; Ali-Dahmane, T.; Weidler, P. G. *C. R. Chimie* **2009**, *12*, 793.
43. Oberhagemann, U.; Kinski, I.; Dierdorf, I.; Marler, B.; Gies, H. *J Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 145.
44. Oberhagemann, U.; Jeschke, M.; Papp, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 165.
45. Sundaramurthy, V.; Lingappan, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 243.
46. Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Ribeiro, M. R. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 71.
47. Luque, R.; Campelo, J. M.; Conesa, T. D.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 333.
48. Palomino, G. T.; Pascual, J. J. C.; Delgado, M. R.; Parra, J. B.; Areán, C. O. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 145.
49. Okumura, K.; Nishigaki, K.; Niwa, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 509.
50. Jana, S.; Haldar, S.; Koner, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4820.
51. Georgogianni, K. G.; Katsoulidis, A. K.; Pomonis, P. J.; Manos, G.; Kontominas, M. G. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1016.
52. Occelli, M. L.; Biz, S.; Auroux, A.; Ray, G. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 193.
53. Liu, D.; Hu, S.; Lau, R.; Borgna, A.; Haller, G. L.; Yang, Y. *Chem. Eng. J.* **2009**, *151*, 308.
54. Llanos, A.; Melo, L; Avendaño, F.; Montes, A.; Brito, J. L. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 1.
55. Carmo, A. C.; Souza, L. K. C.; Costa, C. E. F.; Longo, E.; Zamian, J. R.; Rocha Filho, G. N. *Fuel* **2009**, *88*, 461.

56. Wang, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 1.
57. Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Seshadri, K. S.; Sinha, P. K.; Lal, K. B. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *242*, 347.
58. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J.; Rey, F. *J. Catal.* **1999**, *183*, 76.
59. van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Melero, J. A.; García, A. *J. Catal.* **2005**, *236*, 122.
60. Habib, S.; Launay, F.; Laforge S.; Comparot, J-D.; Faust, A-C.; Millot, Y.; Onfroy, T.; Montouillout, V.; Magnoux, P.; Paillaud, J-L.; Gédéon, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *344*, 61.
61. Mathew, N. T.; Khaire, S.; Mayadevi, S.; Jha, R.; Sivasanker, S. *J. Catal.* **2005**, *229*, 105.
62. Kalita, P.; Gupta, N. M.; Kumar, R. *J. Catal.* **2007**, *245*, 338.
63. Mokaya, R.; Jones, W. *J. Catal.* **1997**, *172*, 211.
64. Iliopoulou, E. F.; Antonakou, E. V.; Karakoulia, S. A.; Vasalos, I. A.; Lappas, A. A.; Triantafyllidis, K. S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 51.
65. Adama, J.; Blazsó, M.; Mézáros, E.; Stöcker, M.; Nilsenc, M. H.; Bouzga, A.; Hustad, J. E.; Grønli, M.; Øye, G. *Fuel* **2005**, *84*, 1494.
66. Antonakou, E.; Lappas, A.; Nilsen, M. H.; Bouzga, A.; Stöcker, M. *Fuel* **2006**, *85*, 2202.
67. Iliopoulou, E. F.; Antonakou, E. V.; Karakoulia, S. A.; Vasalos, I. A.; Lappas, A. A.; Triantafyllidis, K. S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 51.
68. Park, K-C.; Yim, D-J.; Ihm, S-K. *Catal. Today* **2002**, *74*, 281.
69. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S.; Vaccari, A. *Catal. Today* **2002**, *75*, 125.
70. Umamaheswari, V.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. *J. Catal.* **2002**, *210*, 367.
71. Savidha, R.; Pandurangan, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *262*, 1.
72. Rabindran, B.; Pandurangan, J. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *288*, 25.
73. Gokulakrishnan, N.; Pandurangan, A.; Sinha, P. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 55.
74. Palani, A.; Pandurangan, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *226*, 129.
75. Palani, A.; Pandurangan, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 101.
76. Jermy, B. R.; Pandurangan, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 184.
77. Kamala, P.; Pandurangan, A. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 605.
78. Saha, B.; Ghoshal, A. K. *Thermochim. Acta* **2007**, *460*, 77.
79. Luque, R.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 190.
80. Reddy, K. M.; Song, C. *Catal. Today* **1996**, *31*, 137.
81. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergmon Press, Oxford, 1994.
82. Macedo, J. L. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
83. El-Rayyes, A. A.; Klein, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 484.
84. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7702.
85. Yang, V.; Janik, M. J.; Ma, D.; Zheng, A.; Zhang, M.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Ye, C.; Deng, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18274.
86. Ajaikumar, S.; Pandurangan, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *286*, 21.



87. Kumar, G. S.; Vishnuvarthan, M.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. *J Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *206*, 49.
88. Kamiya, Y.; Okuhara, T.; Misono, M.; Miyaji, A.; Tsuji, K.; Nakajo, T. *Catal Surv Asia* **2008**, *12*, 101.
89. Kuang, W.; Rives, A.; Fournier, M.; Hubaut, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *250*, 221.
90. Batish, D. R.; Singh, H. P.; Kohli, R. K.; Kaur, S. *Forest Ecology Management* **2008**, *256*, 2166.
91. da Silva Rocha, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E. M. B.; Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *317*, 171.
92. da Silva Rocha, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E. M. B.; Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 425.
93. Freedman, M.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3834.
94. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 27.
95. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. C. M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B. *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 101.
96. Bhatia, S. P.; McGinty, D.; Letizia, C. S.; Api, A. M. *Food Chem. Toxicol.* **2008**, *46*, S209.
97. Trasarti, A. F.; Marchi, A. J.; Apesteguía, C. R. *J. Catal.* **2007**, *247*, 155.
98. Nie, Y.; Jaenicke, S.; Chuah, G-K. *Chem. Eur J.* **2009**, *15*, 1991.
99. Coman, S. M; Patil, P. ; Wuttke, S.; Kemnitz, E. *Chem Commun.* **2009**, 460.
100. Kolicheski, M. B. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.
101. Nie, Y.; Niah, W.; Jaenicke, S.; Chuah, G-K *J. Catal.* **2007**, *248*, 1.
102. <http://www.dq.fct.unl.pt/qa/qpn1/2002/mentol/Ficheiros/SINTESE.HTM#Mentol> natural acessado em junho de 2011.
103. Milone, C.; Gangemi, C.; Neri, G.; Pistone, A.; Galvagno, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *199*, 239.
104. Imachi, S.; Owada, K.; Onaka, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 174.
105. Mäki-Arvela, P.; Kumar, N.; Nieminen, V.; Sjöholm, R.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *J. Catal.* **2004**, *225*, 155.
106. Andrade, C. K. Z.; Vercillo, O. E.; Rodrigues, J. P.; Silveira, D. P. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 6, 813.
107. Mertens, P.; Verpoort, F.; Parvulescu, A-N.; De Vos, D. *J. Catal.* **2006**, *243*, 7.
108. Chuah, G. K.; Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Harrison, L. J. *J. Catal.* **2001**, *200*, 352.
109. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
110. López, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. *J. Catal.* **2007**, *247*, 43.
111. Demirbas, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 466.
112. Chung, K. H.; Chang, D. R.; Park, B. G. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 7438.
113. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
114. Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 770.

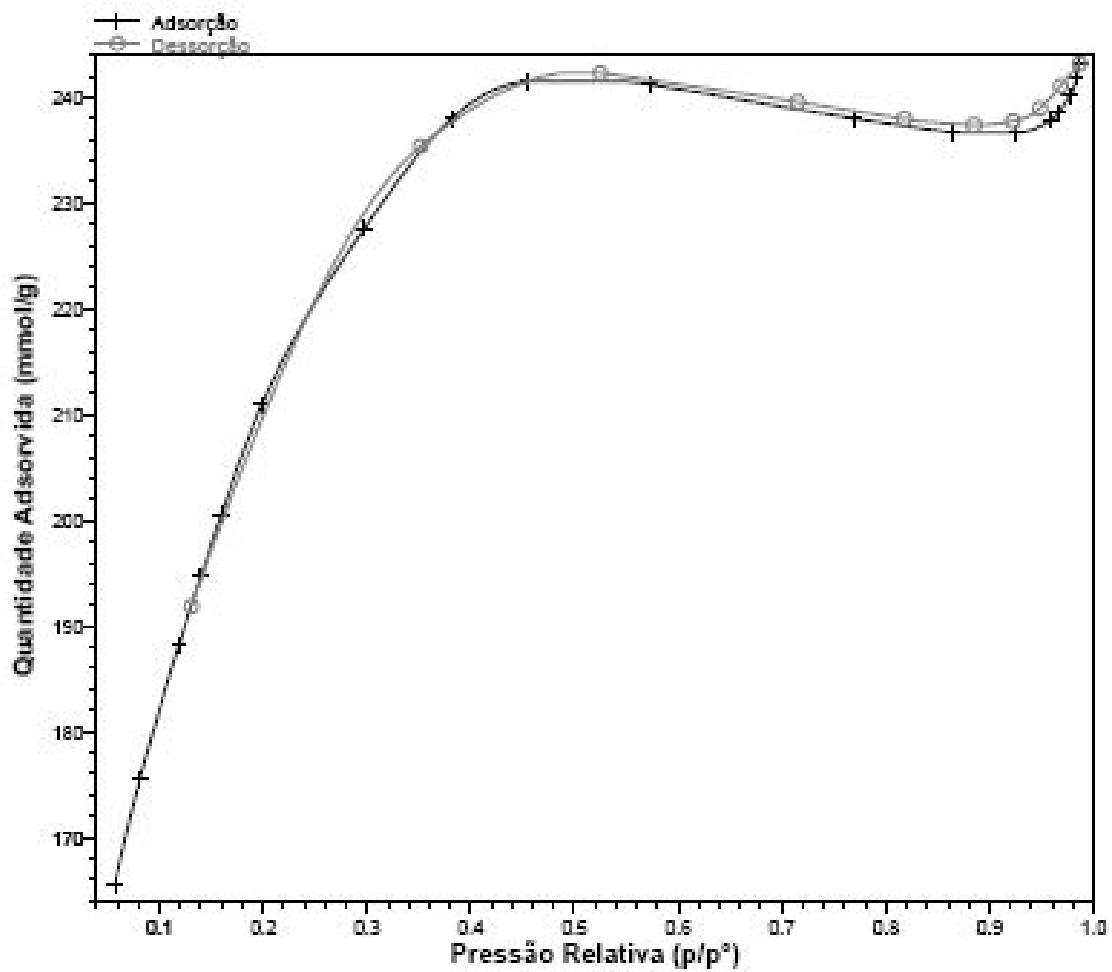
115. Costa, A. A., Braga, P. R. S, Macedo, J. L., Dias, J. A., Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 142.
116. Lefebvre, F.; Dupont, P.; Auroux, A.; *Reac. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *55*, 3.
117. Chen, L. F., Noreña, L. E., Navarrete, J., Wang, J. A. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 236.
118. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Belver, C.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. A. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 49.
119. Nandhini, K. U.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2006**, *243*, 183.
120. Chen, L. F., Wanga, J. A., Noreña, L. E., Aguilar, J., Navarrete, J., Salas, P., Montoya, J. A., Del Ángel, P. J. *Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2958.
121. Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, 1º ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
122. Igarashi, N.; Koyano, K. A.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Hashimoto, K.; Tatsumi, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 43.
123. Chen, G.; Wang, L.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M. *Dyes Pigments* **2009**, *81*, 119.
124. Jermy, B. R.; Pandurangan, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *295*, 185.
125. Nan, Z.; Wang, M.; Yan, B. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 83.
126. Souza, M. J. B.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Araujo, A. S.; Pedrosa, A. M. G.; Souza, R. R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *316*, 212.
127. Kozhevnikov, I. V.; Kloetstra, K. R.; Sinnema, A.; Zandbergen, H. W.; Van Bekkum, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 287.
128. Chen, C-Y.; Li, H-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
129. Garcia, F. A. C.; Silva, J. C. M.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Filho, G. N. R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 562.
130. Lin, H.; Yang, L.; Mou, C.; Liu, S.; Libee, H. *New J. Chem.* **2000**, *253*, 24.
131. Parry, E. P. *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
132. Braga, P. R. S, Costa, A. A., Macedo, J. L., Ghesti, G. F., Souza, M. P., Dias, J. A., Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 74.
133. Shu-Hua, C.; Ming-Chih, K.; Chun-Long, C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2005**, *52*, 733.
134. Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R. *J. Catal.* **2002**, *207*, 213.
135. Reddy, K. M.; Moudraskovsky, I.; Sayari, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1059.
136. Khalil, K. M. S. *Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 562.
137. Jalil, P. A.; Faiz, M.; Tabet, N.; Hamdan, N. M.; Hussain, Z. *J. Catal.* **2003**, *217*, 292.
138. Cardoso, L. A. M.; Alves Jr., W.; Gonzaga, A. R. E.; Aguiar, L. M. G.; Andrade, H. M. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 189.
139. Ivanov, A. V.; Vasina, T. V.; Nissenbaum, V. D.; Kustov, L. M.; Timofeeva, M. N.; Houzviccka, J. I. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *259*, 65.
140. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. *Advances in Catalysis, vol 41: Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*, Academic Press Inc., **1996**, 133.
141. Kulkarni, M. G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K. *Green Chem.* **2006**, *8*, 1056.

142. Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Kob, N. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 228.
143. Pazé, C.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 8139.
144. Oliveira, C.F. Dissertação de Mestrado, 2007, Brasília, Brasil.
145. Kaur, J.; Griffin, K.; Harrison, B.; Kozhevnikov, I. V. *J. Catal.* **2002**, *208*, 448.
146. Kanan, S. M.; Lu, Z.; Cox, J. K.; Bernhardt, G.; Tripp, C. P. *Langmuir* **2002**, *18*, 1707.
147. Juan, J. C.; Zhang, J.; Yarmo, M. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 265.
148. Dias, J. A., Caliman, E., Dias, S. C. L., Paulo, M., Souza, A. T. C. P. *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
149. Belmonte, E. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
150. Yan, X-M., Lei, J-H., Liu, D., Wu, Y-C., Liu, W. *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 1905.
151. Nandhini, K. U., Mabel, J. H., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 21.
152. Oliveira, C. F.; Dezanetti, L. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *372*, 153.
153. Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
154. Dias, J. A., Rangel, M. C., Dias, S. C. L., Caliman, E., Garcia, F. A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *328*, 189.
155. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
156. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 816.
157. Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *167*, 283.
158. Essayem, N.; Tong, Y. Y.; Jobic, H.; Védrine, J. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *194–195*, 109.
159. Cid, R.; Neira, J.; Godoy, J.; Palacios, J. M.; Mendioroz, S.; Agudo, A. L. *J. Catal.* **1993**, *141*, 206.
160. Yongzhong, Z.; Yuntong, N.; Jaenicke, S.; Chuah, G-K. *J. Catal.* **2005**, *229*, 404.
161. Neatu, F., Coman, S., Pârvulescu, V. I., Poncelet, G., De Vos, D., Jacobs, P. *Top Catal.* **2009**, *52*, 1292.
162. Lenardão, E. J., Botteselle, G. V., Azambuja, F., Perin, G., Jacob, R. G. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6671.
163. Carmo Jr., A. C.; Souza, L. K. C.; Costa, C. E. F.; Longo, E.; Zamian, J. R.; Filho, G. N. R. *Fuel* **2009**, *88*, 461.
164. Li, B.; Ma, W.; Liu, J.; Zuo, S.; Li, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, doi:10.1016/j.jcis.2011.05.081.
165. Popa, A., Sasca, V., Kiss, E. E., Marinkovic-Neducin, R., Holclajtner-Antunovic, I. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 19.
166. Hamad, H., Souldard, M., Lebeau, B., Patarin, J., Hamieh, T., Toufaily, J., Mahzoul, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 53.
167. Ziolek, M., Nowak, I. *Zeolites* **1997**, *18*, 356.

168. Lai, T-L., Shu, Y-Y., Lin, Y-C., Chen, W-N., Wang, C-B. *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1693.
169. Keene, M. T. J., Denoyel, R., Llewellyn, P. L. *Chem. Commun.* **1998**, 2203.
170. He, J., Yang, X., Evans, D. G., Duan, X. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 270.

# ANEXOS

**Anexo A. Isotermas das amostras x%HPW-MCM-41**



**Figura 51.** Curvas de isoterma da amostra 2%HPW/MCM-41.

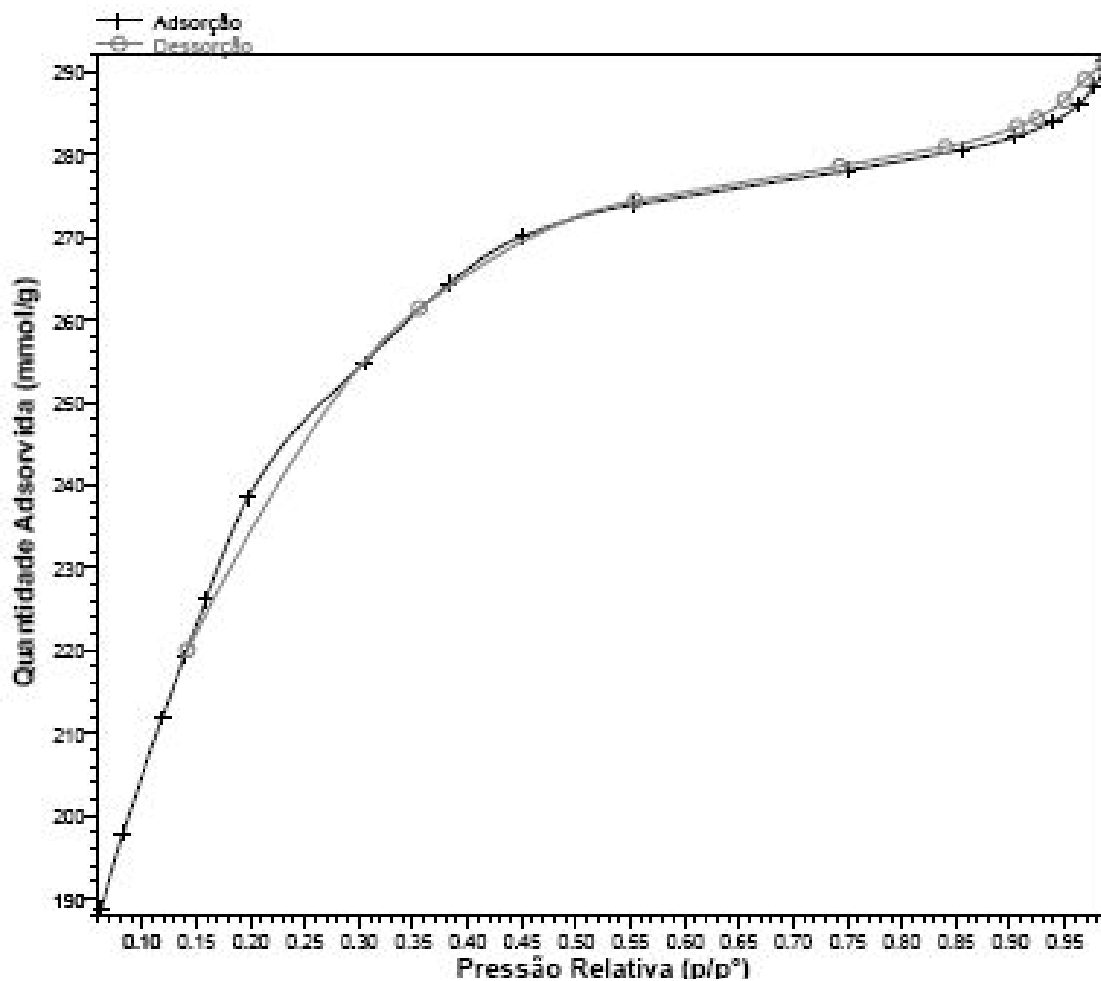


Figura 52. Curvas de isoterma da amostra 5%HPW/MCM-41.

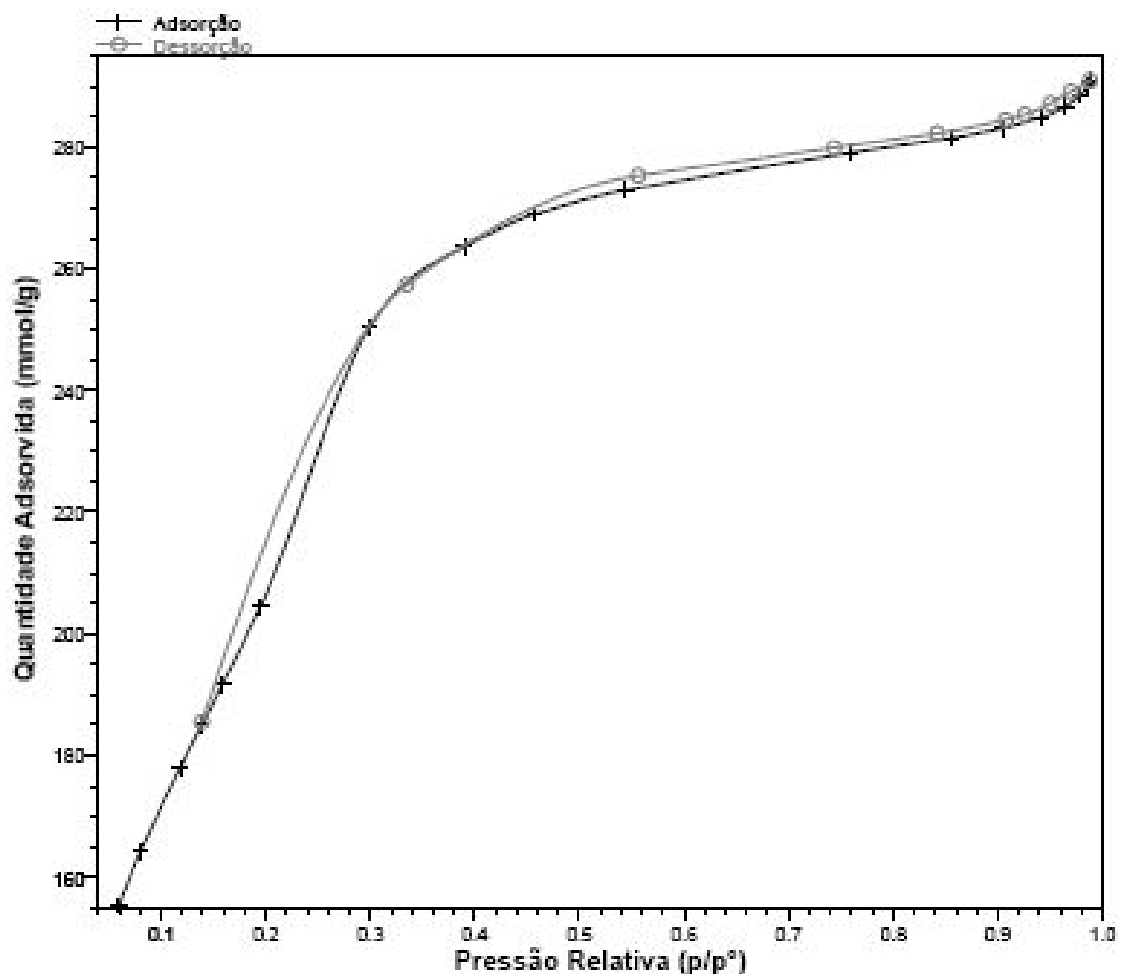


Figura 53. Curvas de isoterma da amostra 15%HPW/MCM-41.



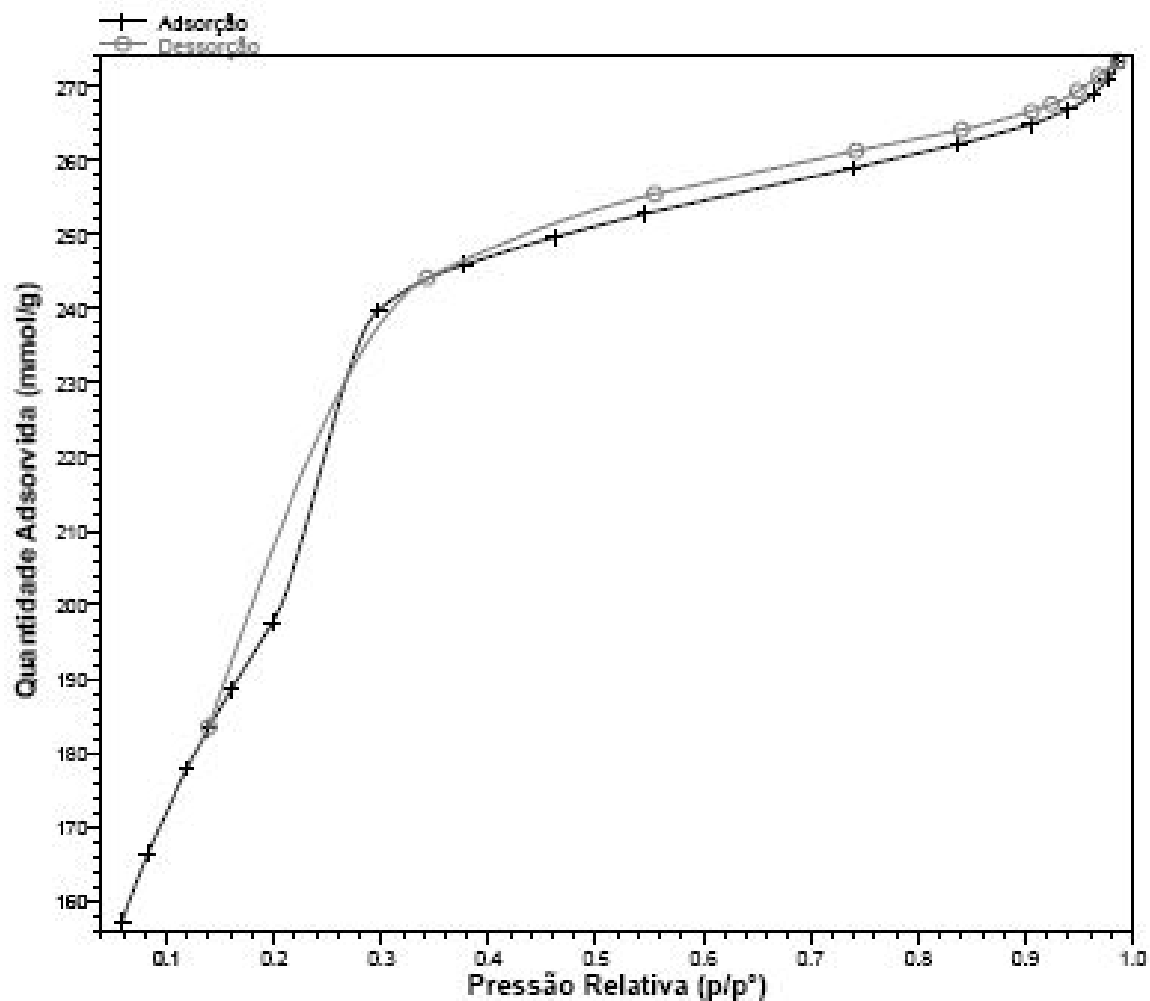


Figura 54. Curvas de isoterma da amostra 20%HPW/MCM-41.

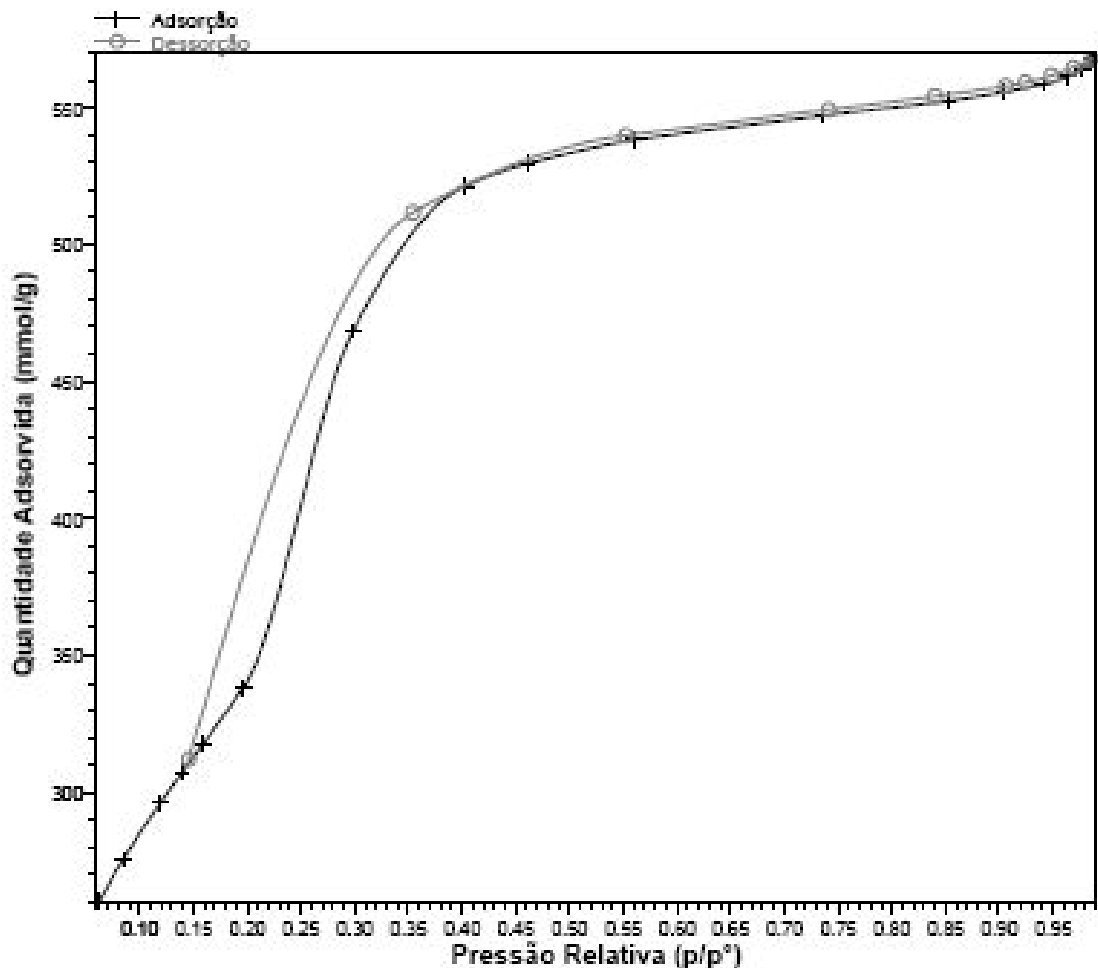
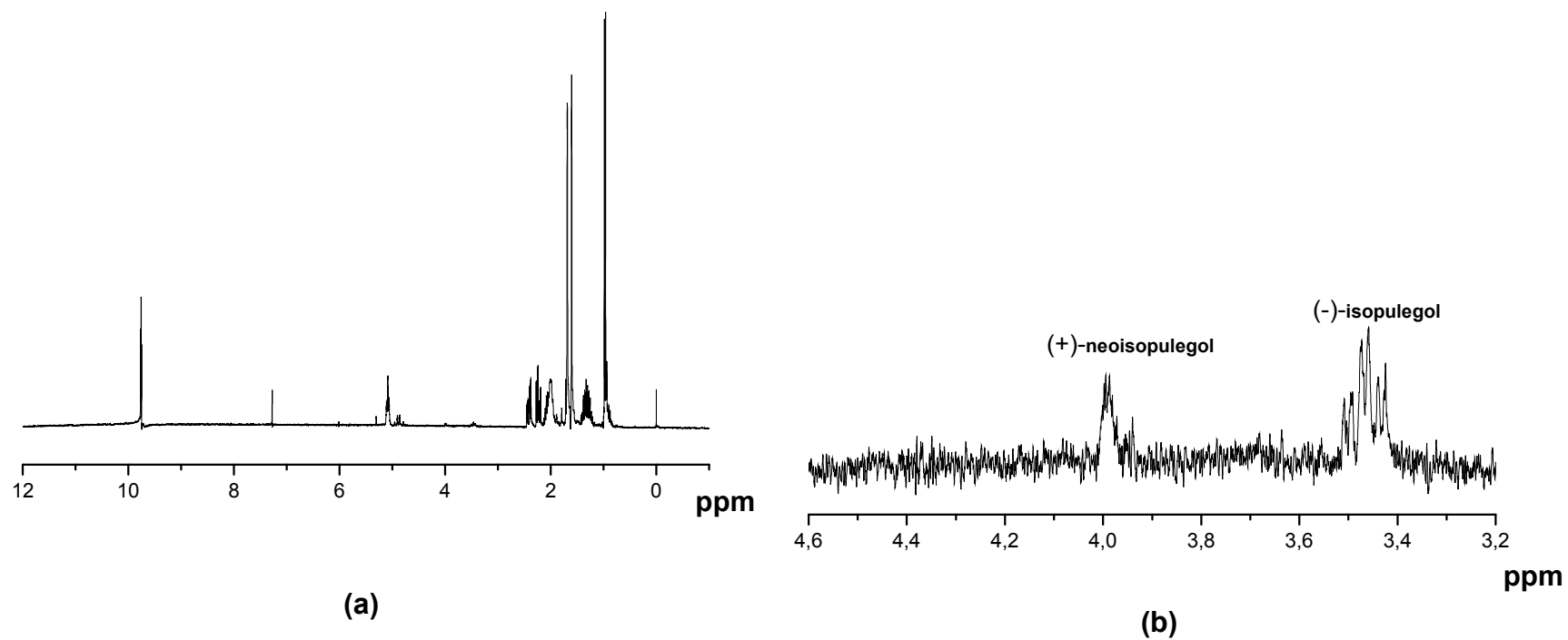
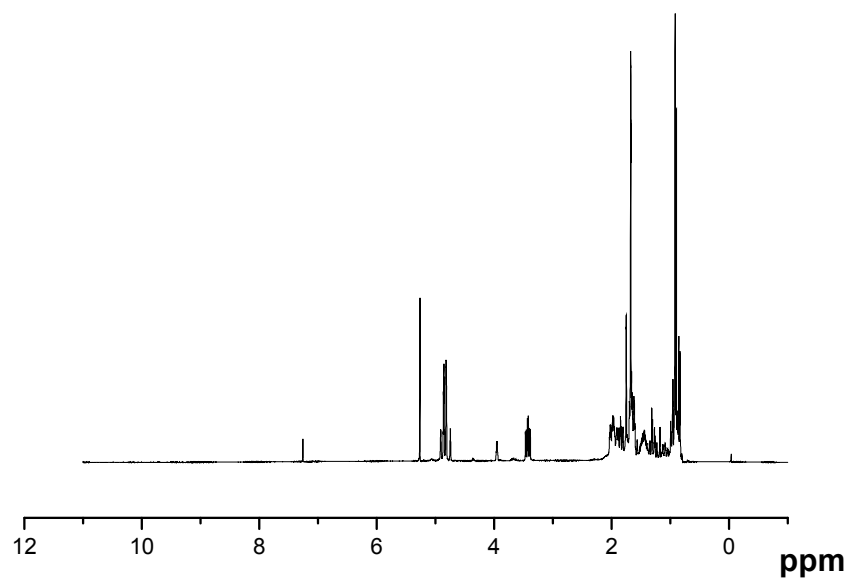


Figura 55. Curvas de isoterma da amostra 40%HPW/MCM-41.

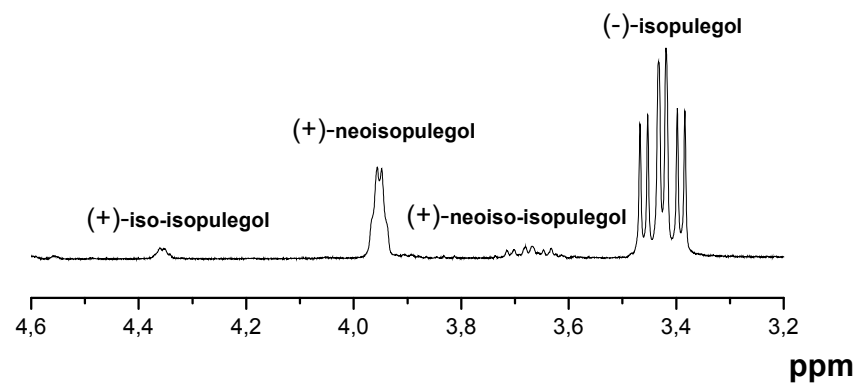
**Anexo B. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  após a reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal.**



**Figura 56.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra MCM-41 pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

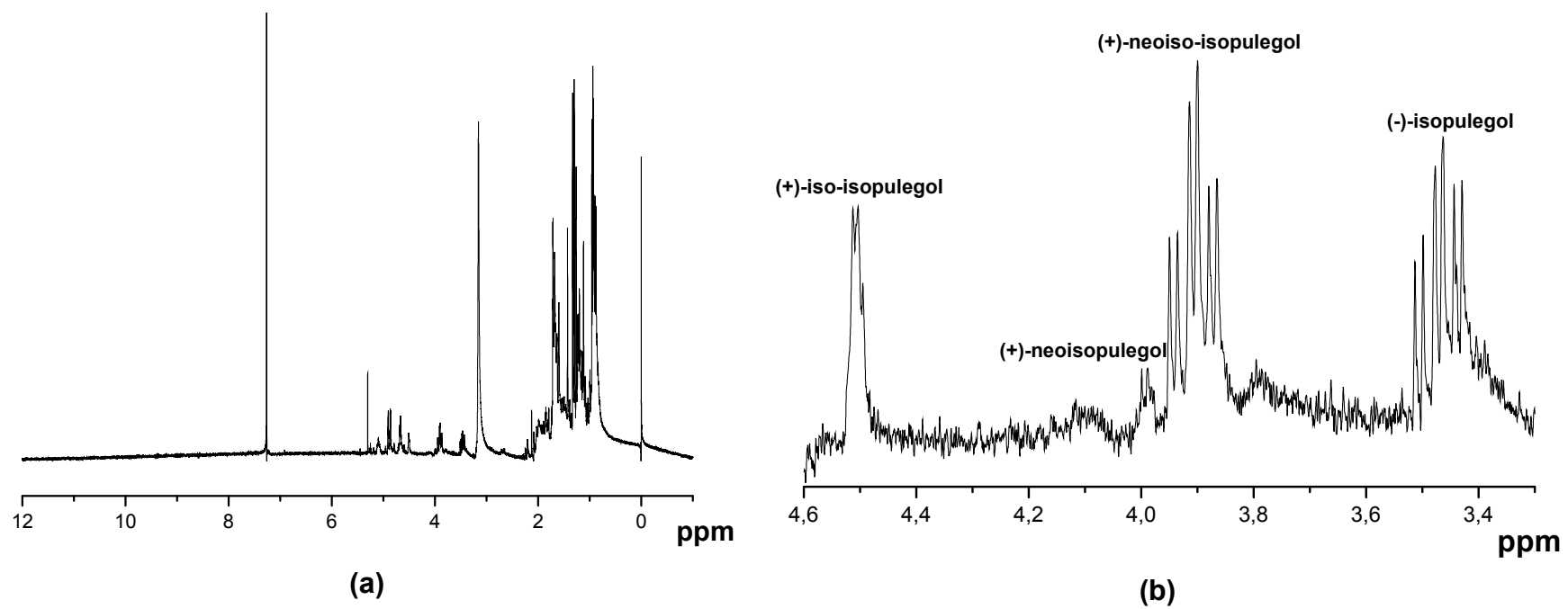


(a)

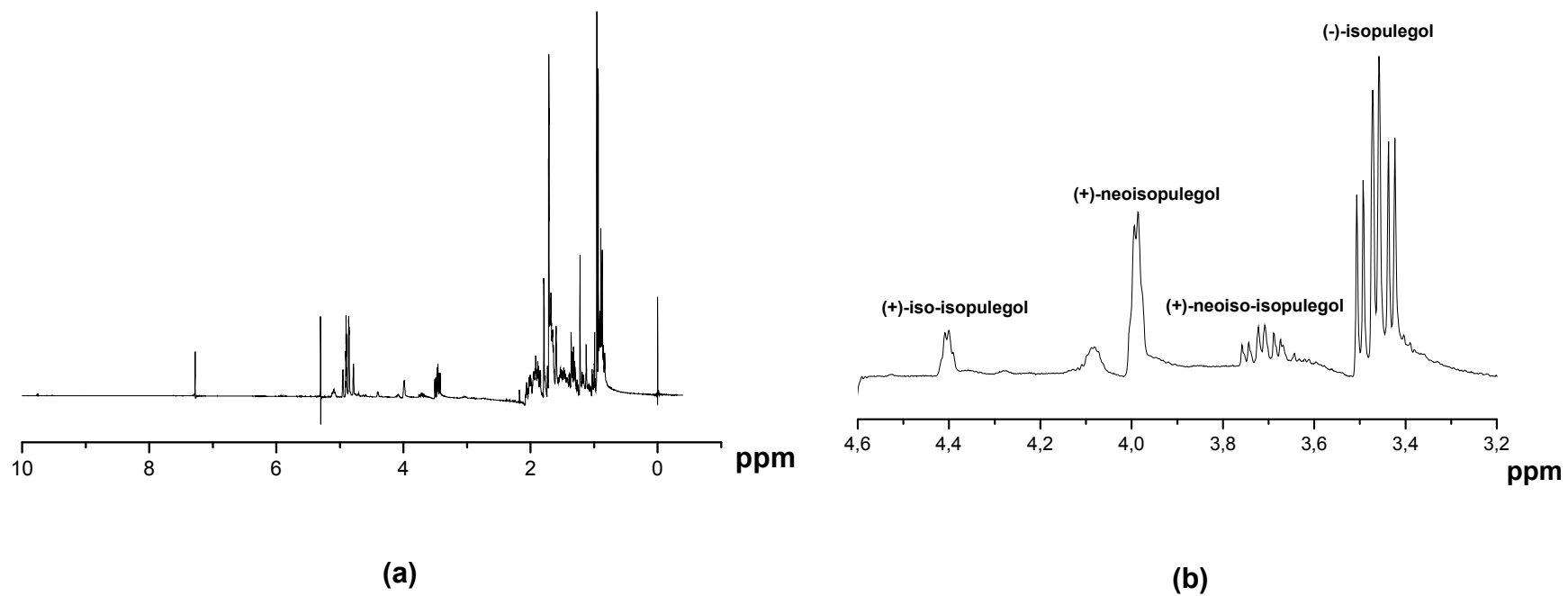


(b)

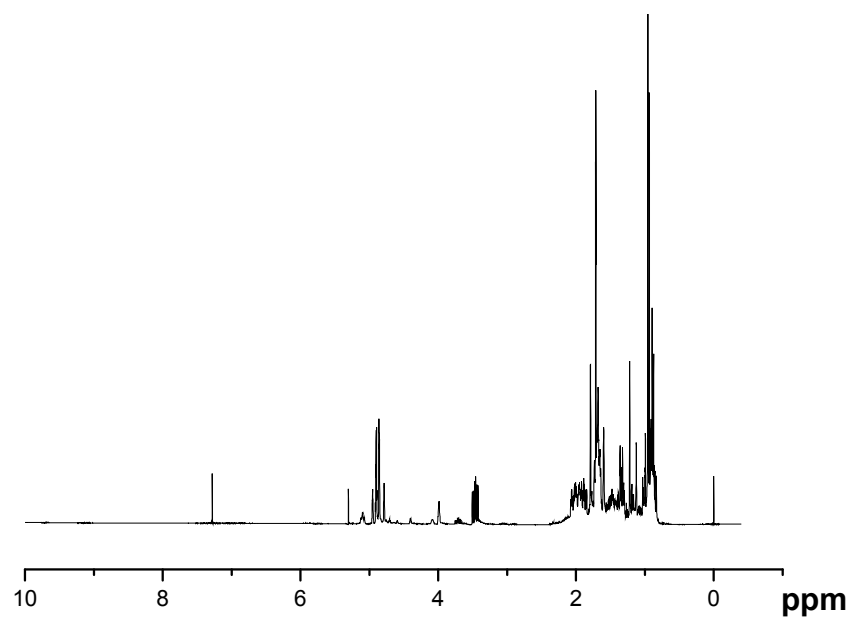
**Figura 57.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra Al-MCM-41 pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



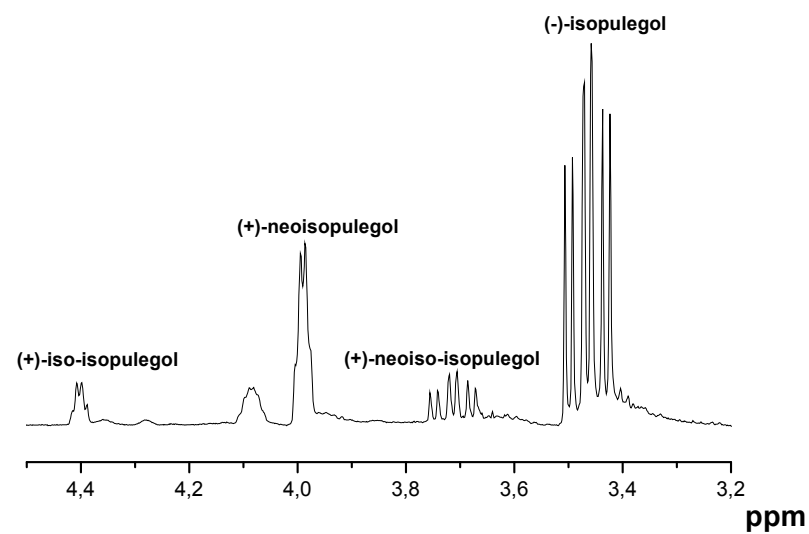
**Figura 58.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra HPW puro: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



**Figura 59.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra 2%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

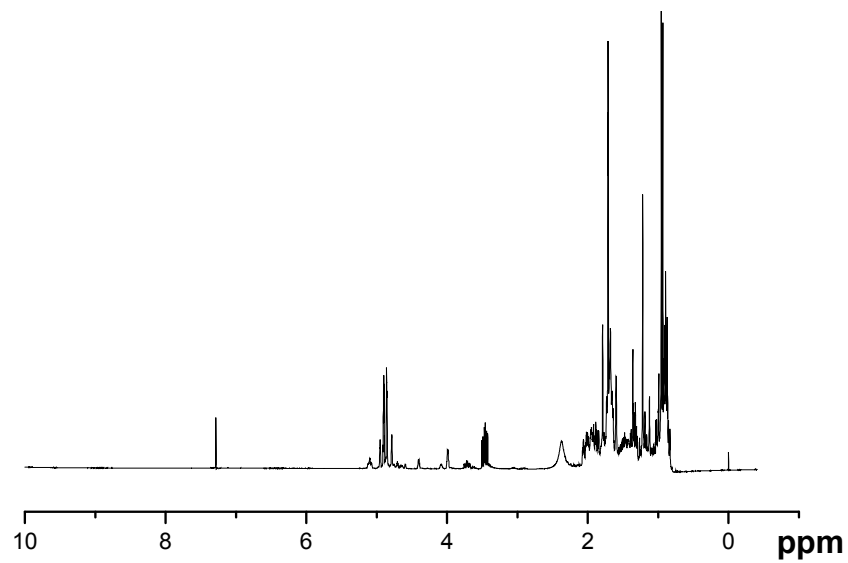


(a)

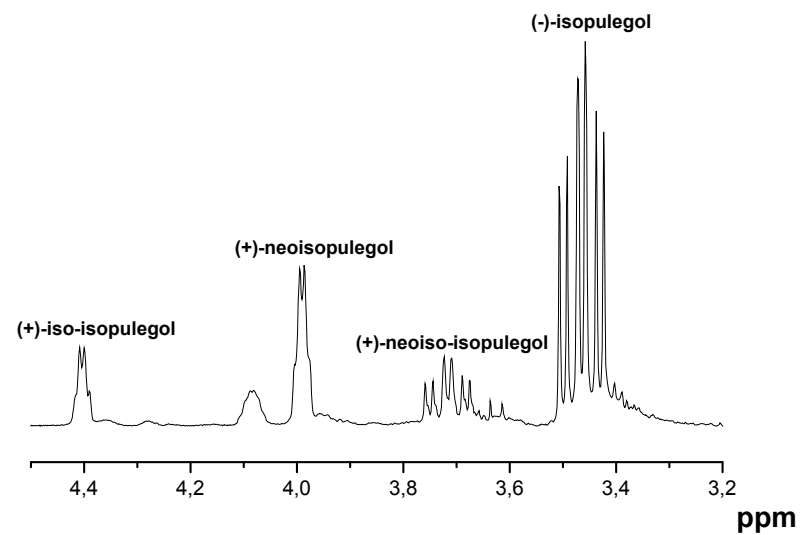


(b)

**Figura 60.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 5%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



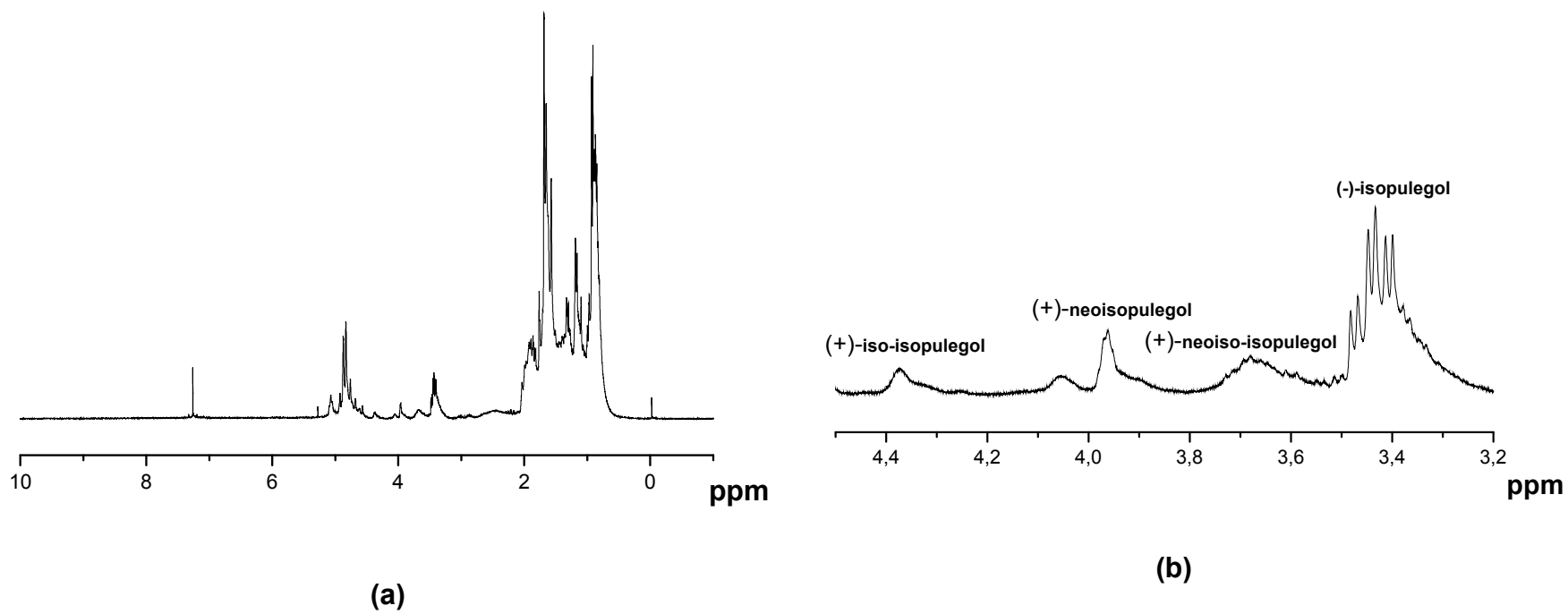
(a)



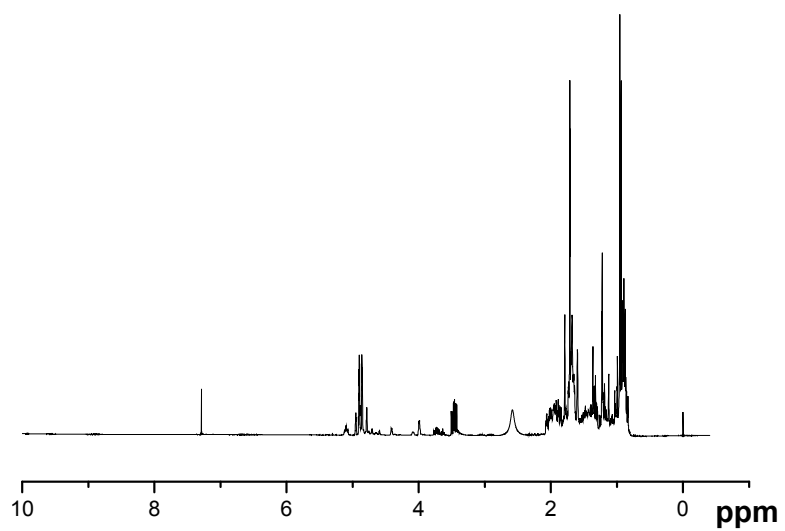
(b)

**Figura 61.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra 15%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

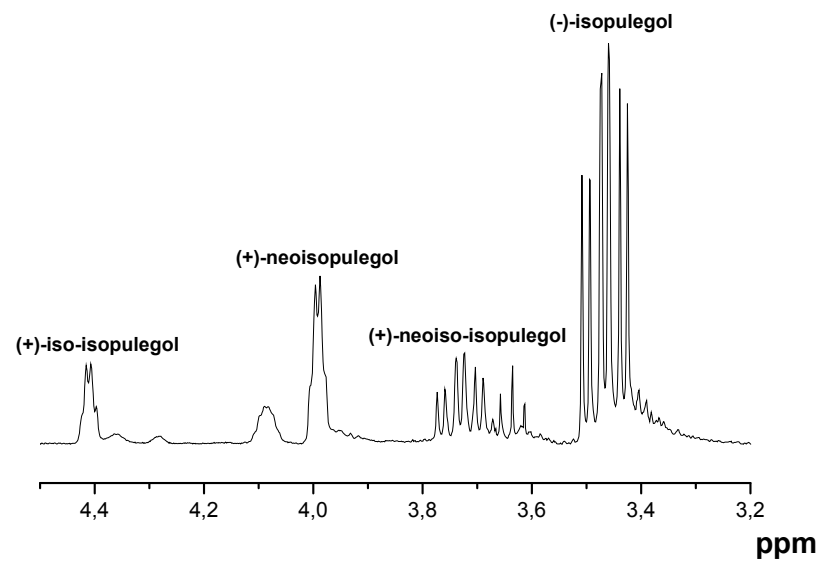




**Figura 62.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra 20%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

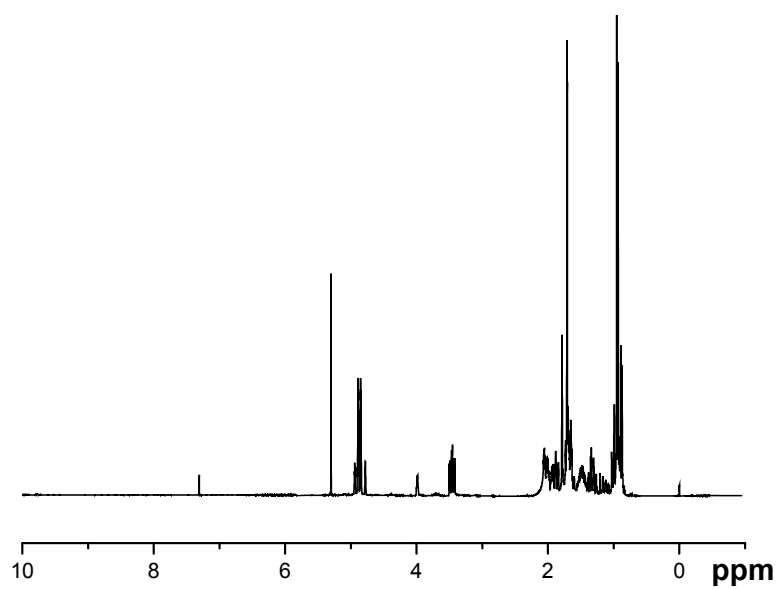


(a)

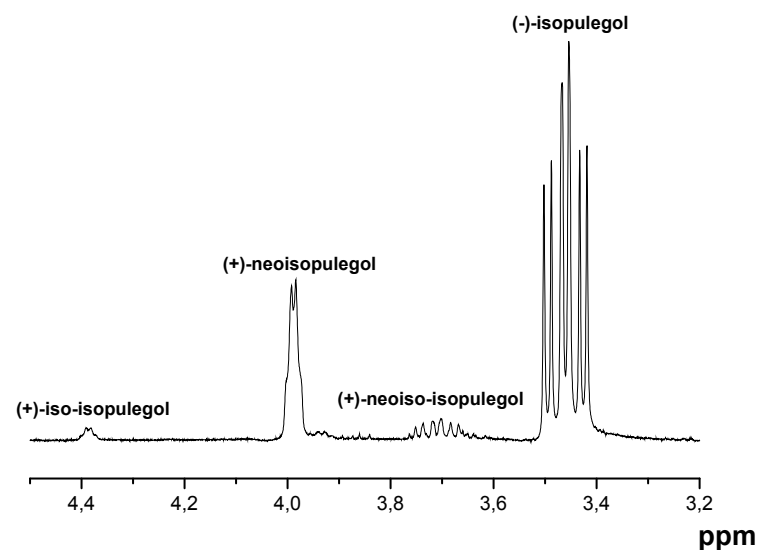


(b)

**Figura 63.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 40%HPW/MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

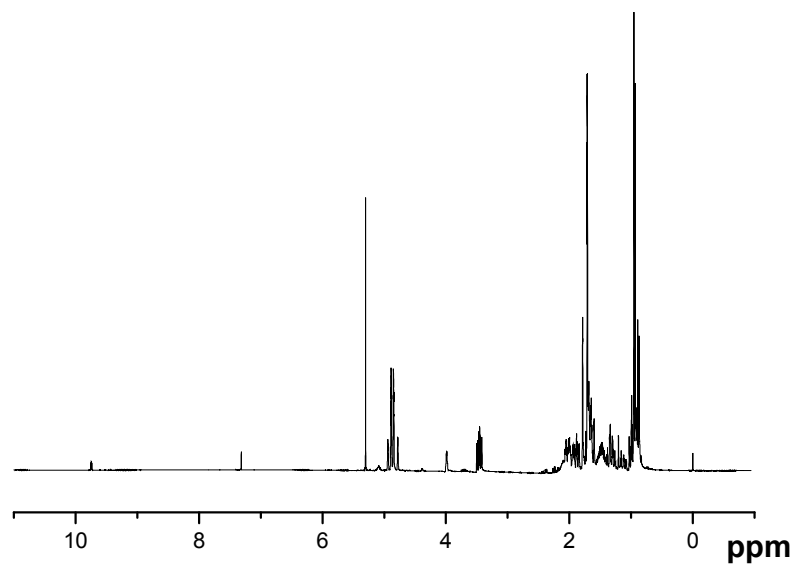


(a)

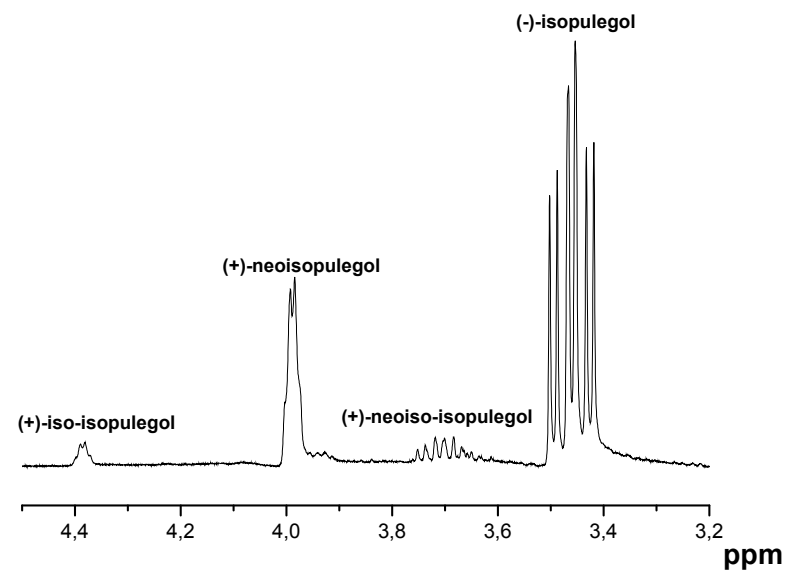


(b)

**Figura 64.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 10%HPW/Al-MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.

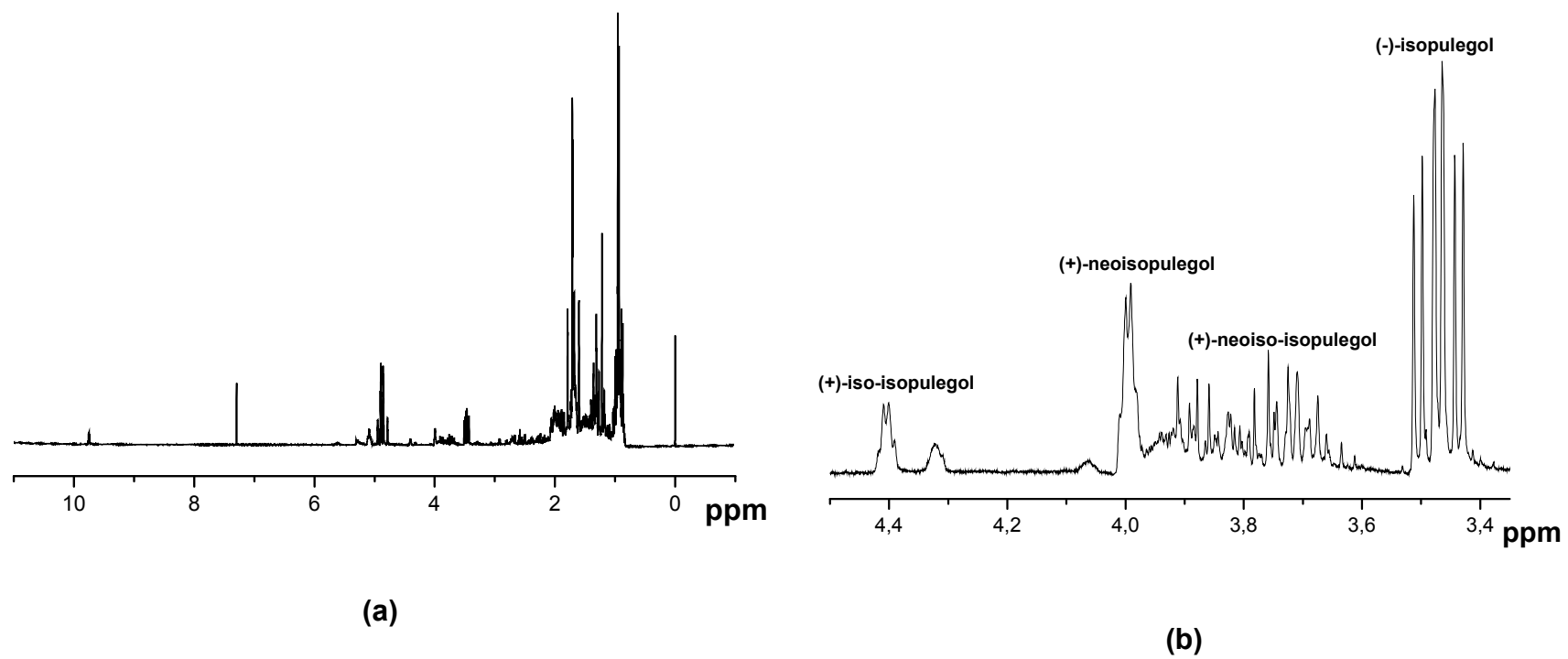


(a)

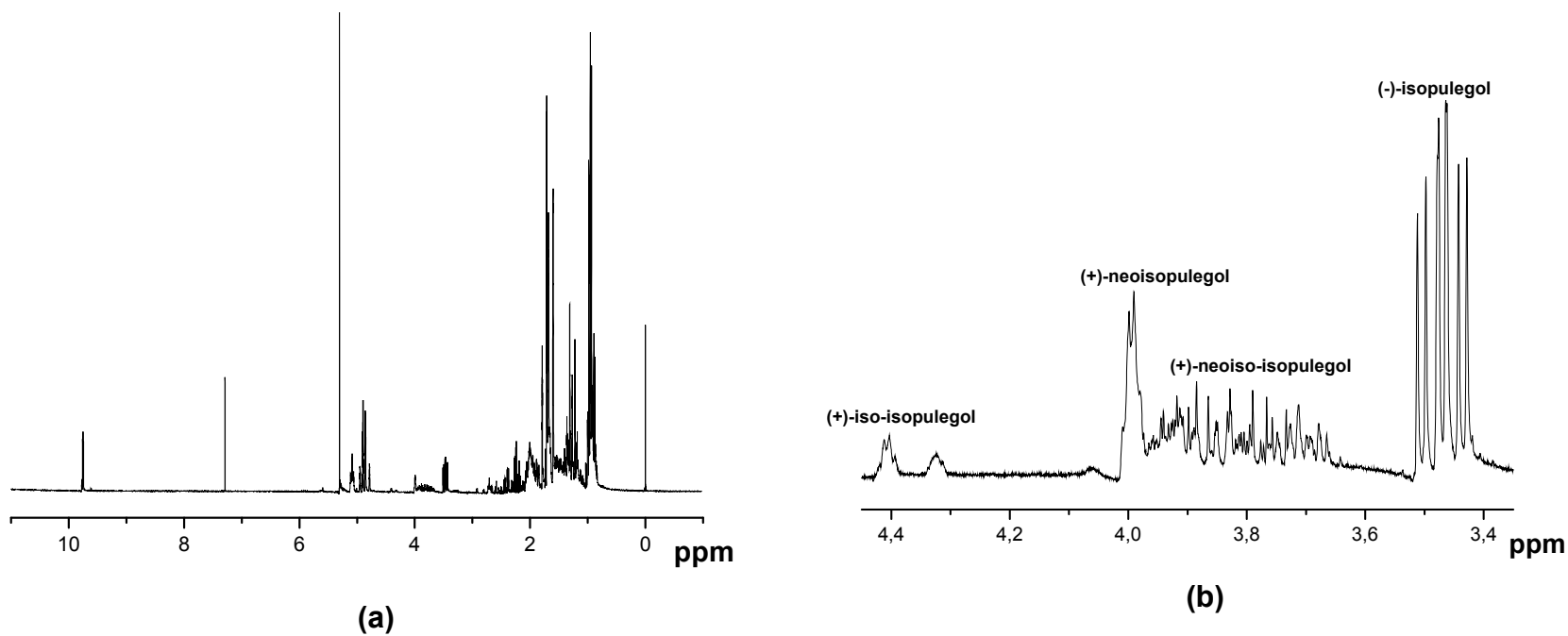


(b)

**Figura 65.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H da amostra 20%HPW/Al-MCM-41: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



**Figura 66.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra USY pura: (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



**Figura 67.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra 20% $\text{WO}_3/\text{USY}$ : (a) completo e (b) região dos isômeros analisados.



Contents lists available at ScienceDirect

# Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/micromeso](http://www.elsevier.com/locate/micromeso)

## Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen-bonding sites

Patricia R.S. Braga<sup>a</sup>, Andréia A. Costa<sup>a</sup>, Julio L. de Macedo<sup>a,\*</sup>, Grace F. Ghesti<sup>b</sup>, Mônica P. de Souza<sup>a</sup>, José A. Dias<sup>a</sup>, Sílvia C.L. Dias<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Caixa Postal 4478, Brasília 70904-970, DF, Brazil

<sup>b</sup>Universidade de Brasília, Faculdade UnB, Gama, Engenharia de Energia, Brasília 72405-610, DF, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 August 2010

Received in revised form 22 September 2010

Accepted 14 October 2010

Available online 21 October 2010

#### Keywords:

Si-MCM-41

Silica gel

Zeolite ZSM-5

Surface acidity

Cal-Ad method

### ABSTRACT

The surface acidity of the molecular sieve Si-MCM-41 was investigated by liquid phase calorimetric-adsorption analysis (Cal-Ad), gas adsorption measurements (TG-TPD) and infrared spectroscopy using pyridine as the probe molecule. The results showed that Si-MCM-41 evacuated at 200 °C had one type of hydrogen bonding site ( $n_1 = 2.27 \text{ mmol g}^{-1}$  with  $\Delta H_1 = -95.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) that was much stronger than those in silica gel. These sites corresponded to the total OH groups of the material surface and were able to retain pyridine at higher temperatures than silica gel (400–600 °C). In addition, the material had a higher entropy value ( $\Delta S_1 = -250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) than silica gel. This indicates that pyridine is more strongly adsorbed on the surface of Si-MCM-41 than silica-gel, which leads to better catalyst properties. Solid-state <sup>29</sup>Si MAS-NMR measurements showed a high amount of silanol groups (52%) in the Si-MCM-41 structure (for the Q<sup>2</sup> and Q<sup>3</sup> species). These results suggest a highly polar environment caused by the hydroxyl groups that line the walls of the hexagonal long-range ordered pores.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Since Mobil scientists and Japanese researchers [1] first reported the synthesis of materials that led to the development of the M41S family, many chemical applications including catalyst, support and sorbent creation have been attempted using this material. Si-MCM-41 is one of the most prominent members of the mesoporous molecular sieve group. Oxidation reactions [2,3], alkylation reactions [4,5], cumene conversion [6], phenol hydroxylation [7], NO decomposition and reduction with NH<sub>3</sub> [8,9] are a few examples of how modified Si-MCM-41 materials can be used in catalysis.

Seddegi et al. [10] reported that Si-MCM-41 could help in the catalytic cracking of polyethylene. This provides strong evidence that the catalytic reaction occurs at weak acid sites within well-defined hexagonal channels. For such applications, the surface acidity of Si-MCM-41 is a fundamentally important parameter that defines its activity and selectivity. El-Rayyes et al. [11] showed that the acidity of this mesoporous material is due to the available silanol groups on the surface of the channels and suggested that the distribution of acid site strengths depends on the silanol group environments.

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br) (J.L. de Macedo), [grace@unb.br](mailto:grace@unb.br) (G.F. Ghesti), [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) (S.C.L. Dias).

Standard methods used to characterize active acid sites in mesoporous molecular sieve catalysts include gas phase adsorption/desorption techniques (temperature programmed desorption [5,12,13], microcalorimetry [14] and infrared spectroscopy [15]) for basic probe molecules [2,5,7,15]. The photochemical properties of probe molecules adsorbed within mesopores have also been used to help characterize these materials [11]. In all cases, the surface acidity of the mesoporous material can be measured as a function of the strength of the donor–acceptor interaction [16].

In the early 1990s, Drago [17] developed a calorimetric method based on the heat of interaction evolved from the liquid phase adsorption of base molecules on solid acid catalysts (Cal-Ad method). This method is based on the combination of two independent experiments: calorimetric titrations and adsorption measurements. The combined data make it possible to determine the number ( $n_i$ ), the equilibrium constant ( $K_i$ ) and the enthalpy ( $\Delta H_i$ ) of each different type of site in the solid catalyst. The Cal-Ad method has been effectively applied to the description of the active sites of a large number of solid acids including silica gel [18], ZSM-5 [19], TS-1 [20], Y [21], USY and Ce/USY [22], BEA [23], mordenite [24], sulfated zirconia [25], H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [26], silica-supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [27], silica-supported WO<sub>3</sub> [28] and cesium exchanged H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [29].

In this paper, the surface acidity of the molecular sieve Si-MCM-41 was investigated by liquid phase calorimetric-adsorption analysis (Cal-Ad), gas adsorption measurements (TG-TPD) and infrared



## Structural effects of WO<sub>3</sub> incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification

Andréia A. Costa, Patrícia R.S. Braga, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C.L. Dias\*

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa postal 4478, Brasília-DF 70904-970, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 April 2011

Received in revised form 29 May 2011

Accepted 6 June 2011

Available online 13 June 2011

#### Keywords:

USY zeolites  
Tungsten trioxide  
Esterification  
Biodiesel  
Acidity

### ABSTRACT

Zeolites have occupied a distinguished position due to their unique properties as solid acids and catalytic results achieved in several industrial reactions. This work studied the influence of supported WO<sub>3</sub> on USY zeolite structure, acidity and activity towards an esterification reaction. High dispersion of WO<sub>3</sub> species on USY was achieved, but at higher loading ( $\geq 11.4\%$ ), microcrystalites of WO<sub>3</sub> were detected below the theoretical monolayer coverage ( $\sim 32\%$ ). Tungsten species were deposited preferentially inside the zeolite structure and interacted with the Brønsted sites of USY as well as on silanol surface groups with the formation of small aggregates. In addition, dealumination took place, especially in the samples with high WO<sub>3</sub> loading. USY had the most and the strongest acidic sites (Brønsted type), but the incorporation of WO<sub>3</sub> decreased the amount and the strength of the new sites. However, all WO<sub>3</sub>/USY catalysts were more active than USY in the esterification of oleic acid with ethanol (conversion above 74%, 2 h at 200 °C). The calculation of the TOF for a 1 h reaction demonstrated that 11.4% WO<sub>3</sub>/USY was the most active catalyst. Furthermore, it had the lowest rate of deactivation of acid sites after the reaction ( $\sim 13\%$  after four cycles). The better performance of the 11.4% WO<sub>3</sub>/USY sample was also attributed to a better distribution of strength of the acidic sites and a more hydrophobic character of the synthesized material.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

In recent years, the production of biodiesel has been a popular theme of discussion from various aspects [1]. This fuel has been widely studied in catalytic processes, and among the materials used for these reactions, solid acid and basic catalysts are objects of greatest interest. Although the performance of basic catalysts have been shown to be higher and faster for the production of biodiesel, the use of these catalysts is restricted to pure oils or ones with low amounts of free fatty acids (FFA). This is important because during transesterification reactions with basic homogeneous catalysts, FFA existing in the oil sample become soap. For that reason, solid acid catalysts are an alternative for the manufacture of biodiesel fuel due to their ability to simultaneously promote transesterification and esterification of FFA in vegetable oil precursors [2,3].

Studies have been performed using tungsten oxide in different supports as catalysts for isomerization, dehydration, and cracking reactions, especially due to the presence of stable Brønsted acidic sites [4]. Others have shown that this oxide presents high catalytic activity in esterification reactions [5]. For example, Furuta et al. [6] reported that tungstated zirconia–alumina was an active catalyst for the transesterification of soybean oil with methanol

(200–300 °C) and for the esterification of *n*-octanoic acid with methanol at 175–200 °C, with conversions over 90%. In addition, López et al. also showed that the activity of tungsten-supported catalysts depended on the surface density of tungsten species and the calcination temperature used in the preparation [7]. Because this oxide is well established as an active species for the production of biodiesel, and because the efficiency of tungsten oxide catalysts can be tuned using several different parameters (e.g., specific surface area, pore size, pore volume, and active site concentration), one direction for current research is the use of new types of supports for developing new tungsten catalysts [2,8].

Zeolites play an important role in the petroleum industry, and recently the use of these materials in biodiesel production has been investigated through their ability to catalyze transesterification and esterification reactions. It is well known that modifications in the zeolite structure by the impregnation of different metal oxides promote the formation of singular acid sites, which lend new properties to these materials for use in a variety of applications. For example, Shu et al. [9] reported a conversion of 48.9% using La(III)/beta zeolite in the transesterification reaction of soybean oil and methanol. The modified zeolite showed higher conversion and stability than zeolite beta alone for the production of biodiesel, which may be correlated to the higher amount of external Brønsted acid sites available for the reactants. More recently, Ferreira et al. [10] also reported the esterification of glycerol with acetic acid

\* Corresponding author. Tel: +55 61 3107 3847; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail address: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) (S.C.L. Dias).