

**Ágabo Alves Lira Araújo**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO  
DO ÁCIDO 12-TUNGSTOSILÍCICO E 12-  
TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADOS EM ZEÓLITA  
BEA**

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

**BRASÍLIA – DF**

**2016**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO  
DO ÁCIDO 12-TUNGSTOSILÍCICO E 12-  
TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADOS EM ZEÓLITA  
BEA**

**Ágabo Alves Lira Araújo**

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

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

Brasília - DF

2016

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Ágabo Alves Lira Araújo**, matrícula nº **14/0106260**, intitulada *“Preparação, Caracterização e aplicação do ácido 12-tungstosilícico e do 12-tungstosifórico suportados em Zeólita BEA”*, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 28 de junho de 2016.

Profª Drª Sílvia Cláudia Loureiro Dias  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profª Drª Claudia Cristina Gatto  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos  
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Elaine Rose Maia  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 28 de junho de 2016.



*Aos meus pais,  
pelo carinho e companhia nesta jornada.*

Aquele que possui verdadeiro valor,  
Que toma a linha de frente;  
E nela assim permanece  
Contra o vento, contra a tempestade  
Nenhum temor o esmorecerá  
Ou fará com que desista  
Do seu primeiro e confirmado intento  
De ser um peregrino.

John Bunyan, *O Peregrino*

## **AGRADECIMENTOS**

Em tudo daí graças! E não faltam razões para ser grato, primeiramente a Deus por cada amparo, cada cuidado e todas as pessoas que tem colocado em meu caminho. Toda vivência é uma oportunidade de crescimento e sou grato por isso.

Agradeço aos meus dedicados pais, Aderval e Marcionília, que sempre me acompanham, me aconselham e sofrem com meus pequenos problemas e até me entendem quando andava estressado. São meus amigos, meus guias e conselheiros nesta caminhada, além de fonte de amor, abraços e cuidado. Sei que não seria nada sem vocês.

Aos meus irmãos, Jefté e Dâmaris, e aos agregados da família, Larine e Gabriel! Pelo companheirismo e incentivo diários. Amo vocês.

Aos meus amigos tão chegados, parte de minha trupe de mosqueteiros. Como a vida seria chata sem vocês! André, Erika, Rafael, Isis, Geysa e Gisele. A vida passa e nem sempre podemos nos ver todos os dias, porém, quando o universo se alinha é só alegria, risos, conversas e lembranças que não tem fim.

Aos amigos e colegas da UnB e do LabCat em especial ao Elon, Mateus, Júlia e Sheila. Sem sua ajuda, orientação e paciência (mesmo quando eu os enchia de perguntas e dúvidas) esse trabalho não seria possível.

A minha supervisora na Caesb, Juliana, que não só me incentivou a fazer o mestrado como deu todo o apoio para que pudesse cumprir meus compromissos na UnB mesmo em horário de trabalho.

Por fim, um agradecimento aqueles que considero meus eternos professores. À professora Sílvia pela orientação e enorme paciência, e ao professor Zeca por suas contribuições e sugestões tão importantes. Aos participantes de minha banca de qualificação e desta dissertação - todos foram importantes em suas sugestões e suporte e mesmo em minha história de formação educacional.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente, citado ou não aqui: meu muito obrigado.

## RESUMO

O desenvolvimento de sólidos ácidos tem sido de grande relevância em diversas áreas da química, devido a fatores atrativos como maior segurança no manuseio, características ambientalmente amigáveis, e da possibilidade de catálise heterogênea. Dentre tais catalisadores destacam-se as zeólitas e os heteropoliácidos (HPA), que são utilizados em substituição a ácidos minerais, como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No presente trabalho, o ácido 12-tungstosilícico (HPW) e o 12-tungstosilícico (HSiW) foram impregnados separadamente em meio aquoso ácido na zeólita Beta (BEA) nas proporções de 16, 23, 29 e 33% (m/m). Os novos catalisadores foram caracterizados por análises de DRX, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à baixa temperatura e MAS-RMN de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si. Verificou-se que houve boa dispersão dos HPA e uma diminuição da área total específica em relação à zeólita. A estrutura da BEA foi mantida após a impregnação, apesar da redução de cristalinidade e diminuição da quantidade de alumínio tetraédricos nas amostras. Resultados de FRX-EDX e FT-IR confirmaram a presença de HPW e HSiW após a impregnação, enquanto dados de MAS-RMN de <sup>31</sup>P indicaram a presença de HPW impregnado em dois graus de hidratação diferentes, resultantes das interações na superfície da zeólita. Testes de acidez foram realizados por adsorção gasosa de piridina e a identificação/quantificação dos sítios ácidos foi realizada por análise de FT-IR e TG/DTG, respectivamente, indicando um aumento dos sítios ácidos de Brønsted. Após caracterização, as amostras foram submetidas a teste catalítico na reação de esterificação de n-butanol e ácido acético para produção de acetato de butila. Os rendimentos das reações foram calculados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa (CG), com destaque para a amostra impregnada com 29% de HPW (BHPW29) que apresentou 83% de rendimento em 1 h à 100 °C e proporção de 1:2 de ácido acético:butanol. Finalmente, os catalisadores foram avaliados quanto à lixiviação dos HPA da superfície da zeólita BEA durante os testes catalíticos. Após a reação, cada catalisador foi separado do sobrenadante e verificou-se que a reação cessava na solução. Um segundo teste foi feito através da detecção de HPW e HSiW por UV-Vis após a agitação de cada catalisador em n-butanol. O catalisador BHPW29 apresentou cerca de 7% de lixiviação para o tempo reacional de 1 h.

## ABSTRACT

The development of acid solids has been of great importance in many areas of chemistry due to attractive factors such as increased safety handling, environmentally friendly features and possibility of heterogeneous catalysis. Among such catalysts, there are zeolites and heteropoly acids (HPA) used to replace mineral acids, such as HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In this work, 12-tungstophosphoric acid (HPW) and 12-tungstosilicic acid (HSiW) were impregnated separately on zeolite BEA by acid aqueous media on loadings of 16, 23, 29 e 33% (w/w). The new catalysts were characterized by analysis of XRD, low temperature nitrogen adsorption and <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS-NMR. It was found that there was a good dispersion of the HPA and an decrease in total specific area in relation to zeolite. The structure of the BEA was retained after impregnation, although there was some crystallinity reduction and a decrease of the amount of tetrahedral aluminum. Results of FT-IR and XRF-EDX confirmed the presence of HPW and HSiW after impregnation, while <sup>31</sup>P MAS-NMR data indicated the presence of HPW impregnated in two different degrees of hydration, resulting from interactions on the zeolite surface. Acidity tests were conducted by gas adsorption of pyridine and identification/quantification of acid sites was performed by analysis of FT-IR and thermal analysis (TG/DTG), respectively, indicating an increase in the Brønsted acid sites (BAS). After characterization, the samples were tested on n-butanol esterification reaction using acetic acid to produce butyl acetate. The yields of the reactions were calculated using gas chromatography (GC) and the sample impregnated with 29% of HPW (BHPW29) showed 83% of yield at 100 °C for 1 h and 1:2 acetic acid:butanol. Finally, the catalysts were submitted to leaching tests of HPA from zeolite BEA surface, during catalytic tests. After reaction, each catalyst was separated from solution and it was observed that the reaction stopped on the solution. A second test using a mixture of n-butanol and catalyst, followed by UV-Vis HPA detection on the solution, indicated that BHPW29 catalyst showed around 7% of leaching for 1 h reaction.

# SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	ix
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xi
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Figuras .....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Zeólitas.....	2
1.1.1 Breve Histórico, Estrutura, Propriedades e Aplicações.....	3
1.1.2 Zeólita Beta (BEA) .....	8
1.2 Polioxometalatos .....	12
1.2.1 Definição, Estrutura e Propriedades Catalíticas .....	12
1.2.2 Estrutura De Keggin.....	13
1.2.3 Polioxometalatos Suportados.....	15
1.3 Reação de Esterificação para Produção de Acetato de Butila .....	16
1.4 Objetivos e Justificativas.....	20
2. EXPERIMENTAL.....	22
2.1 Materiais.....	22
2.2 Preparação dos Catalisadores Suportados.....	22
2.3 Técnicas de Caracterização .....	23
2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	24
2.3.2 Difração de Raios X (DRX) .....	24
2.3.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDX).....	24
2.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS).....	25
2.3.5 Análise Textural .....	25
2.3.6 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA).....	26
2.4 Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina.....	26

2.5	Reação de Esterificação para Produção de Acetato de Butila Seguido por Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID) .....	27
2.5.1	Teste de Lixiviação .....	29
3.	RESULTADOS & DISCUSSÃO .....	32
3.1	Caracterização Estrutural dos Catalisadores .....	32
3.1.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	32
3.1.2	Difração de Raios X (DRX) .....	35
3.1.3	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDX) .....	39
3.1.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS) .....	40
3.1.5	Análise Textural .....	46
3.2	Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina .....	48
3.2.1.	Caracterização Quantitativa de Sítios por Termogravimetria (TG).....	48
3.3	Reação de Esterificação de Ácido Acético com n-Butanol .....	51
3.3.1	Teste de Lixiviação .....	54
4	CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS .....	57
5	REFERÊNCIAS .....	59
6	ANEXOS.....	65

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosimetry System*

BAS – Sítios ácidos de Brønsted

CG-FID – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama

DRX – Difração de Raios X

DTG – Termogravimetria Derivada

DTA – Análise Térmica Diferencial

FD – *Framework Density*, densidade de rede

FRX-EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

HPW –  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (ácido 12-tungstofosfórico)

HSiW –  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (ácido 12-tungstosilícico)

HPA – Heteropoliácido

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

IZA – *International Zeolite Association*

MAS – *Magic Angle Spinning* (Rotação no Ângulo Mágico)

POMs – Polioxometalatos

Py – Piridina

Py<sub>F</sub> – Piridina Fisicamente Adsorvida

Py<sub>Q</sub> – Piridina Quimicamente Adsorvida

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBU – *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção)

SSU – *Structural SubUnits* (Subunidades Estruturais)

TG – Termogravimetria

$\nu_{as}$  – Vibração de estiramento assimétrico

$\nu_s$  – Vibração de estiramento simétrica

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	7
<b>Tabela 2.</b> Proporção de Zeólita BEA, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) nas amostras obtidas por impregnação e mistura mecânica .....	23
<b>Tabela 3.</b> Cristalinidade comparada das amostras com a zeólita BEA pura e calcinada considerando-se o pico $2\theta = 22,7$ . .....	39
<b>Tabela 4.</b> Proporção real de heteropoliácido em zeólita BEA obtidas a partir de FRX-EDX.....	39
<b>Tabela 5.</b> Proporção de Al tetraédrico em relação ao Al total nas amostras de BEA impregnadas com HPA.....	44
<b>Tabela 6.</b> Resultados de análise textural: área total, áreas de micro e mesoporos, área externa e volume de poro para amostras do sistema HPW-BEA e HSiW-BEA.....	46
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros textuais considerando-se a normalização da quantidade de zeólita BEA pura. ....	47
<b>Tabela 8.</b> Quantidade de piridina (py) adsorvida em mmol por grama de cada amostra.....	48
<b>Tabela 9.</b> Relação entre sítios ácidos de Brønsted e ligação hidrogênio.....	51
<b>Tabela 10.</b> Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila do primeiro ao terceiro ciclos.....	52
<b>Tabela 11.</b> Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila para o branco (sem catalisador).....	52
<b>Tabela 12.</b> Porcentagem de heteropoliácido lixiviado.....	54

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Tipo de seletividade com peneiras moleculares.....	4
<b>Figura 2.</b> União de tetraedros formando uma unidade de construção secundária. (a) Anel de 6 membros contendo dois átomos de Al e quatro átomos de Si (b) Modelo computacional de um anel de 6 membros. (c) Versão simplificada do anel de 6 membros com as linhas indicando as ligações T-O-T.....	5
<b>Figura 3.</b> As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas mais diferentes zeólitas - os vértices das figuras geométricas representam os átomos de T.....	5
<b>Figura 4.</b> Esquema mostrando a formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros, que formam, a seguir, as subunidades de construção (SSU), como a sodalita e a pentasil.....	6
<b>Figura 5.</b> Sítios ácidos em zeólitas .....	8
<b>Figura 6.</b> a) Perspectiva de Zeólita BEA ao longo do plano [100]; b) Componentes de construção da zeólita BEA.....	9
<b>Figura 7.</b> A PBU da família $\beta$ mostrada paralela a c [001] (a) e perpendicular a c, direção [001].....	10
<b>Figura 8.</b> Projeções [010] dos membros ordenados mais simples: (a) polimorfo A, (b) polimorfo B, (c) polimorfo C .....	11
<b>Figura 9.</b> Defeitos gerados na estrutura da BEA pelo intercrescimento dos polimorfos A e B.....	12
<b>Figura 10.</b> Representação atômica da estrutura de $\alpha$ -Keggin.....	14
<b>Figura 11.</b> Hierarquia na estrutura do $H_3PW_{12}O_{40}$ no estado sólido: a) estrutura primária; b) estrutura secundária, c) estrutura terciária.....	14
<b>Figura 12.</b> Tipos de átomos de oxigênio presentes em um ânion de Keggin.....	15

<b>Figura 13.</b> Estrutura geral dos ésteres (a), acetato de etila (b), acetato de butila (c).....	16
<b>Figura 14.</b> (a) Reação de esterificação para formação de acetato de butila. (b) Mecanismo de reação para reações de esterificação catalisadas por ácidos fortes....	18
<b>Figura 15.</b> Caminho da reação para produção de acetato de etila a partir de ácido acético e etanol em presença de zeólitas em sua forma protônica.....	19
<b>Figura 16.</b> Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.....	26
<b>Figura 17.</b> Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.....	29
<b>Figura 18.</b> Espectro de FT-IR das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHPW16, c) BHPW23, d) BHPW29, e) BHPW33 e f) HPW puro.....	32
<b>Figura 19.</b> Ânion de Keggin em sua estrutura primária e identificando os diferentes tipos de Oxigênios.....	33
<b>Figura 20.</b> Espectro de FT-IR das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHSiW16, c) BHSiW23, d) BHSiW29, e) BHSiW33 e f) HSiW puro.....	34
<b>Figura 21.</b> Espectro de FT-IR das amostras de mistura mecânica 50% de Zeolita BEA e HPA: a) MMBHPW50, e b) MMBHSiW50 .....	35
<b>Figura 22.</b> DRX das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHPW16, c) BHPW23, d) BHPW29, e) BHPW33 e f) HPW puro.....	36
<b>Figura 23.</b> DRX das amostras de a) BEA pura e calcinada, b) BHSiW16, c) BHSiW23, d) BHSiW29, e) BHSiW33 e f) HSiW puro.....	36
<b>Figura 24.</b> Simulação de difratogramas do polimorfo B da zeólita BEA em etapas de 10% de inserção do polimorfo A .....	37
<b>Figura 25.</b> DRX das amostras de a) MMBHPW50 e b) BHPW33.II: DRX das amostras de a) MMBHSiW50 e b) BHSiW33.....	38

<b>Figura 26.</b> Esquema para HPA suportado em sílica em que o HPA encontra disperso na amostra (a) e seguido da formação de uma massa cristalina (cluster) de HPA (b).	40
<b>Figura 27.</b> Espectro de MAS-RMN de $^{29}\text{Si}$ da amostra BHPW33 e deconvolução (pontilhados).....	41
<b>Figura 28.</b> Espectro de MAS-RMN de $^{29}\text{Si}$ da amostra BHSiW33 e deconvolução (pontilhados).....	42
<b>Figura 29.</b> Espectros MAS-RMN de $^{27}\text{Al}$ das amostra de: a) BHPW16, b) BHPW23, c) BHPW29, d) BHPW33, e) BEA calcinada.....	43
<b>Figura 30.</b> Espectros MAS-RMN de $^{27}\text{Al}$ das amostras de: a) BHSiW16 b) BHSiW23, c) BHSiW29, d) BHSiW33 e) BEA calcinada.....	43
<b>Figura 31.</b> Espectro de MAS-RMN de $^{27}\text{Al}$ da zeólita BEA calcinada e deconvolução (pontilhada).....	44
<b>Figura 32.</b> Espectros de MAS-RMN de $^{31}\text{P}$ das amostras de: a) BHPW16, b) BHPW23, c) BHPW29, d) BHPW33, e e) HPW puro.....	45
<b>Figura 33.</b> Espectro de FT-IR na região das bandas de piridina adsorvida nas amostras a) BHPW16 b) BHPW23 c) BHPW29 d) BHPW33 e) MMBHPW50 e f) BEA.....	49
<b>Figura 34.</b> Espectro de FT-IR na região das bandas de piridina adsorvida nas amostras a) BHSiW16 b) BHSiW23 c) BHSiW29 d) BHSiW33 e) MMSiHPW50 e f) BEA.....	50
<b>Figura 35.</b> Teste de tempo reacional com catalizador BHPW29.....	53
<b>Figura 36.</b> Espectro deconvoluido MAS-RMN de $^{29}\text{Si}$ da amostra BHPW16.....	65
<b>Figura 37.</b> Espectro deconvoluido MAS-RMN de $^{29}\text{Si}$ da amostra BHPW23.....	65
<b>Figura 38.</b> Espectro deconvoluido MAS-RMN de $^{29}\text{Si}$ da amostra BHPW29.....	66
<b>Figura 39.</b> Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ da amostra BEA.....	67
<b>Figura 40.</b> Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ da amostra BHPW16.....	67

<b>Figura 41.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHPW23.....	68
<b>Figura 42.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHPW29.....	68
<b>Figura 43.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHPW33.....	69
<b>Figura 44.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHSiW16.....	69
<b>Figura 45.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHSiW23.....	70
<b>Figura 45.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHSiW29.....	70
<b>Figura 47.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra BHSiW33.....	71
<b>Figura 48.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra MMBHPW50.....	71
<b>Figura 49.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da amostra MMBHSiW50.....	72
<b>Figura 50.</b> Curvas de TG/DTG da BEA calcinada.....	73
<b>Figura 51.</b> Curvas de TG/DTG da BEA calcinada submetida à adsorção gasosa de piridina.....	73
<b>Figura 52.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW16.....	74
<b>Figura 53.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW16 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	74
<b>Figura 54.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW23.....	74
<b>Figura 55.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW23 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	75
<b>Figura 56.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW29.....	75
<b>Figura 57.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW29 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	75
<b>Figura 58.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW33.....	76
<b>Figura 59.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHPW33 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	76

<b>Figura 60.</b> Curvas de TG/DTG da amostra MMBHPW50.....	76
<b>Figura 61.</b> Curvas de TG/DTG da amostra MMBHPW50 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	77
<b>Figura 62.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW16.....	77
<b>Figura 63.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW16 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	77
<b>Figura 64.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW23.....	78
<b>Figura 65.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW23 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	78
<b>Figura 66.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW29.....	78
<b>Figura 67.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW29 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	79
<b>Figura 68.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW33.....	79
<b>Figura 69.</b> Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW33 submetida à adsorção gasosa de piridina.....	79
<b>Figura 70.</b> Curvas de TG/DTG da amostra MMBHSiW50.....	80
<b>Figura 71.</b> Curvas de TG/DTG da amostra MMBHSiW submetida à adsorção gasosa de piridina.....	80
<b>Figura 72.</b> Cromatogramas do branco das reações de esterificação, em triplicata.....	81
<b>Figura 73.</b> Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.....	82
<b>Figura 74.</b> Cromatogramas do segundo ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.....	83

<b>Figura 75.</b> Cromatogramas do terceiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.....	84
<b>Figura 76.</b> Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.....	85
<b>Figura 77.</b> Cromatogramas do segundo ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.....	86
<b>Figura 78.</b> Cromatogramas do terceiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.....	87
<b>Figura 79.</b> Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisadores BHPW29 em teste de lixiviação.....	88
<b>Figura 80.</b> Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisador BHPW16 nos tempos reacionais de: (a) 5 minutos, (b) 10 minutos, (c) 20 minutos e (d) 30 minutos.....	89
<b>Figura 81.</b> Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisador BHPW16 nos tempos reacionais de: (a) 40 minutos, (b) 50 minutos, (c) 1 hora e 30 minutos e (d) 2 horas.....	90

# Introdução e Objetivos

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos estão se difundido em setores que abrangem desde refinarias de petróleo à química fina, em diversos estágios de produção. Esta tendência envolve fatores econômicos, questões de segurança e interesses ambientais.<sup>1,2</sup>

Do ponto de vista econômico, alguns catalisadores heterogêneos, como as zeólitas, podem ser modelados para fins específicos, de modo a fornecer melhores rendimentos e atividade catalítica em relação a catalisadores inorgânicos tradicionais, como ácidos sulfúrico e nítrico. Do ponto de vista de segurança, os sólidos apresentam-se mais seguros, pois apresentam baixa corrosividade e alta estabilidade - além de serem considerados ambientalmente amigáveis.<sup>1-3</sup>

A Química Verde tem se destacado na busca pelo desenvolvimento de produtos químicos e processos que reduz ou elimine o uso e geração de substâncias perigosas. Alguns catalisadores sólidos possuem papel de destaque, pois apresentam vantagens, tais como: a) fácil separação dos produtos no meio reacional; b) baixo custo de regeneração, sem perda de atividade catalítica; c) obtenção de produtos de alta pureza através de reações limpas; e d) reações geralmente seletivas.<sup>3</sup>

Entre os sólidos ácidos utilizados em catálise, duas classes de materiais possuem papel de destaque, devido à versatilidade de estruturas e propriedades ácidas e oxi-redutoras: zeólitas e heteropoliácidos (HPA).

### 1.1 Zeólitas

As zeólitas têm se tornado um dos catalisadores mais importantes na indústria química e petroquímica, com uma produção mundial de zeólita sintética estimada em 4 milhões t/ano (2001), em que grande parte se destina à manufatura de detergentes e fabricação de cimento, e cerca de 1/3 são destinados aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores-RJ), da ordem de 25 mil t/ano (1994), é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo.<sup>4-7</sup> Somente nos Estados Unidos a extração de zeólita natural chegou a 67.000 toneladas em 2014.<sup>8</sup> O termo foi cunhado pela primeira vez em 1756 pelo sueco Alex Fredrik Cronstedt (1722-1765) ao observar que, ao aquecer um mineral de zeólita natural, surgiram bolhas, devido a perda de água, processo conhecido como intumescência. O termo zeólita vem do grego  $\zeta\epsilon\iota\nu$  (zein) e  $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$  (lithos), indicando pedra que ferve.<sup>6,9</sup>

Atualmente, o termo designa minerais que podem ocorrer naturalmente ou serem sintetizados em laboratórios com similares conhecidos naturalmente ou não. Na definição clássica, abrange-se aluminossilicatos cristalinos, hidratados, de estrutura aberta, construída por tetraedros ( $TO_4$ ) de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio. No entanto, o termo tem se estendido a estruturas análogas contendo tetraedros de outros elementos ( $PO_4$ ,  $GaO_4$ , etc.) A IZA (*International Zeolite Association*) apresenta um critério de distinção entre zeólitas e seus similares dos tectossilicatos densos baseado na densidade de rede (FD), ou seja, o número de átomos tetraédricos coordenados na estrutura (átomos T) por  $1000 \text{ \AA}^3$ . Assim, para zeólitas e materiais similares, a densidade de rede abrange a faixa entre 12,5 e 20,2. Por exemplo, as zeólitas LTA e BEA apresentam densidades de rede 12,9 e 15,1  $T/1000 \text{ \AA}^3$ , respectivamente.<sup>4,6,10</sup>

As estruturas das zeólitas apresentam canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outras moléculas adsorvidas e sais. Algumas zeólitas apresentam estrutura microporosa, apresentando uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa, permitindo transferência entre o espaço cristalino e as moléculas que o rodeiam, característica que inicialmente atraiu atenção dos pesquisadores e da indústria.<sup>4,11</sup>

### 1.1.1 Breve Histórico, Estrutura, Propriedades e Aplicações

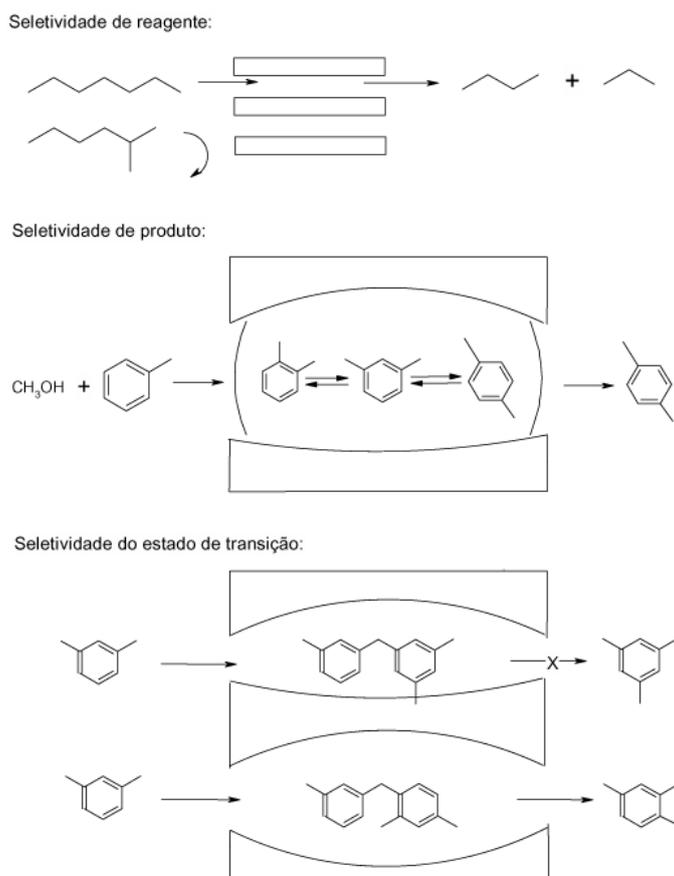
Da descoberta de Cronstedt em 1756 até o começo de 1930 houve grande avanço na pesquisa das zeólitas, a princípio buscando estudar suas propriedades – como desidratação reversível, troca iônica, sorção de gases e líquidos orgânicos e efeito de peneira molecular – e métodos de síntese, visto que as zeólitas naturais possuíam limitações como impureza, composição variável e não otimização para propriedades catalíticas.<sup>6,12</sup>

A síntese da primeira zeólita, por D. W. Breck e colaboradores<sup>6</sup> da Union Carbide Corporation deu-se por volta dos anos 1940/1950. Zeólitas não encontradas na natureza como A e X, ricas em alumínio, foram sintetizadas por Milton e Breck,<sup>6</sup> como também a Zeólita Y, que possui maior teor de silício, dentre outras. Até então, usava-se apenas reagentes inorgânicos na cristalização de géis de aluminossilicatos altamente reativos em meio alcalinos, porém após a década de 1960, passou-se a se

utilizar compostos orgânicos, geralmente uma amina, sal ou hidróxido quaternário, como agentes direcionadores de estrutura.<sup>6,12</sup>

No início, o uso das zeólitas se restringiu a aplicações como peneiras moleculares ou para o tratamento de águas duras, passando depois a conquistar espaço nas áreas de refinamento de petróleo e petroquímica (sendo os mais relevantes o hidrocraqueamento de destilados de petróleo bruto, aumento de octanagem da gasolina por isomerização, desproporcionamento do tolueno em benzeno e xilenos e a isomerização de xilenos) e até mesmo em química fina.<sup>4,6,13</sup>

A eficiência das zeólitas na catálise se deve a suas características especiais como (i) alta área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam de hidrofóbicas para hidrofílicas; (iii) estrutura que permite criação de sítios ativos ácidos de forma variável e modificável; (iv) tamanhos de canais e cavidades, geralmente compatíveis com as principais matérias primas utilizadas industrialmente e (v) complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma, conforme esquematizado na Figura 1.<sup>4,6,11</sup>

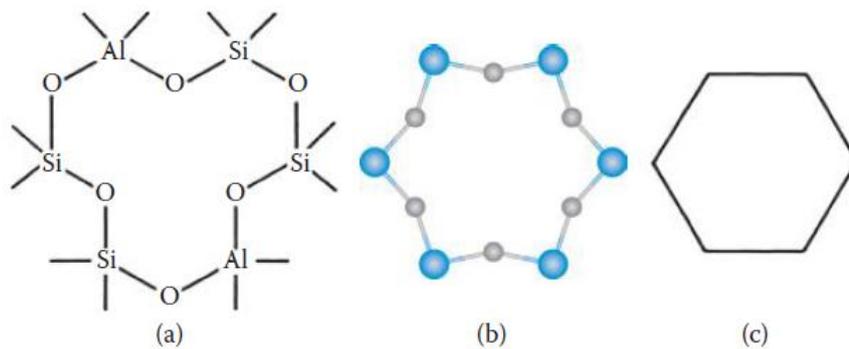


**Figura 1.** Tipo de seletividade com peneiras moleculares.<sup>4</sup>

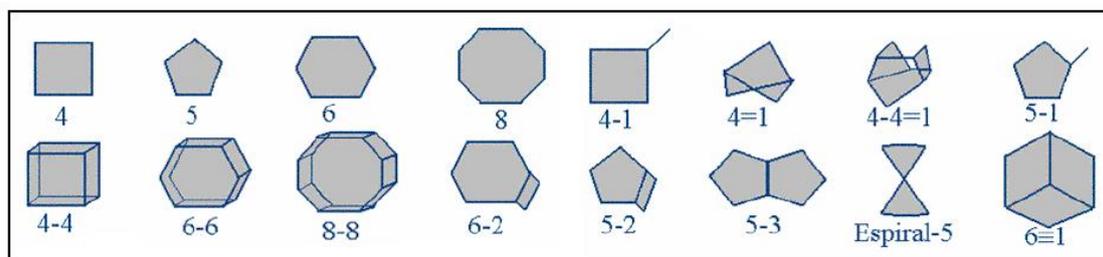
As zeólitas apresentam a seguinte fórmula geral:



em que: M, D e T representam cátions (e suas respectivas cargas) mono, di, ou trivalentes e m corresponde ao número de moléculas de água.<sup>11</sup> As unidades de construção básica das zeólitas (tetraedros  $TO_4$  de silício e alumínio) são ligadas pelos átomos de oxigênio, formando Unidades de Construção Secundária (SBU, *Secondary Building Units*), apresentadas nas Figuras 2 e 3. Nestas unidades, os átomos de T estão localizados nos vértices e as linhas conectando-os representam as ligações T-O-T. Pela regra proposta por Löwestein,<sup>14</sup> as ligações T-O-T podem ser do tipo Si-O-Si e Si-O-Al, mas nunca Al-O-Al, devido a alta repulsão eletrostática entre as cargas negativas dos átomos de alumínio em coordenação tetraédrica, o que gera grande instabilidade. Desta forma, a razão Si/Al será sempre igual ou maior que a unidade  $Si/Al \geq 1$ .<sup>14</sup>

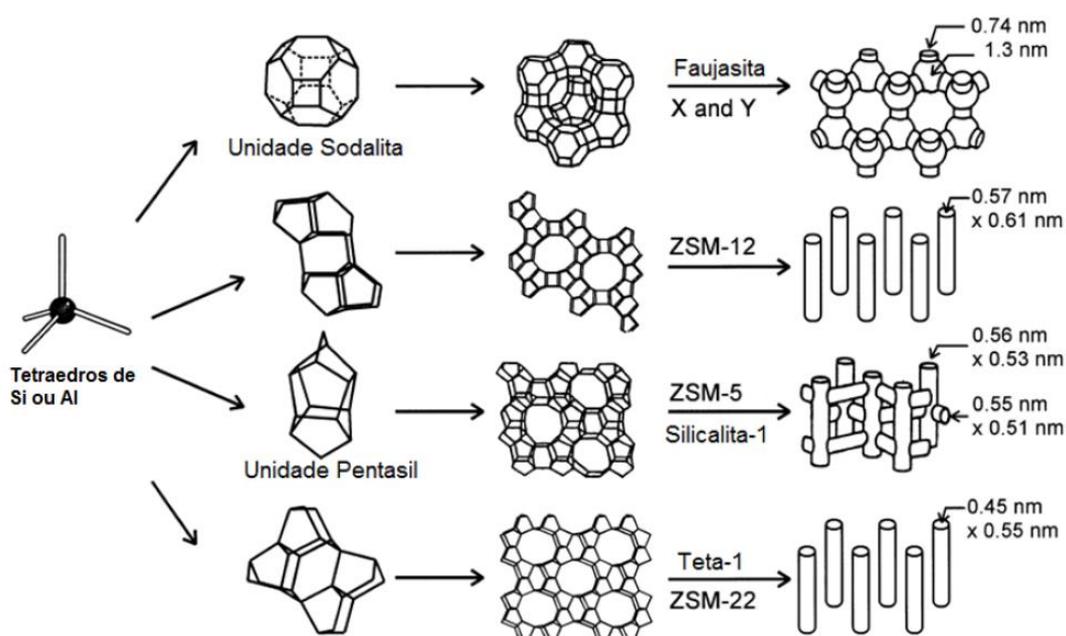


**Figura 2.** União de tetraedros formando uma unidade de construção secundária. (a) Anel de 6 membros contendo dois átomos de Al e quatro átomos de Si. (b) Modelo computacional de um anel de 6 membros. (c) Versão simplificada do anel de 6 membros com as linhas indicando as ligações T-O-T.<sup>15</sup>



**Figura 3.** As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas mais diferentes zeólitas - os vértices das figuras geométricas representam os átomos de T.<sup>14</sup>

As unidades secundárias de construção podem se agrupar em poliedros que, por sua vez resultam em Subunidades de Construção (SSU, *Structural SubUnits*), como as unidades sodalita e pentasil, Figura 4. As subunidades servem como base para o desenvolvimento de estruturas zeolíticas totalmente novas, possibilitando o crescimento dos cristais e a formação de cavidades e canais de dimensões moleculares que caracterizam a porosidade das zeólitas.<sup>4,16-18</sup>



**Figura 4.** Esquema mostrando a formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros que formam, a seguir, as subunidades de construção (SSU), como a sodalita e a pentasil.<sup>16,17</sup>

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) e a IZA recomendam a classificação das estruturas zeolíticas por um código de três letras, sendo o tipo de estrutura independente da composição elementar e da distribuição dos possíveis átomos incorporados. Materiais porosos podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros, conforme informações da Tabela 1.<sup>4,14</sup>

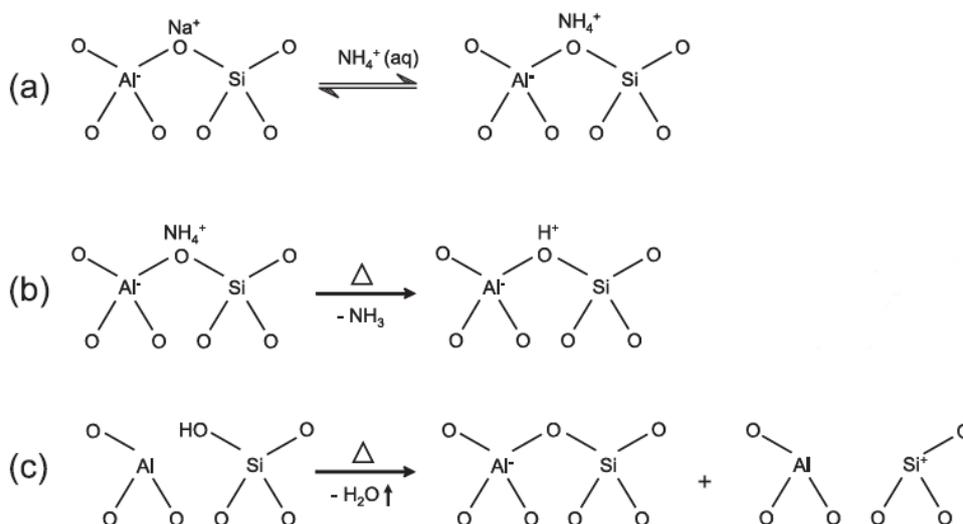
**Tabela 1.** Características dos poros de algumas peneiras moleculares.<sup>4</sup>

Características dos poros de algumas peneiras moleculares					
Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade *	Maior molécula adsorvível
<b>Pequeno</b>	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano
<b>Médio</b>	5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI	3	Cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	Cicloexano
<b>Grande</b>	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita Y	FAU	3	Tributilamina
	~6 x ~7	Zeólita $\beta$	BEA	3	-
<b>Supergrande</b>	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Trisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	cloverita	CLO	3	-
<b>Mesoporoso</b>	15-100	MCM-41		1	-

**\*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z**

Zeólitas constituídas apenas de unidade  $\text{SiO}_4$  são neutras, mas quando o silício é substituído isomorficamente por um cátion trivalente, como  $\text{Al}^{3+}$ , a unidade ( $\text{AlO}_4^-$ ) resulta em uma rede de carga negativa, podendo ser compensado por um próton. O próton está ligado ao átomo de oxigênio conectado com os vizinhos silício e oxigênio, resultando em uma ponte de grupo hidroxila, responsável pelo sítio ácido de Brønsted (BAS).<sup>2</sup> Por sua vez os sítios ácidos de Lewis estão relacionados com a formação de *clusters* de óxidos ou a presença de algum íon dentro dos poros das zeólitas (Figura 5). Estas espécies são geralmente alumina ou sílica-alumina amorfa formadas pela extração de alumínio da rede ou de íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos. Os tipos de sítios ácidos da zeólita dependem da composição química, da estrutura cristalina e da eletronegatividade das superfícies dos sólidos.<sup>19,20</sup>

Considerando-se que existe uma variedade de metodologias para síntese e aplicação de zeólitas, a modificação destes materiais, objetivando-se obter melhores seletividades e atividades catalíticas, pode ocorrer por: (i) troca iônica, completa ou parcial; (ii) encapsulamento de complexos de metais de transição ou compostos organometálicos nas cavidades de zeólitas (processo “barco-na-garrafa” ou *ship in a bottle*); e (iii) dopagem ou substituição isomórfica.<sup>4</sup>



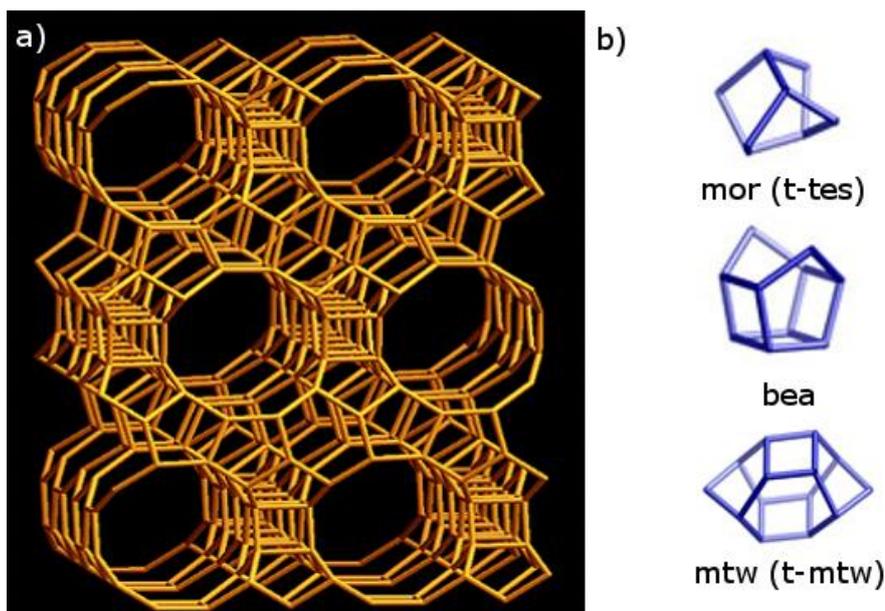
**Figura 5.** Sítios ácidos em zeólitas - Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.<sup>20</sup>

### 1.1.2 Zeólita Beta (BEA)

Um marco na história das pesquisas com materiais zeolíticos foi a síntese da primeira zeólita de alta proporção de sílica ( $5 < n\text{Si}/n\text{Al} \leq 100$ ), a chamada zeólita beta (BEA) em 1967 por Wadlinger, Kerr e Rosinski da Mobil Oil Research and Development. Ela foi produzida através do aquecimento de sílica e alumina (ou sílica-alumina) e  $\text{Na}_2\text{O}$ /hidróxido de tetraetilamônio (TEOS) misturados à 100 °C por 60 dias. Como fonte de sílica era utilizada sílica amorfa sólida ou sílica sol, sendo possível ainda o uso de sílica alumina amorfa. Como fonte de alumínio era utilizado aluminato de sódio ou aluminato de tetraetilamônio.<sup>6,21</sup>

A nova zeólita possibilitou o craqueamento de hexano em taxa de 900 vezes mais rápida que a catálise padrão (baseada anteriormente em sílica-alumina) e observou-se que esta taxa poderia ser aumentada expressivamente quando realizava-se uma troca iônica de Na por amônio. Após aquecimento, a forma protônica da zeólita BEA apresentou-se como catalisador ativo para uma variedade de reações tais como, craqueamento e desproporcionamento de hidrocarbonetos, hidromerização de alcanos e conversão de metanol.<sup>6,14</sup>

A representação tridimensional e as unidades básicas de construção da zeólita BEA estão representadas na Figura 6. Sua estrutura é definida por uma unidade de construção formada por dois anéis de seis membros conectados entre si por dois anéis de quatro membros e por seis anéis de cinco membros. Estas unidades de construção são conectadas por suas faces pentagonais através de ciclos de quatro membros de forma a completar um plano estrutural.

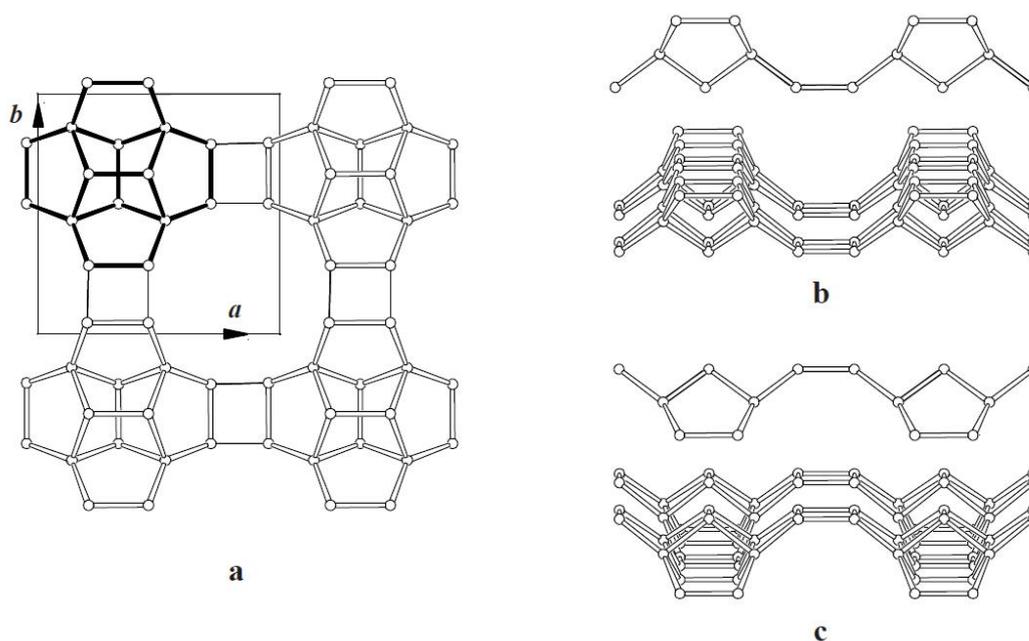


**Figura 6.** a) Perspectiva de Zeólita BEA ao longo do plano [100]; b) Componentes de construção da zeólita BEA.<sup>19</sup>

Estruturas cristalinas, que são periodicamente ordenadas em 3 dimensões, caracterizam sólidos cristalinos regulares. Em um modelo esquemático de construção de estruturas zeolíticas, a estrutura é construída a partir da periodicidade estrutural invariável em 2, 1 ou 0 dimensões – fenômeno chamado de empilhamento desordenado de unidades de construção periódicas estruturalmente constantes, ou PBU (do Inglês *Periodic Building Units*). Os PBU são formados por pequenas unidades com números limitados de átomos T seguido da aplicação de operações simples nestas pequenas unidades, como translação ou rotação. A orientação relativa de PBU vizinhas pode ser descrita por modos de empilhamento entre os PBU alinhados paralelamente. Por sua vez, os modos de empilhamento contêm os elementos de simetria que relacionam os PBU um com o outro. São chamadas estruturas de membro final as estruturas cristalinas constituídas de PBU em que a ordem periódica é

atingida nas três dimensões. Já as estruturas desordenadas apresentaram sequencias de empilhamento das PBU que se desviam da ordem periódica.<sup>14,19,22,23</sup>

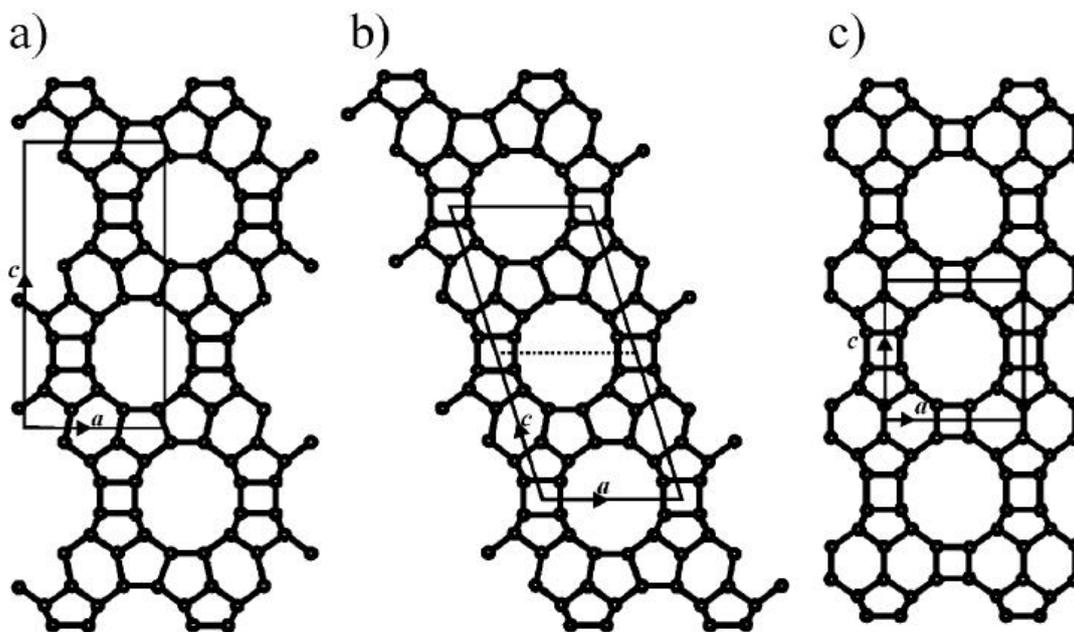
A Figura 7 mostra a PBU da família  $\beta$ , em que a camada tetragonal é composta de 16 tetraedros (negrito) relacionados por pura translação nas direções [100] e [010]. O tipo de empilhamento desordenado é em uma dimensão na direção [001] e os PBU podem ser ligados de três modos diferentes através de pontes de oxigênio. A estrutura tridimensional é definida através da distribuição na direção [001]<sup>19,22-24</sup>



**Figura 7.** A PBU da família  $\beta$  mostrada paralela a  $c$  [001] (a) e perpendicular a  $c$ , direção [001] (b e c).<sup>22</sup>

Um das características mais marcantes da zeólita BEA é sua estrutura altamente desordenada devida ao intercrescimento de dois membros finais, polimorfos A e B, com alta frequência de falhas de empilhamento. Os dois membros finais ordenados do tipo BEA, Figura 8, são construídos na mesma camada, conforme já mostrado na Figura 7, que, no entanto, são ligados uns aos outros em sequencia diferente de deslocamentos laterais: alternando direita e esquerda para o polimorfo A, e exclusivamente direita ou esquerda para o polimorfo B. A diferença na conexão intercamadas resulta em distintas simetrias de espaço: tetragonal ( $P4_222$ ) para o polimorfo A e monoclinico ( $C2/c$ ) para o polimorfo B. Em ambos os membros finais, a BEA possui sistema de três canais 3D com anéis de 12 membros, com  $6,08 \times 7,3 \text{ \AA}$

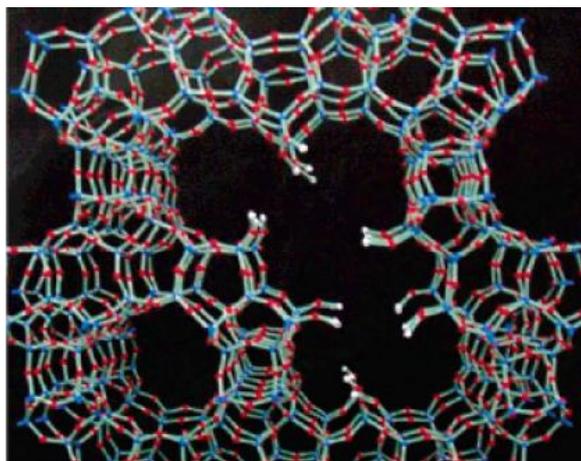
(direções [100] e [010]) e 5,6 x 5,6 (direção [001]). A existência de um terceiro polimorfo, C, relacionado aos polímeros A e B, tem sido prevista teoricamente e foi a única obtida como monocristal, assinalado pelo código BEC. No polimorfo C, o deslocamento lateral entre duas camadas adjacentes é zero. Resultando em alta simetria tetragonal  $P4_2/mmc$ .<sup>19,24</sup>



**Figura 8.** Projeções [010] dos membros ordenados mais simples: (a) polimorfo A, (b) polimorfo B, (c) polimorfo C.<sup>24</sup>

É comum a coexistência dos polímeros A e B, sendo verificado que a taxa frequente entre os polímeros é cerca de 50:50, enquanto que o tamanho do intercalar de empilhamento sequencial ordenado é inferior a 12 nm, isto é, menos de cinco repetições de célula unitária de polimorfo A ao longo do eixo c.<sup>24</sup>

Devido o intercrescimento aleatório dos polímeros A e B, a estrutura apresenta defeitos (Figura 9), podendo afetar a regularidade dos poros e influenciar nos processos de difusão e seletividade. Isso é consistente com o mecanismo de crescimento de camada por camada para a BEA, onde a nucleação pode ocorrer em diferentes partes da mesma camada e com vetores de empilhamento diferentes. Tais defeitos, entretanto, podem ser controlados alterando as condições de síntese.<sup>14, 22-27</sup>



**Figura 9.** Defeitos gerados na estrutura da BEA pelo intercrescimento dos polimorfos A e B.<sup>25</sup>

## 1.2 Polioxometalatos

### 1.2.1 Definição, Estrutura e Propriedades Catalíticas

Polioxometalatos são catalisadores singulares por suas propriedades ácidas e de oxirredução, por terem boa estabilidade térmica e serem solúveis em diversas substâncias, desde compostos polares a solventes apolares – características que podem ser controladas através da variação de estrutura e dos elementos constituintes.<sup>28-30</sup>

Também chamados heteropoliânions, polioxiânions ou poliânions, os polioxometalatos (POM) são formados pela condensação de mais de dois tipos de oxianions. O termo heteropoliácido (HPA) é usado para ácidos e seus sais, ou seja, quando heteropoliânions têm prótons como cátions de compensação. Heteropoliânions são compostos por óxidos dos chamados átomos de adenda (V, Nb, Mo, W, etc.) e heteroátomos. A estrutura é classificada em vários grupos, baseada na similaridade de composição e estrutura, por exemplo: modelo de Keggin,  $XM_{12}O_{40}^{n-}$ ; modelo de Silverton,  $XM_{12}O_{42}^{n-}$ ; modelo de Dawson,  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ ; modelo de Stradlberg,  $X_2M_5O_{24}^{n-}$ ; modelo de Anderson,  $XM_6O_{24}^{n-}$ ; e modelo de Lindqvist,  $XM_6O_{24}^{n-}$ , onde X é o heteroátomo e M, o átomo de adenda.<sup>30</sup>

As pesquisas envolvendo heteropoliácidos têm apresentado um rápido crescimento nos últimos anos. Os HPAs com estrutura de Keggin oferecem várias vantagens no desempenho catalítico, devido à forte acidez de Brønsted e capacidade

para realizar reações redox. Entretanto, eles possuem uma grande desvantagem, já que a área superficial é muito baixa ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) trazendo, como consequência, pouca acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos.<sup>28-30</sup> Assim, duas estratégias tem sido utilizadas para aumentar a área superficial e obter maior aproveitamento em reações heterogêneas: dispersão em um suporte que possua grande área superficial e troca iônica dos prótons por diferentes cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , resultando em sais insolúveis. A substituição de  $\text{H}^+$  com cátions alcalinos cria efeitos interessantes sobre a área da superfície, da estrutura dos poros, hidrofobicidade e solubilidade, dentre outros fatores de interesse em catálise.<sup>31-33</sup>

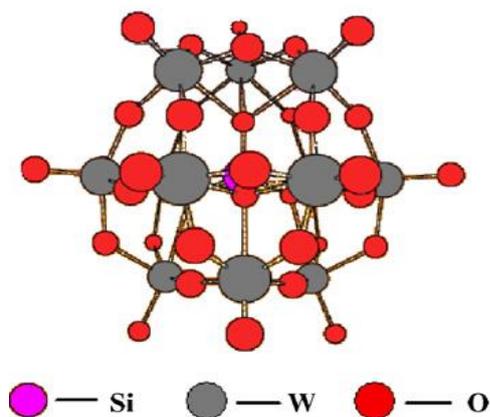
### 1.2.2 Estrutura De Keggin

A estrutura do tipo Keggin é a mais conhecida dos POM e apresenta destaque por sua estabilidade. O ânion de Keggin tem um diâmetro de  $12 \text{ \AA}$  e é representada pela fórmula  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{x-8}$ , onde X é o átomo central (e.g.,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ , etc.), x é o estado de oxidação e M é o íon metálico, normalmente  $\text{Mo}^{6+}$  ou  $\text{W}^{6+}$ . A estrutura primária do ânion de Keggin, como o  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (HSiW) é composta por um tetraedro  $\text{SiO}_4$ , localizado na parte central do ânion e rodeado por quatro tríades octaédricas de  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ . A estrutura secundária do heteropoliácido está relacionada ao grau de hidratação. Espécies  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  são compartilhadas, promovendo a união dos ânions vizinhos pela formação de pontes. As espécies  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  compartilhadas entre os ânions de Keggin são as responsáveis pela forte acidez de Brønsted. Os ácidos com a estrutura de Keggin são considerados como super ácidos e possuem acidez mais forte que ácidos minerais.<sup>29,34,35</sup>

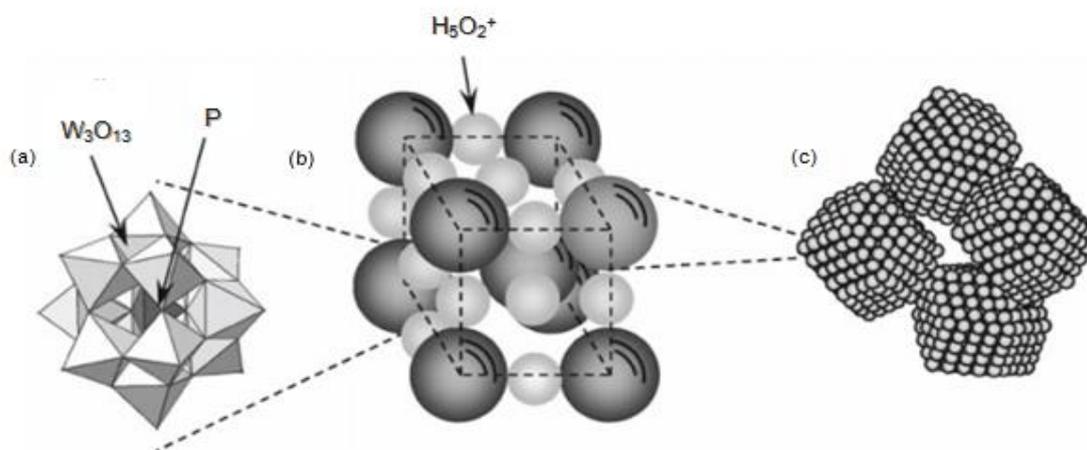
A estrutura de Keggin apresenta os isômeros geométricos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ , sendo o isômero  $\alpha$  o mais comum, Figura 10, fato este relacionado à equivalência de todos os centros metálicos. Os seus quatro isômeros são derivados da rotação de  $60^\circ$  de um, dois, três ou quatro grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  do isômero  $\alpha$ , respectivamente.

O ácido 12-tungstofosfórico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW), Figura 11, é considerado o mais forte dentre os heteropoliácidos. Sua estrutura também pode ser dividida em três partes: primária, composta pelo ânion de Keggin, secundária, porção que envolve prótons e água, e a terciária, que indica o crescimento tridimensional. O ânion de Keggin consiste de um  $\text{PO}_4$  central cercado por doze octaedros de  $\text{WO}_6$ . Cada octaedro ( $\text{WO}_6$ ) compartilha átomos de oxigênio através das arestas formando tríades

de  $W_3O_{13}$ . As tríades são conectadas através dos átomos de oxigênio dos vértices. De forma similar ao HSiW, o HPW também forma estruturas secundárias de  $H_5O_2^+$  ligadas aos átomos de oxigênio terminais dos quatro poliânions.<sup>35-37</sup>

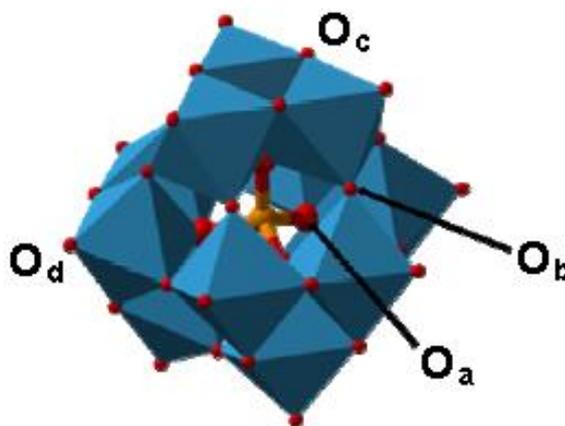


**Figura 10.** Representação atômica da estrutura de  $\alpha$ -Keggin.<sup>36</sup>



**Figura 11.** Hierarquia na estrutura do  $H_3PW_{12}O_{40}$  no estado sólido: a) estrutura primária; b) estrutura secundária, c) estrutura terciária.<sup>38</sup>

De acordo com a posição que ocupam na estrutura de Keggin, os átomos de oxigênio são classificados em quatro grupos (Figura 12): 4 átomos de oxigênio ligados ao heteroátomo ( $O_a$ ); 12 átomos ( $O_b$ ) compartilhados pelos vértices, ligados em pontes de W-O-W entre duas unidades  $W_3O_{13}$ ; 12 átomos compartilhados pelas arestas ( $O_c$ ) em um mesmo grupo  $W_3O_{13}$ ; e 12 átomos de oxigênios terminais ( $W=O$ ) com ligações duplas não compartilhados ( $O_d$ ).<sup>36,39</sup>



**Figura 12.** Tipos de átomos oxigênio presentes em um ânion de Keggin.<sup>39</sup>

### 1.2.3 Polioxometalatos Suportados

As pesquisas envolvendo a impregnação de polioxometalatos em diversas matrizes têm como objetivo poder desenvolver materiais com melhores propriedades, tais como estabilidade térmica, resistência a lixiviação, etc., bem como alterar a distribuição de sítios ativos dos catalisadores separados (matriz e fase impregnada)<sup>40,41</sup>. Obtém-se, assim, várias funções e propriedades desejáveis, dentre elas:

- 1 - Mecânica: o suporte age como substrato ou uma estrutura para o componente catalítico.
- 2 - Superficial: fornece maior área superficial para o agente ativo, proporcionando maior atividade catalítica quando o agente, por si só, possui pequena superfície ou mesmo possibilitando maior atividade com menos material ativo. Por exemplo, em agentes de alto custo como a platina.
- 3 – Estabilidade: aumento da estabilidade do catalisador com pouca ou nenhuma mudança na estrutura do sólido, maior estabilidade térmica.
- 4 - Modificação de atividade catalítica: proporcionando maior seletividade, atividade e/ou resistência a envenenamento de componente ativo.

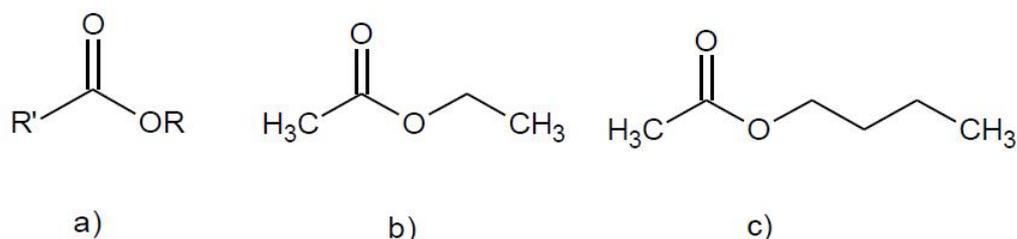
Assim, as propriedades de um suporte para que este possa ser utilizado dependem do agente catalítico e das propriedades resultantes. No caso específico dos

HPA's suportados, objetiva-se aumento de área superficial, obtenção de material heterogêneo e controle da força ácida. É necessária atenção na homogeneidade da dispersão, pois pode produzir mudanças na força ácida, na estrutura dos agregados e possível decomposição.<sup>3,41</sup> Dentre os materiais mais comuns estão a alumina, a sílica, o carvão ativado, argilas, zeólitas e resinas diversas.<sup>42-44</sup>

O método de impregnação tem sido amplamente utilizado no preparo de materiais suportados devido sua simplicidade e rapidez. Há basicamente duas formas de impregnação: incipiente e evaporação simples. Na evaporação simples a quantidade de solvente utilizada excede o volume de poros no suporte. Já na impregnação incipiente o volume do solvente utilizado é calculado com base na análise do volume do poro do suporte. Ambos os sistemas são levados ao aquecimento, sob agitação, até completa evaporação do solvente. Ao final do processo de impregnação, o material obtido é calcinado para que o suporte fixe de maneira mais efetiva ao material suportado.<sup>45,46</sup>

### 1.3 Reação de Esterificação para Produção de Acetato de Butila

Os ésteres são compostos orgânicos que possuem fórmula geral  $\text{RCO}_2\text{R}'$ , figura 13a, onde R e R' são radicais, não necessariamente iguais. Estão amplamente distribuídos na natureza, contribuindo principalmente para o sabor e aroma agradável de frutas e flores. Desempenham importante papel biológico em animais, muitos funcionando como feromônios de insetos. Alguns exemplos de ésteres e sua estrutura são apresentados na Figura 13.<sup>47</sup>



**Figura 13.** Estrutura geral dos ésteres (a), acetato de etila (b), acetato de butila (c).

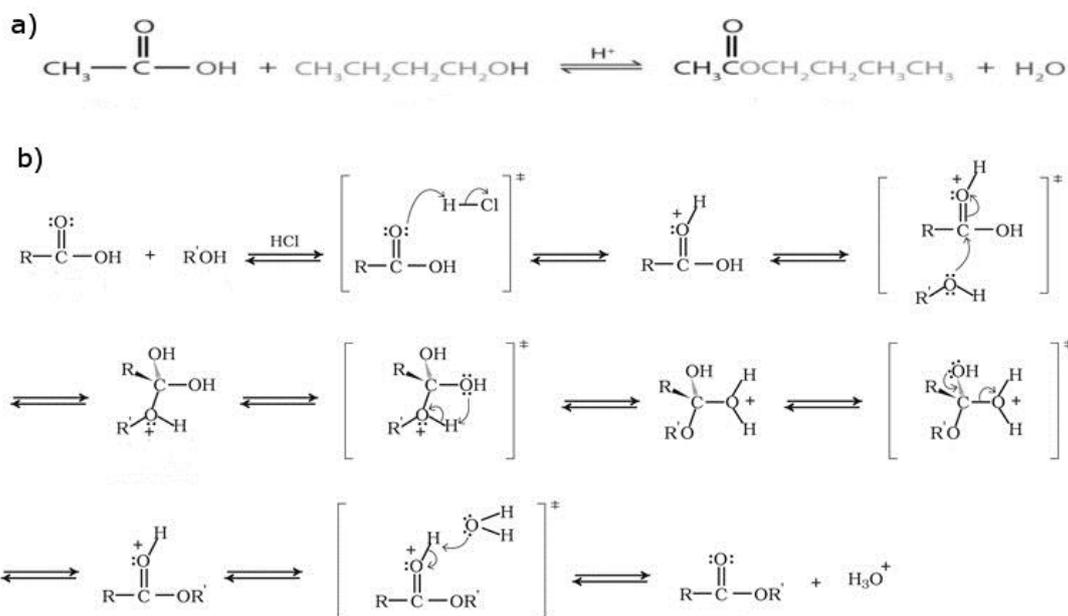
A esterificação de álcoois com ácidos orgânicos é uma conversão de importância tanto ambiental quanto industrial, sendo empregada extensivamente

desde à síntese de ésteres a partir de matérias-primas bio-derivadas a química fina, da produção de aromatizantes a solventes. Ésteres de baixo peso molecular, como o acetato de etila e o acetato de butila, são usados na indústria como solventes. Por exemplo, o acetato de butila substituiu o tricloro-etano, prejudicial à camada de ozônio, como solvente de limpeza na manufatura de componentes eletrônicos (exemplo: chips de computadores) e é uma substância utilizada para a produção de vernizes, perfumes artificiais, aromatizantes, películas fotográficas e plásticos. Ésteres de peso molecular mais elevado e de baixa volatilidade são usados como aditivos para aumentar a flexibilidade de polímeros usados em tubos flexíveis, canos de borracha e tapeçaria.<sup>40,47</sup>

A produção convencional de ésteres geralmente emprega catalise homogênea com ácidos minerais como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_3PO_4$  e  $ClSO_2OH$ , que apresentam como desvantagem a necessidade de neutralização e a formação de quantidades expressivas de sais. Esforços em curso envolvem o uso de ácidos sólidos como o catalisador de esterificação que permite uma melhor separação do produto/reagente, a recuperação do catalisador, e a capacidade para realizar as reações contínuas, em reatores de leito fixo.<sup>48,49</sup>

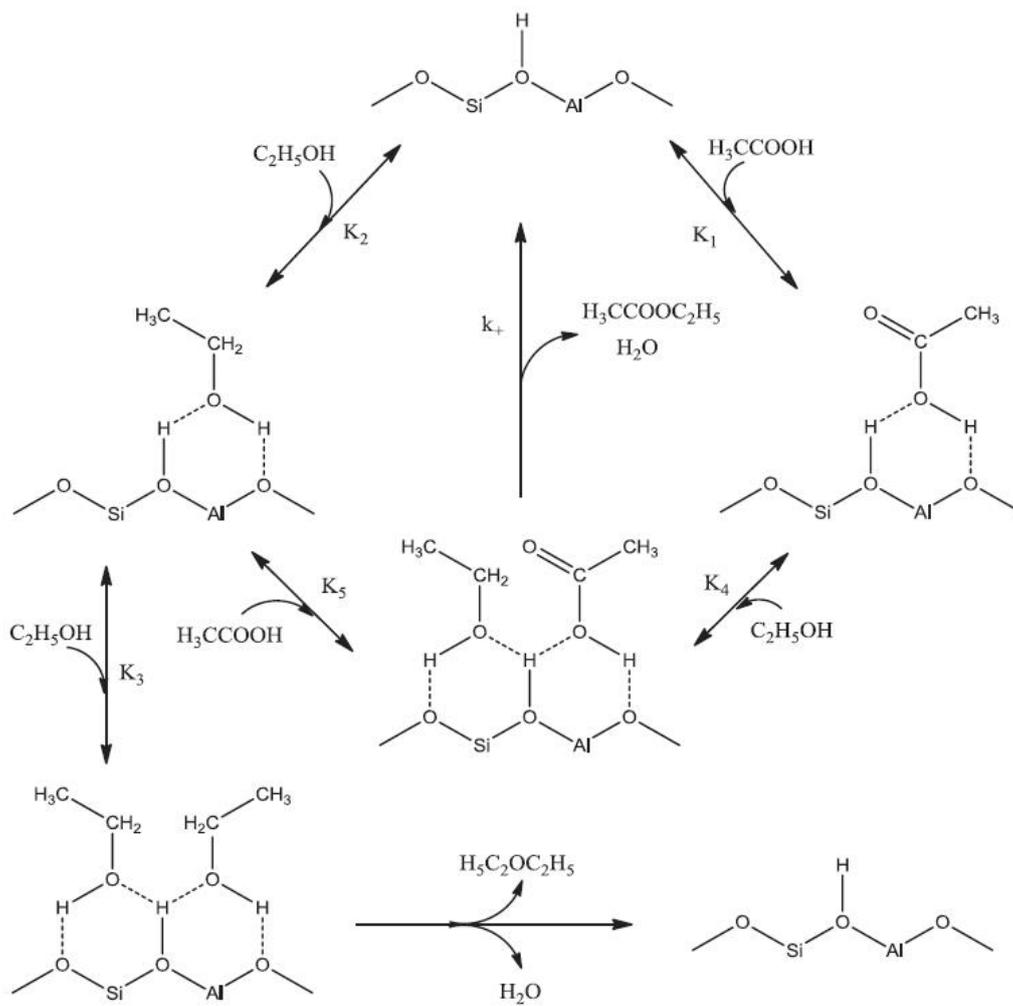
A esterificação consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e álcoois. Esta reação ocorre muito lentamente sem a presença de catalisador, porém, na adição de um ácido forte o equilíbrio é atingido em poucas horas com a formação de éster e água. A reação não é muito exotérmica e o equilíbrio pode ser deslocado na direção da formação do éster ao se usar em excesso um dos reagentes de partida, ou através da remoção do éster ou da água que se formam do meio reacional.

A Figura 14 apresenta a reação de esterificação para formação do acetato de butila. No mecanismo de reação o catalisador ácido possibilita que a carbonila sofra ataque nucleofílico pelo álcool e o grupo hidroxila saia como água. A protonação do oxigênio inicialmente forma um carbocátion deslocalizado que torna a carbonila suscetível ao ataque nucleofílico pelo metanol. A perda do próton do aduto leva ao intermediário tetraédrico. Este é um ponto crítico, pois duas coisas podem acontecer. A primeira coisa é a eliminação do metanol, levando a formação dos produtos originais. A segunda possibilidade é a protonação do oxigênio de um dos grupos hidróxi, levando a eliminação de água e formação de éster. Reações laterais podem conduzir a produtos indesejáveis, como a formação de alcenos pela desidratação dos álcoois e a formação de ésteres pela auto-condensação dos álcoois.<sup>47</sup>



**Figura 14.** (a) Reação de esterificação para formação de acetato de butila. (b) Mecanismo de reação para reações de esterificação catalisadas por ácidos fortes.

Bedard, Chiang e Bhan examinaram o mecanismo de esterificação do ácido acético com etanol utilizando medidas cinéticas sob quatro materiais zeolíticos (H-BEA, H-FER, H-IMF, e H-MOR). Medidas cinéticas nos efeitos de pressão do ácido acético e etanol nas zeólitas estudadas apresentaram-se consistentes com o mecanismo que envolve a formação de um complexo co-adsorvido de ácido acético e etanol no sítio ativo da zeólita para produzir acetato de etila, Figura 15. Em ambas as zeólitas, entre 323–383 K, obteve-se o produto com mais de 90% de seletividade e a adsorção competitiva de dímeros de EtOH gerava inibição na produção do éster. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos deste mecanismo mostram que as constantes de velocidade para a ativação dos complexos co-adsorvidos aumentam na ordem FER < MOR < MFI < BEA.<sup>49</sup>



**Figura 15.** Caminho da reação para produção de acetato de etila a partir de ácido acético e etanol em presença de zeólitas em sua forma protônica.<sup>49</sup>

## 1.4 Objetivos e Justificativas

O objetivo do presente trabalho foi preparar catalisadores heterogêneos baseados em  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_4SiW_{12}O_{40}$  suportados em zeólita BEA. A zeólita BEA será previamente calcinada para eliminação de agentes direcionadores. Os HPA serão impregnados na zeólita via solução aquosa em diferentes proporções (16, 23, 29 e 33% m/m). Amostras de HPA/BEA 50% (m/m) por simples mistura mecânica serão preparadas para comparação com as amostras impregnadas. A zeólita BEA foi escolhida para tal impregnação devido a sua maior estabilidade cristalina na presença de ácidos quando comparada a outras zeólitas (e.g., Y, MOR, etc.). As porcentagens de heteropoliácidos foram escolhidas, com base em resultados prévios com outros materiais.<sup>40</sup>

Outro objetivo é a caracterização dos catalisadores modificados em termos estruturais por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) no estado sólido, medidas de área superficial pelo método BET (B.E.T. Brunauer, Emmett, Teller - Teoria de Adsorção Multimolecular) e volume de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). A acidez dos materiais será estudada pela técnica de adsorção gasosa de molécula prova (piridina) e posterior quantificação por análises termogravimétricas (TG/DTG e DTA).

Será efetuada a reação de esterificação do n-butanol com ácido acético como reação modelo para teste da atividade catalítica dos materiais preparados. Após o primeiro ciclo reacional, os catalisadores serão recuperados do sistema reacional, regenerados e reutilizados em um total de três ciclos. A quantificação dos produtos reacionais será feita por cromatografia gasosa.

Finalmente, estudos de lixiviação dos catalisadores foram realizados no sobrenadante da reação após a separação do catalisador e, também, em um sistema de agitação de butanol com cada catalisador em função do tempo. As proporções de material lixiviados foram quantificadas por espectroscopia no UV-Vis.

# Experimental

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

- Ácido 12-tungstosilícico hidratado,  $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ , pureza  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich;
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado,  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ , pureza  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich;
- Ácido clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Ácido acético,  $C_2H_4O_2$ , 99,7%, Vetec;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Brometo de potássio, KBr, P.A. 99%, Vetec;
- Etanol,  $CH_3CH_2OH$  (99,8%, Vetec),
- N-butanol,  $C_4H_{10}O$ , 99,4% Vetec;
- Nitrogênio 5.0,  $N_2$ , pureza  $\geq 99,999\%$ , White Martins;
- Piridina,  $C_5H_5N$ , pureza  $\geq 99\%$ , Aldrich, destilada sob  $CaH_2$  (Merck) em coluna Vigreux.
- Zeólita BEA (CP814E) na forma amoniacal ( $NH_4BEA$ ), Zeolyst, razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ , área superficial =  $680\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  e 0,05 % em massa de  $Na_2O$ .

### 2.2 Preparação dos Catalisadores Suportados

A Zeólita BEA ( $NH_4BEA$ ) foi calcinada previamente em um forno a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) por 8 h para eliminação de resíduos de agentes direcionadores, obtenção da forma protônica (HBEA) com menor perda de cristalinidade.<sup>19,21</sup>

Cada um dos heteropoliácidos (ácido 12-tungstosilícico e ácido 12-tungstofosfórico) foi inserido no suporte (Zeólita HBEA) pelo método de impregnação aquosa e posteriormente calcinado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) por 4h. A impregnação foi

realizada calculando-se a quantidade desejada do heteropoliácido em proporções de 0,20, 0,30, 0,40, e 0,50 gramas de HPA para cada 1g de zeólita obtendo materiais com proporções teóricas de 16, 23, 29 e 33% (m/m) respectivamente, conforme Tabela 2. O heteropoliácido foi pesado e dissolvido em uma solução ácida 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl para evitar a sua hidrólise e não afetar a estabilidade do heteropoliácido. Posteriormente, a solução foi adicionada ao suporte e para cada grama de suporte utilizou-se 10 mL de solução ácida. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento em banho de areia a aproximadamente 80 °C até a completa evaporação do solvente. A calcinação das amostras foi realizada a 300 °C/4 h em atmosfera de ar.<sup>35,37,40</sup> A partir deste ponto, as amostras serão citadas de acordo com a notação da Tabela 2.

Amostras de misturas mecânicas 50% H<sub>3</sub>PW/BEA e 50% H<sub>4</sub>SiW/BEA foram preparadas por maceração e calcinadas a 300 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 4 h para efeito de comparação com as amostras por impregnação aquosa.

**Tabela 2.** Proporção de Zeólita BEA, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW) e H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HSiW) nas amostras obtidas por impregnação e mistura mecânica .

Nome da amostra	Método	Proporção em gramas (BEA:HPA)	Proporção teórica (%)
<b>BHPW16</b>	Impregnação aquosa	1:0,2	16
<b>BHPW23</b>	Impregnação aquosa	1:0,3	23
<b>BHPW29</b>	Impregnação aquosa	1:0,4	29
<b>BHPW33</b>	Impregnação aquosa	1:0,5	33
<b>MMBHPW50</b>	Mistura Mecânica	1:1	50
<b>HSiW16</b>	Impregnação aquosa	1:0,2	16
<b>HSiW23</b>	Impregnação aquosa	1:0,3	23
<b>HSiW29</b>	Impregnação aquosa	1:0,4	29
<b>HSiW33</b>	Impregnação aquosa	1:0,5	33
<b>MMBHSiW50</b>	Mistura Mecânica	1:1	50

### 2.3 Técnicas de Caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTG/DTA), adsorção gasosa de piridina, ressonância magnética

nuclear (RMN) no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS) de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ , e análise textural. Após a caracterização, os catalisadores foram avaliados quanto à lixiviação dos HPAs da superfície do suporte (BEA)

Os programas computacionais utilizados para a análise dos espectros de infravermelho e para os difratogramas foram os programas OPUS-NT (Brüker, versão 3.1) e OriginPro 8.0. Para o tratamento dos dados de análise térmica foi também utilizado o programa Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E).

### 2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros no infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro da Varian, modelo 640, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr. Os espectros foram adquiridos a  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução após o acúmulo de 128 varreduras, abrangendo a região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X, Bruker D 8 FOCUS com radiação  $\text{Cu-K}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$  a  $40\text{ kV}$  e  $20\text{ mA}$ , coletados na faixa de  $2\theta$  de  $1,5$  a  $70^\circ$  a  $2^\circ\text{ min}^{-1}$  com incremento de  $0,05$  graus.

A determinação da porcentagem de cristalinidade relativa foi calculada por meio da integral do pico  $2\theta = 22,7^\circ$  em comparação com a amostra padrão,<sup>50,51</sup> neste caso, a zeólita BEA pura e calcinada, conforme a Equação 1, abaixo:

$$\%C = \left[ \frac{\text{integral da area do pico da amostra}}{\text{integral da area do pico do padrão}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

### 2.3.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDX)

O espectrômetro de FRX-EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, cuja faixa de análise reside entre o sódio ( $^{11}\text{Na}$ ) e o urânio ( $^{92}\text{U}$ ), usa átomos de ródio (Rh) como alvo dos raios X. Foram feitas análises do tipo quanti, na qual se faz necessário a realização de uma curva analítica, utilizando-se as linhas de energia ( $\text{K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$ ,  $\text{L}\alpha$  e  $\text{L}\beta$ ). Esta é feita pela diluição do metal a ser analisado em diferentes proporções. A obtenção da curva foi feita pela diluição de um padrão de W de forma que a concentração teórica desses elementos nas amostras estivesse contida na curva. O

padrão utilizado para W foi o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e as diluições foram feitas com ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

#### 2.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para caracterização dos materiais sintetizados. As aquisições foram realizadas com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) e foram analisados os ambientes químicos do átomo de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ . Os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III HD Ascend 600 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$  e de 14,1 T que possui uma sonda de 4 mm MAS. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia e outras condições específicas para cada núcleo:

MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  (156,4 MHz) rotor a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 0,4  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 1 s, fazendo 256 aquisições para cada espectro. A referência utilizada foi o sal cloreto de hexaquelumínio(III),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  (119,3 MHz) rotor a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,25  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 20 s e 1024 aquisições. A referência utilizada foi o TMS.

MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  (243,1 MHz) rotor a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,75  $\mu\text{s}$  com intervalo entre pulsos de 10 s e 64 aquisições. A referência utilizada foi o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

#### 2.3.5 Análise Textural

Para a obtenção de informações da estrutura de cada material, no que se refere a área superficial, diâmetro e volume de poros, dados foram obtidos em um equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da Micrometrics através da fisissorção de  $\text{N}_2$  gasoso à 77K (-196 °C). Cada amostra foi submetida a um tratamento térmico prévio através da desgaseificação (10  $\mu\text{mHg}$ ) à temperatura de 200 °C por 12 h a fim de não decompor o HPA mas retirar o máximo de água possível. A seguir, quantidades sucessivas de nitrogênio foram introduzidas na amostra e no equilíbrio, para cada pressão, a quantidade adsorvida foi determinada por volumetria. O cálculo da área superficial foi efetuado a partir da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de  $P/P_0$  de 0,01 a 0,20. Pela isoterma de dessorção de  $\text{N}_2$  e pelo método

Barret-Joyner-Halenda (BJH) determinou-se o volume de poro total e o diâmetro de poro.

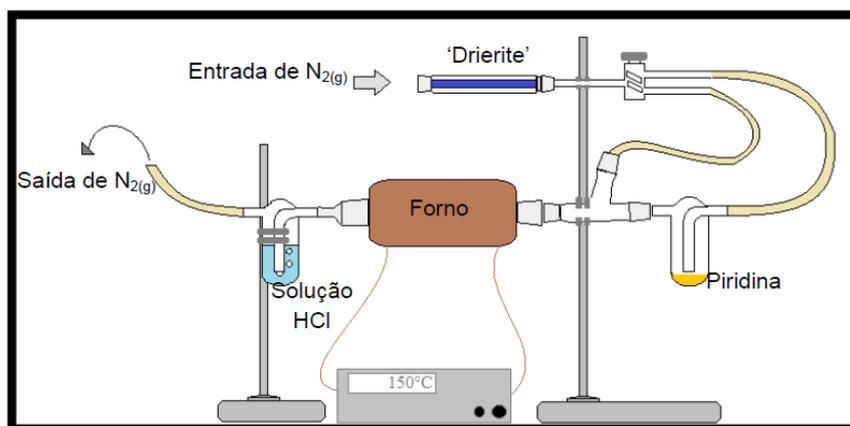
### 2.3.6 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas a partir de um analisador térmico modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram obtidas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , variando-se da temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em gás nitrogênio (99,999%) a  $100\text{ mL min}^{-1}$ , em cadinhos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , empregando-se cerca  $15\text{ mg}$  de amostra.

## 2.4 Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina

A Figura 16 exemplifica o processo de adsorção gasosa de piridina (Py). As amostras foram colocadas em panelinhas de alumínio que depois foram posicionadas dentro do forno tubular. Colocou-se a piridina previamente destilada no reservatório antes de começar o processo. O sistema foi conectado a um cilindro de gás  $\text{N}_2$  com fluxo constante e o gás passou, primeiramente, em um dessecador ("drierite") para retirada de água residual. Em seguida, o forno foi aquecido até  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para retirar a água do material (por 1 h) e a temperatura foi reduzida para  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a fim de iniciar a passagem de piridina gasosa pela amostra (por 1 h 30 m), onde  $\text{N}_2$  gasoso foi utilizado como gás carreador da Py. Afim de remover o excesso de moléculas de piridina adsorvidas fisicamente,  $\text{N}_2$  foi passado pela amostra por 1 h à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>14,19</sup>

As amostras foram então submetidas à análise por FT-IR, para a determinação de sítios de Brønsted e Lewis.



**Figura 16.** Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.<sup>14,19</sup>

Para a quantificação de Py adsorvida utilizando TG/DTG/DTA nos catalisadores suportados foi utilizada a Equação 2 e o cálculo pode ser descrito nas seguintes etapas.<sup>19</sup>

1. Da massa total ( $m_{total}$ ) da amostra com Py, analisada por TG/DTG, foi subtraída a massa perdida pela amostra até 300 °C ( $m_{300}$ ), obtendo-se, assim, a massa anidra da amostra. A faixa de temperatura de 25 a 300 °C foi assinalada como a região onde ocorre à saída de água e de piridina fisicamente adsorvida.

2. A massa perdida de 300 a 1000 °C ( $m_{1000}$ ) foi normalizada para um grama, ou seja, determinou-se quanto em massa foi perdido entre 300 a 1000°C por grama do material dividindo-se a perda de massa de 300 a 1000°C ( $m_{1000}$ ) pela massa anidra. Essa perda de massa pode ser relacionada à desidroxilação do sólido e para as amostras analisadas após adsorção gasosa e corresponde, também, à Py adsorvida quimicamente.

3. Após obter-se a massa  $m_{1000}$  normalizada para a amostra com Py e para a amostra pura, fez-se a subtração desses valores e obtendo-se o valor em massa de Py adsorvida por grama.

4. Ao dividir o valor em massa de Py adsorvida pela massa molar da Py ( $MM_{Py}$ ) e multiplicando-se por 1000, obteve-se o resultado de mmols de Py adsorvida no catalisador.

$$n_{Py}(mmol) = \frac{\overbrace{\left(\frac{m_{1000}}{(m_{total} - m_{300})}\right)}^{Amostra\ com\ Py} - \overbrace{\left(\frac{m_{1000}}{(m_{total} - m_{300})}\right)}^{Amostra\ pura}}{MM_{Py}} \times 1000 \quad \text{Equação 2}$$

## 2.5 Reação de Esterificação para Produção de Acetato de Butila Seguido por Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID)

A reação de esterificação baseia-se em um sistema de reação desenvolvido no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília. Foi realizada em reatores de vidro, com capacidade de 5 mL, mini barras de agitação magnética e tampas de borracha. A Figura 17 ilustra o sistema de reação. As etapas para o procedimento da reação são descritas a seguir.<sup>19,40</sup>

I. O reator vazio foi pesado e, em seguida, adicionou-se uma massa de catalisador (0,1g) sem tratamento térmico.

II. O frasco contendo o catalisador foi levado a um forno mufla e submetido a um tratamento térmico a 300 °C por 1 h. Esse tratamento foi realizado para remover a água adsorvida pelo material.

III. Após a etapa de ativação, a temperatura foi reduzida a 200 °C e o frasco foi levado para uma câmara de atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) onde foi pesado.

IV. A quantidade de catalisador utilizada foi aproximadamente 8% (m/m) da massa do n-butanol. Na câmara de atmosfera inerte, adicionou-se a massa adequada de ácido acético e de n-butanol, respeitando-se a estequiometria da reação de 1:2 – Proporções de aproximadamente 0,0900 gramas de catalisador tratado termicamente, 2,2500g de n-butanol e 0,9114g de ácido acético.

V. Após a adição dos reagentes, uma mini-barra magnética foi inserida no frasco, sendo este vedado com a tampa de borracha.

VI. A reação ocorreu em um intervalo de 1h.

VII. O frasco foi levado para uma centrifuga permanecendo a 3000 rpm por 20 min. Após este procedimento foi possível separar o sólido (catalisador) do líquido (reagentes não consumidos e produtos da reação).

VIII. O catalisador foi separado do sobrenadante utilizando uma seringa Hamilton de 2,5 mL e uma agulha. Alíquotas de 1 mL foram retiradas e utilizadas para a análise qualitativa por cromatografia gasosa (CG-FID).<sup>40</sup>

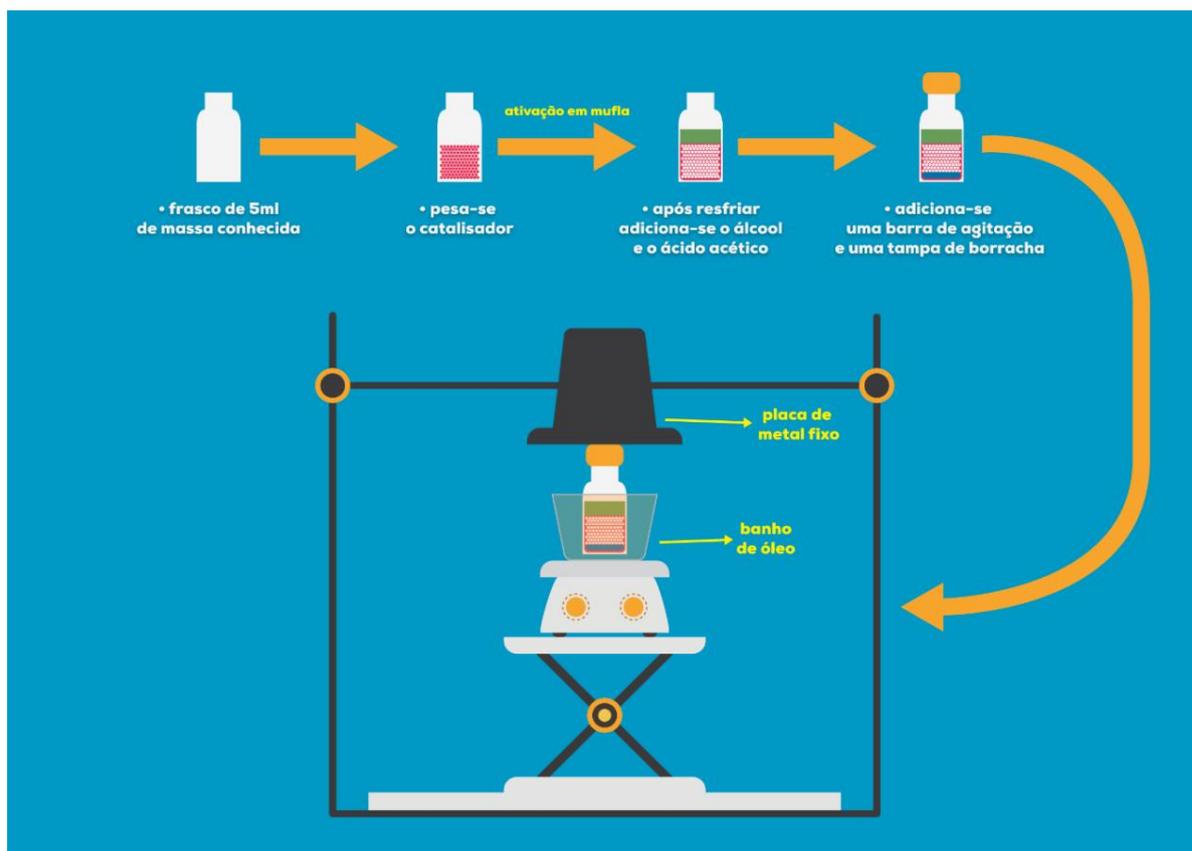
O equipamento utilizado para análise dos produtos e reagentes foi um CG-FiD (GC-17A, Shimadzu) equipado com coluna Elite-Wax, dimensão 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm da PerkinElmer.

A partir dos cromatogramas, os sinais foram integrados para obtenção da área do produto da reação (acetato de butila) e a área do reagente (n-butanol) presentes na mistura. A obtenção do rendimento foi calculada através da Equação 3:

$$\text{Rendimento \%} = \frac{(A_{\text{Acetato de butila}}).100}{(A_{\text{Acetato de butila}} + A_{\text{n-butanol}})}$$

Equação 3

No qual  $A_{\text{Acetato de butila}}$  é a área de integração correspondente do pico de acetato de butila e  $A_{\text{n-butanol}}$  correspondente a área de integração do pico do n-butanol.



**Figura 17.** Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.<sup>19</sup>

### 2.5.1 Teste de Lixiviação

O processo de lixiviação de HSiW e do HPW foi acompanhado através de um Espectrômetro UV-Vis Beckman DU 650. O teste foi feito utilizando-se n-butanol como solvente. 50 mL de n-butanol foram adicionados a 0,02 g de catalisador seco e o material foi mantido sobre agitação magnética por cerca de 1 h (ou mais, de acordo com a estabilização do sistema) e a intervalos regulares de 10 minutos, alíquotas de

1,0 mL eram coletadas utilizando-se uma seringa Hamilton com filtro (0,45  $\mu\text{m}$  a 13 mm de diâmetro). As concentrações de HPW e HSiW, corrigidas em função do volume, foram obtidas através de medidas de absorvância com cubeta de quartzo de 1 cm (0,5 mL) em comprimento de onda de 263 nm (máximo de absorção da banda para ambos os heteropoliácidos).<sup>40</sup> O máximo foi previamente obtido usando uma curva analítica para cada HPA em butanol (entre  $2 \times 10^{-6}$  a  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) através das equações 4 e 5.<sup>40</sup>

$$\text{Absorbância} = 43288.[\text{HPW}] + 0,0141; R^2 = 0,9998 \quad (\text{Equação 4})$$

$$\text{Absorbância} = 37239.[\text{HSiW}] + 0,0286; R^2 = 0,9978 \quad (\text{Equação 5})$$

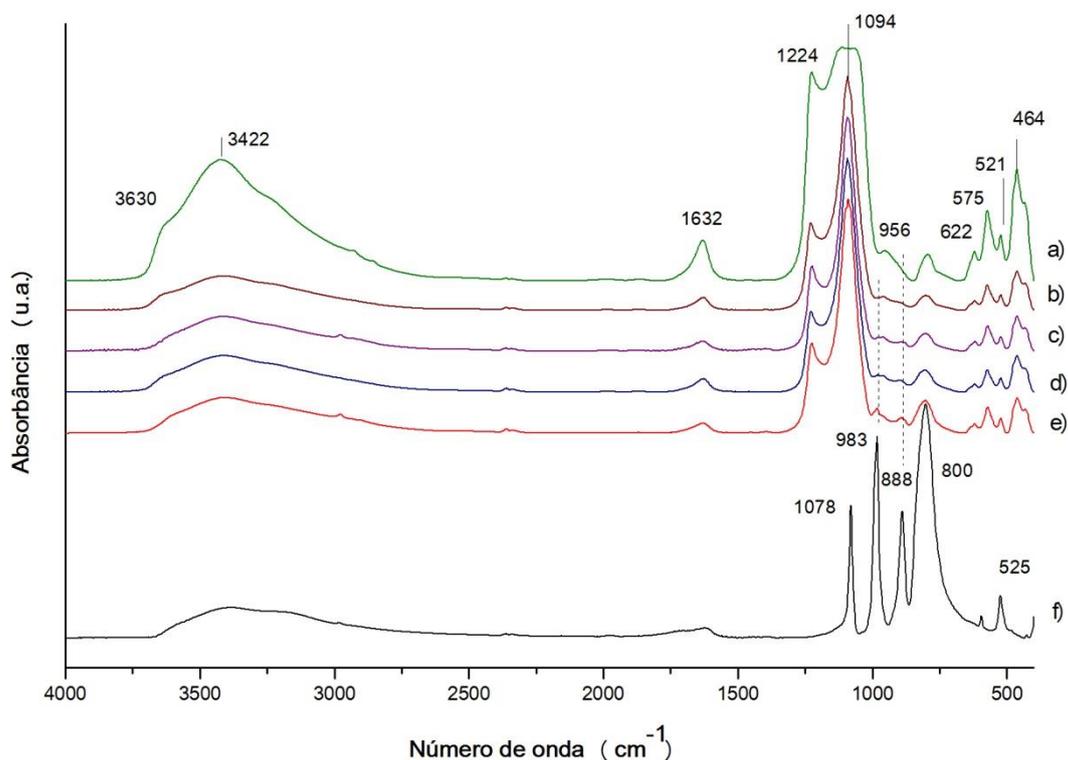
# Resultados e Discussão

### 3. RESULTADOS & DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização Estrutural dos Catalisadores

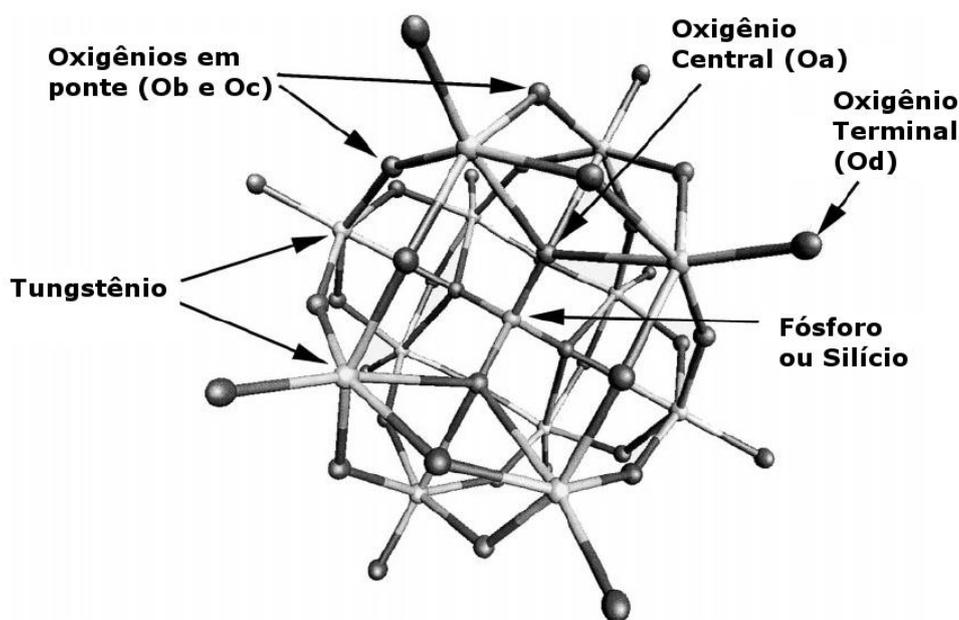
##### 3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 18 apresenta os espectros na região do Infravermelho da zeólita BEA pura, do HPW puro e das amostras impregnadas com HPW.



**Figura 18.** Espectro de FT-IR das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHPW16, c) BHPW23, d) BHPW29, e) BHPW33 e f) HPW puro.

O ânion de Keggin, Figura 19, apresenta quatro bandas intensas características, entre 1100 e 500 cm<sup>-1</sup> no FT-IR, que estão relacionadas aos tipos de ligações de oxigênio existentes no ânion, Figura 18f, com bandas em 1078 cm<sup>-1</sup> referente a  $\nu_{as}$  (P-O<sub>a</sub>); 983 cm<sup>-1</sup> referente a  $\nu_{as}$  (W=O<sub>d</sub>); 888 cm<sup>-1</sup> referente a  $\nu_{as}$  (W-O<sub>b</sub>-W) e 800 cm<sup>-1</sup> referente a  $\nu_{as}$  (W-O<sub>c</sub>-W). Em adição, a banda de absorção em 525 cm<sup>-1</sup> está relacionada com as deformações angulares O-P-O do ânion.<sup>26,35</sup>

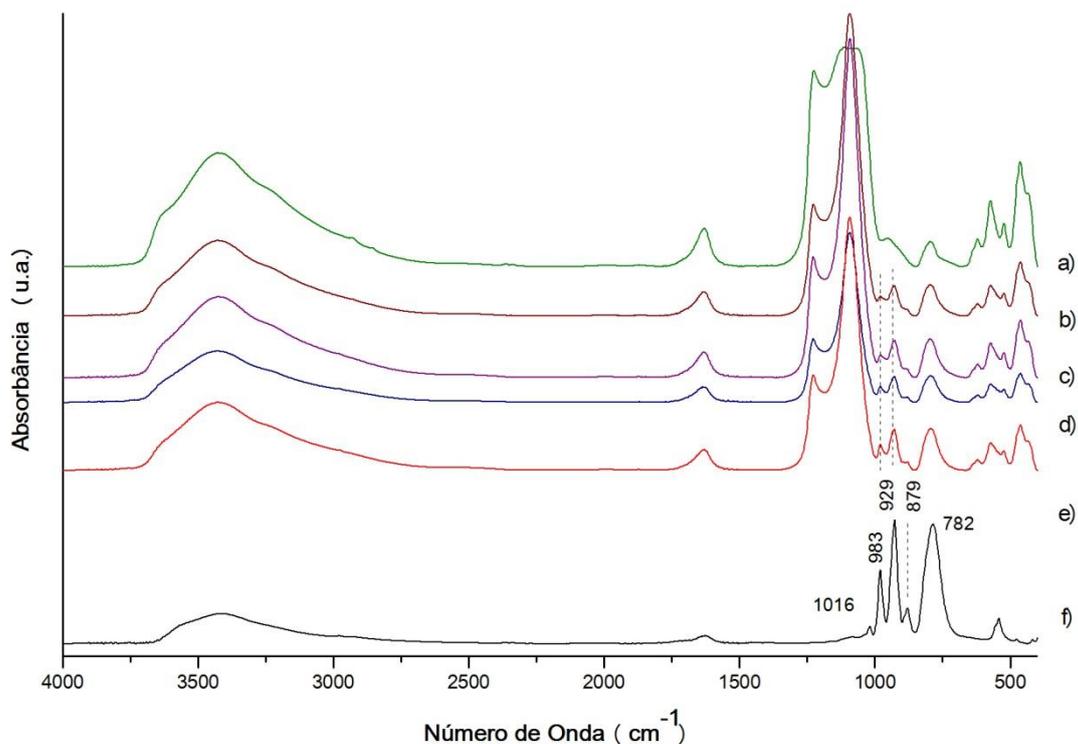


**Figura 19.** Ânion de Keggin em sua estrutura primária e identificando os diferentes tipos de Oxigênios.<sup>52</sup>

O espectro da BEA pura, (Figura 18a), apresenta bandas em  $3422$  e  $1632\text{ cm}^{-1}$  relativas à água adsorvida, observada também nos demais espectros. Um ombro em  $3630\text{ cm}^{-1}$  está associado a grupos hidroxila ácidos em pontes Si-(OH)-Al (sítios ácidos de Brønsted). As vibrações nas regiões de  $420-460\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular T-O-T e em  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde à tensão simétrica interna T-O-T. Duas bandas em  $575$  e  $525\text{ cm}^{-1}$  são características para BEA e indicativas da presença de anéis de tetraedros de cinco membros. As duas bandas em  $1224$  e  $1094\text{ cm}^{-1}$  são relativas à tensão assimétrica T-O-T externa e interna, respectivamente, sendo associadas a comprimentos de ligação uniformes em uma rede densa e condensada. A banda relacionada com a vibração das ligações internas é insensível a modificações estruturais, porém a banda em  $1224\text{ cm}^{-1}$ , relativa às ligações externas, é sensível a mudanças estruturais e a diminuição de intensidade após impregnação evidencia a interação da zeólita com o heteropoliácido.<sup>14, 50-53</sup>

Em relação ao ácido HSiW (Figura 20), as bandas relacionadas à estrutura de Keggin estão deslocadas em relação à Figura 18, devido à diferença do heteroátomo, pois Si-O e P-O possuem diferentes comprimentos de ligação:  $1,53$  e  $1,64\text{ Å}$ , respectivamente, para simetrias tetraédricas. Na Figura 20f, observaram-se bandas de absorção características do HSiW:  $1016\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s$  (W-O<sub>d</sub>);  $983\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}$  (W-O<sub>d</sub>);  $929\text{ cm}^{-1}$

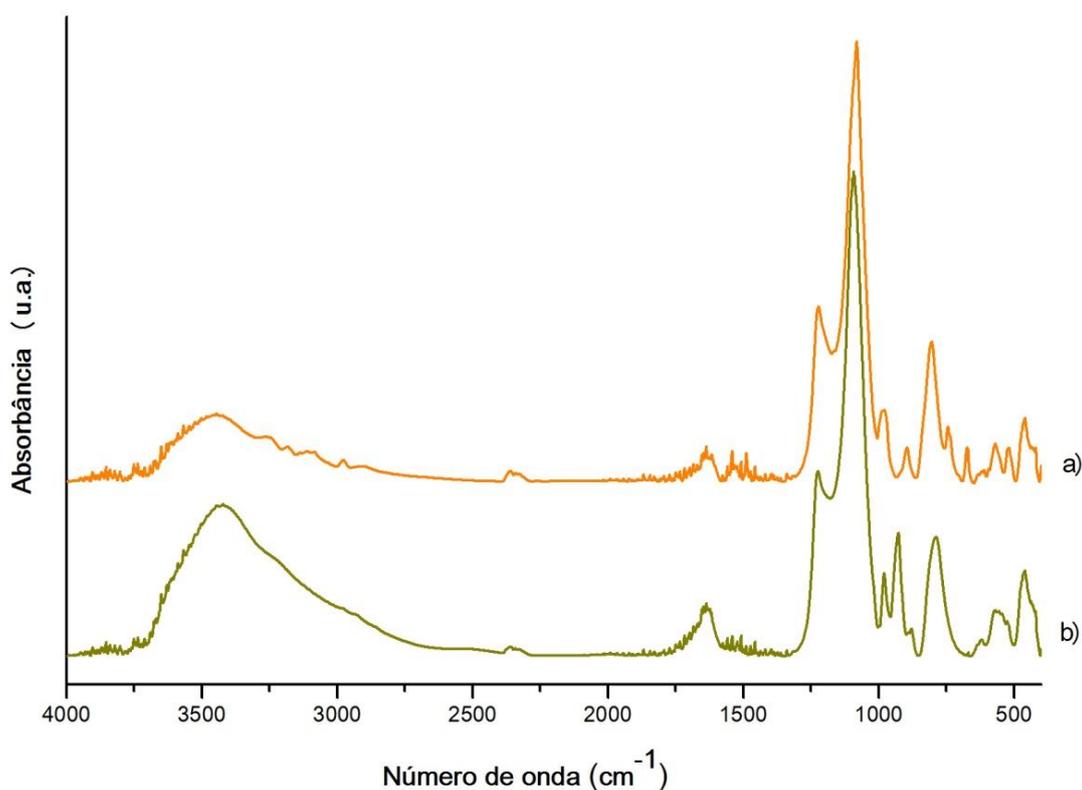
<sup>1</sup>,  $\nu_{as}$  (Si-O<sub>a</sub>); 879 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}$  (W-O<sub>b</sub>-W); e 782 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}$  (W-O<sub>c</sub>-W). A banda de absorção em 540 cm<sup>-1</sup> está relacionada com as deformações angulares Si-O do ânion.<sup>35,46,54</sup>



**Figura 20.** Espectro de FT-IR das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHSiW16, c) BHSiW23, d) BHSiW29, e) BHSiW33 e f) HSiW puro.

Em ambos os espectros de FT-IR, pode-se observar que as amostras impregnadas apresentaram bandas sobrepostas do HPA e da BEA. No entanto, as bandas de baixa intensidade em torno de 978 e 980 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos W=O<sub>d</sub> e W-O<sub>b</sub>-W, respectivamente, associadas ao HPW puderam ser identificadas nas amostras impregnadas. Nas amostras com HSiW, as bandas em 978, 930 e 874 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas aos estiramentos W-O<sub>d</sub>, Si-O e W-O<sub>b</sub>-W, respectivamente. Tais bandas indicam que a estrutura de Keggin foi mantida após a impregnação e tornaram-se mais perceptíveis com o aumento de proporção do heteropoliácido, porém não puderam ser usadas para uma análise quantitativa devido fatores não controláveis, como por exemplo, a espessura das pastilhas em análise. As mesmas observações puderam ser verificadas para a impregnação do HSiW (Figura 20), com maior significância dos picos 929 cm<sup>-1</sup> e 879 cm<sup>-1</sup>.

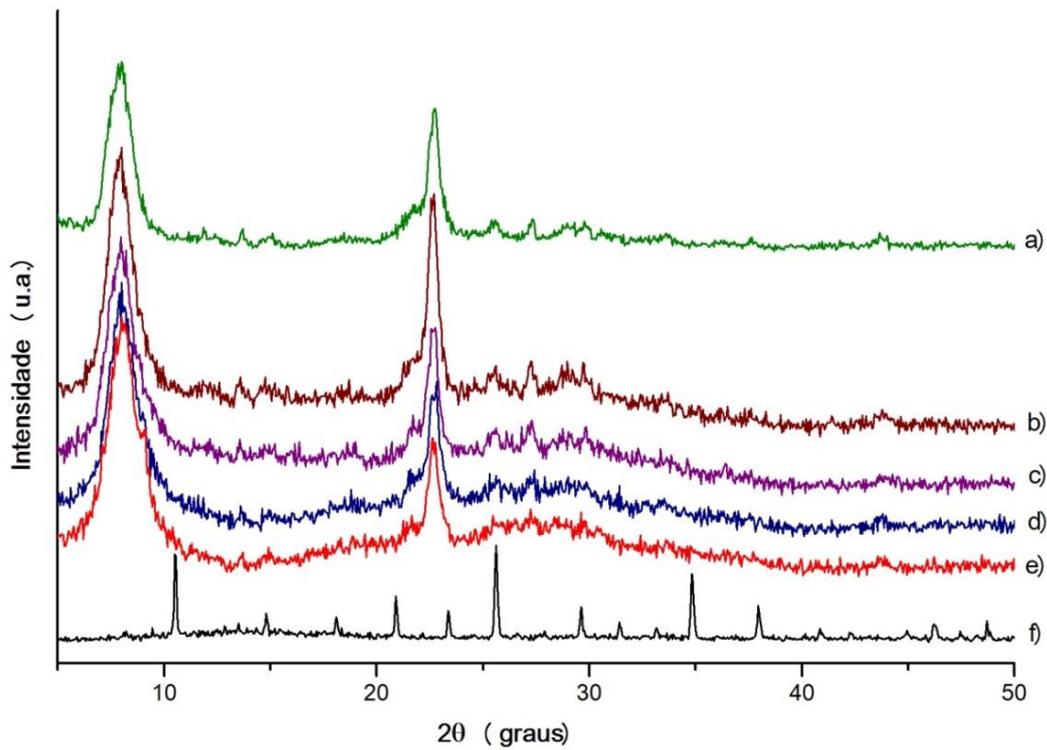
A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras de mistura mecânica com proporção de 50% da zeólita BEA e heteropoliácidos. Observa-se que os picos relativos ao HPW e HSiW estão mais intensos quando comparado às demais amostras. .



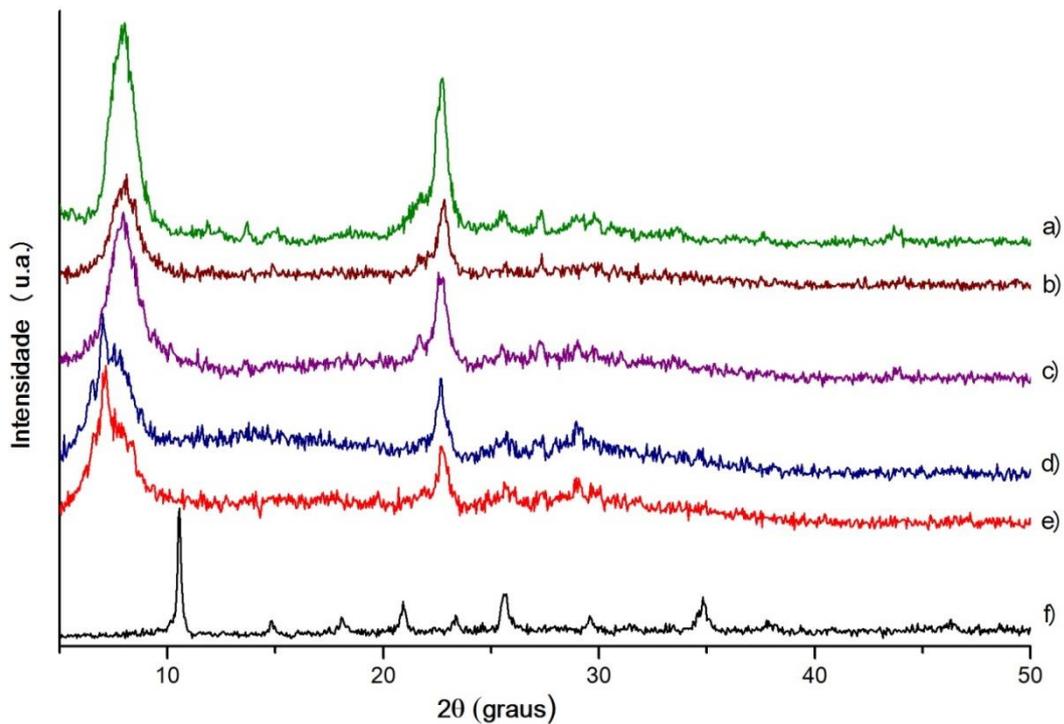
**Figura 21.** Espectro de FT-IR das amostras de mistura mecânica 50% de zeólita BEA e HPA: a) MMBHPW50, e b) MMBHSiW50

### 3.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 22 e 23 apresentam os difratogramas da BEA pura, do heteropoliácido puro e das amostras impregnadas com HPW e HSiW, respectivamente. O HPA hexa-hidratado apresenta estrutura cúbica, com planos de reflexão em 100, 110, 200, 040 e 400. Observa-se o padrão de DRX característico da estrutura de Keggin centrado em  $2\theta = 10,5$  (plano 100);  $25,5$  (plano 110) e  $35^\circ$ . (plano 130). A análise de DRX mostra a sobreposição dos picos (reflexões) da zeólita BEA e dos HPA.<sup>46,55,56</sup>



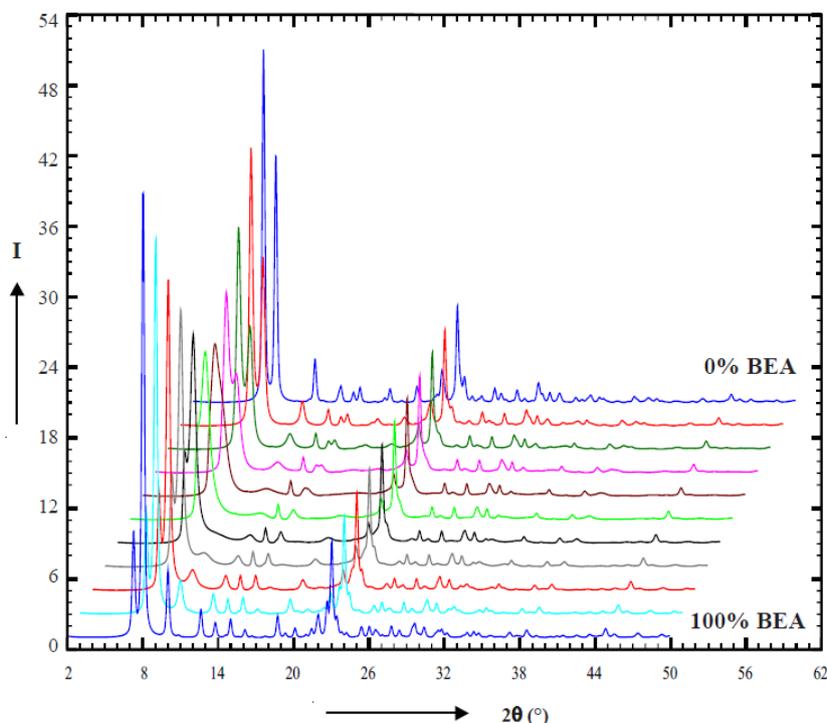
**Figura 22.** DRX das amostras de: a) BEA pura e calcinada, b) BHPW16, c) BHPW23, d) BHPW29, e) BHPW33 e f) HPW puro.



**Figura 23.** DRX das amostras de a) BEA pura e calcinada, b) BHSiW16, c) BHSiW23, d) BHSiW29, e) BHSiW33 e f) HSiW puro.

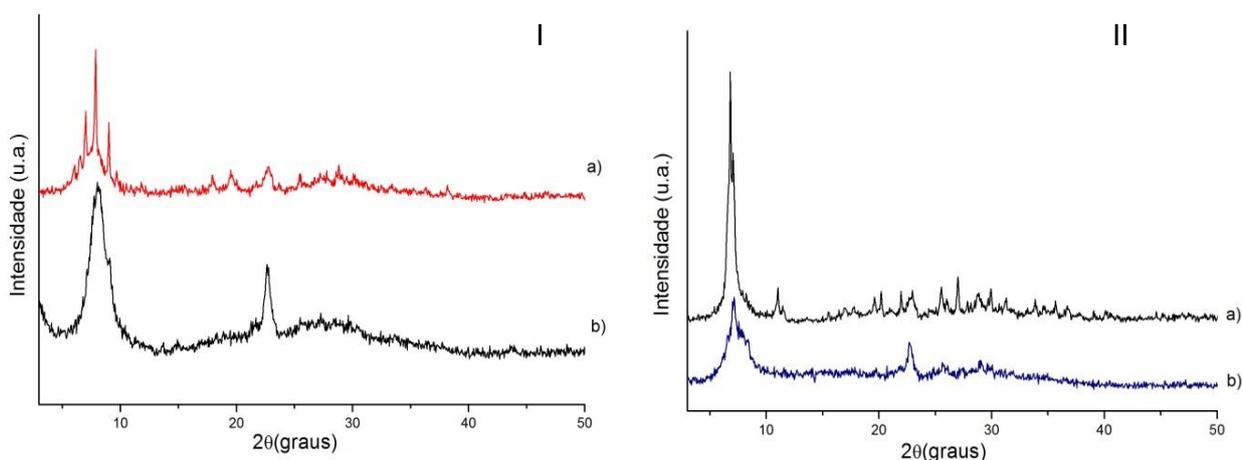
Para os sistemas com maiores teores de HSiW (Figura 23d e 23e) foi possível observar um desdobramento mais pronunciado do pico em torno de  $2\theta = 5^\circ$ , referente ao plano [110] da zeólita BEA, com deslocamento para ângulos menores. Tal comportamento pode ser endereçado como um maior espaçamento entre os planos cristalinos, resultante da hidratação do próton do heteropoliácido, que modifica a estrutura secundária do HPA, alterando assim os parâmetros de rede do cristal.<sup>35,57,58</sup> Outra possibilidade, mais provável, seria devido à destruição de parte da estrutura da zeólita BEA após a impregnação em meio ácido, evidenciada pela fase amorfa entre  $2\theta = 25-35^\circ$ .

As duas reflexões características da BEA estão posicionadas em  $2\theta = 7,95^\circ$  e  $22,76^\circ$ . Considerando-se que a zeólita utilizada no presente trabalho apresenta uma mistura de polimorfos (A e B) procedeu-se uma análise comparativa do posicionamento e da intensidade destes picos com uma simulação do empilhamento desordenado do polimorfo B em etapas de 10% de intercrescimento (Figura 24). O difratograma de 0% da Figura 24 corresponde ao padrão de 100% do polimorfo B.<sup>14,22</sup> Dessa forma, foi possível identificar uma mistura de polimorfos em torno de 50% para a zeólita estudada.<sup>24</sup>



**Figura 24.** Simulação de difratogramas do polimorfo B da zeólita BEA em etapas de 10% de inserção do polimorfo A.<sup>19</sup>

Uma comparação dos difratogramas das amostras impregnadas com as amostras preparadas por uma simples mistura mecânica foi útil para identificar a boa dispersão dos HPA após impregnação. A Figura 25 indica a preservação dos picos do HPA na mistura mecânica e o desaparecimento dos mesmos nas amostras impregnadas.



**Figura 25. I:** DRX das amostras de a) MMBHPW50 e b) BHPW33.**II:** DRX das amostras de a) MMBHSiW50 e b) BHSiW33.

A Tabela 3 apresenta os resultados de cristalinidade dos catalisadores suportados em comparação com a zeólita BEA pura e calcinada, assumindo-se possuir cristalinidade de 100%. A análise da área do pico em  $2\theta = 22,7$  indicou a diminuição de cristalinidade em todas as amostras, com exceção de BHPW16. Essa amostra apresenta maior cristalinidade do que a zeólita BEA pura e calcinada provavelmente devido à retirada de modeladores residuais e espécies de Al fora da rede. A diminuição de cristalinidade foi mais pronunciada nas amostras com HSiW, provavelmente devido à formação de *clusters* maiores que estariam obstruindo os microporos da zeólita. Sem a presença de solvente no método da mistura mecânica, verificou-se a obstrução dos poros e uma grande diminuição na cristalinidade. Por outro lado, as amostras impregnadas com HPW apresentaram maior cristalinidade em relação às amostras de HSiW.

**Tabela 3.** Cristalinidade comparada das amostras com a zeólita BEA pura e calcinada considerando-se o pico  $2\theta = 22,7$ .

Cristalinidade Comparada (%)	
Amostra	Integral Pico $\approx 22,7$
<b>BHPW16</b>	110
<b>BHPW23</b>	91
<b>BHPW29</b>	91
<b>BHPW33</b>	79
<b>MMBHPW50</b>	26
<b>BHSiW16</b>	39
<b>BHSiW23</b>	47
<b>BHSiW29</b>	44
<b>BHSiW33</b>	41
<b>MMBHSiW50</b>	25

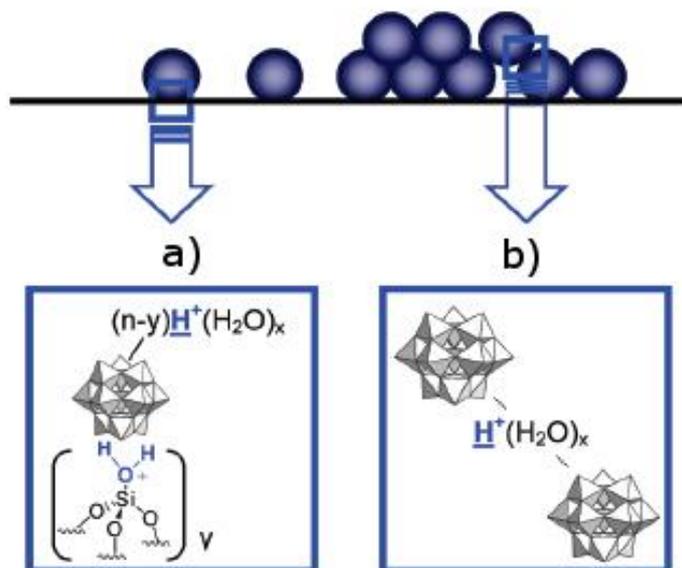
### 3.1.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDX)

A Tabela 4 apresenta os resultados de FRX-EDX. Como esperado, não se encontra a presença de HPA na zeólita BEA pura. Observa-se que a porcentagem de heteropoliácido por suporte real acima da calculada em massa, com exceção das amostras com proporção 16%. Tais variações podem ser atribuídas aos diversos graus de hidratação do material de partida, o que causou a incerteza na massa molar teórica dos sólidos ponderados.

**Tabela 4.** Proporção real de heteropoliácido em zeólita BEA obtidas a partir de FRX-EDX.

Catalisador	Porcentagem
<b>BEA</b>	0
<b>BHPW16</b>	12,6
<b>BHPW23</b>	27,2
<b>BHPW29</b>	39,2
<b>BHPW33</b>	43,2
<b>MMBHPW50</b>	6,6
<b>BHSiW16</b>	10,9
<b>BHSiW23</b>	26,5
<b>BHSiW29</b>	41,7
<b>BHSiW33</b>	48,3
<b>MMBHSiW50</b>	22,5

Comparando-se as amostras obtidas por impregnação com aquelas com mistura mecânica, observou-se uma queda em porcentagem para as amostras MMBHPW e MMBHSiW. Tal comportamento pode ser explicado em função do grau de hidratação das amostras iniciais. Evidências no estudo de HPA impregnada em sílica indicam a existência de duas fases altamente dispersa e agregada sob a superfície da sílica,<sup>38,59</sup> Figura 26. As proporções relativas destas duas fases são difíceis de reproduzir devido à falta de estratégias para preparar cuidadosamente espécies superficiais bem definidas, sendo alvo de várias pesquisas. A escolha do HPA, do solvente de impregnação, e os procedimentos de evaporação também são elementos críticos.<sup>59</sup>

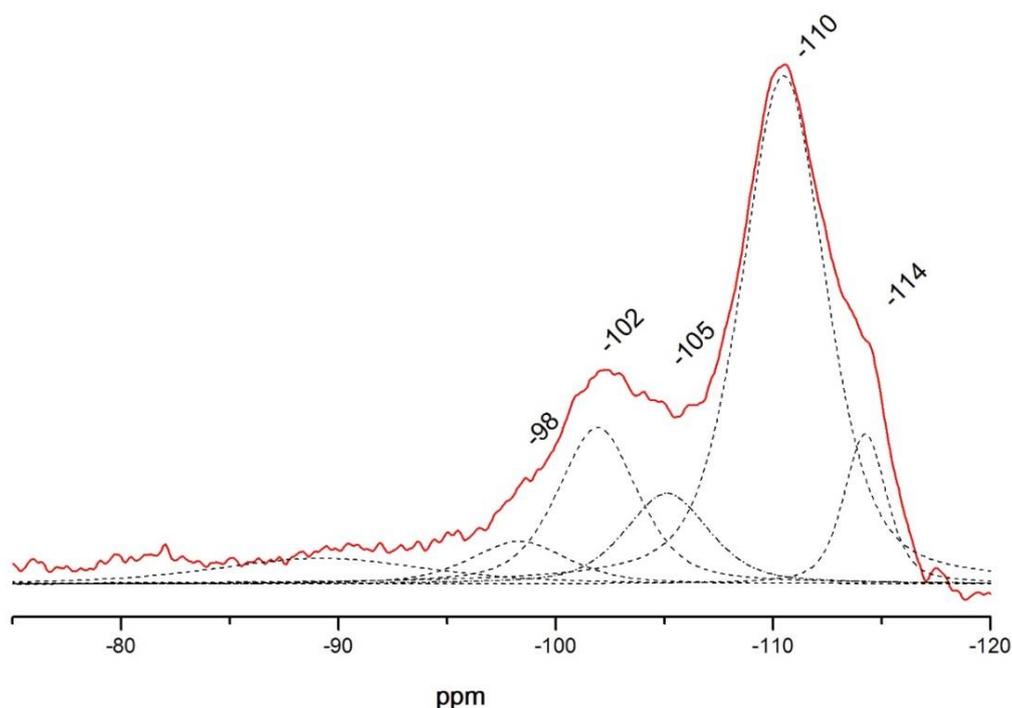


**Figura 26.** Esquema para HPA suportado em sílica em que o HPA encontra disperso na amostra (a) e seguido da formação de uma massa cristalina (cluster) de HPA (b).<sup>59</sup>

### 3.1.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS)

Os espectros de MAS-RMN de <sup>29</sup>Si das amostras BHPW33 e BHSiW33 são apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente, com a deconvolução, utilizando-se uma simulação de distribuição Gaussiana. Os demais espectros de <sup>29</sup>Si encontram-

se no Anexo I. Observa-se que os sinais Si(nAl) encontram sobrepostos por contribuições de grupos silanóis defeituosos.<sup>14</sup>

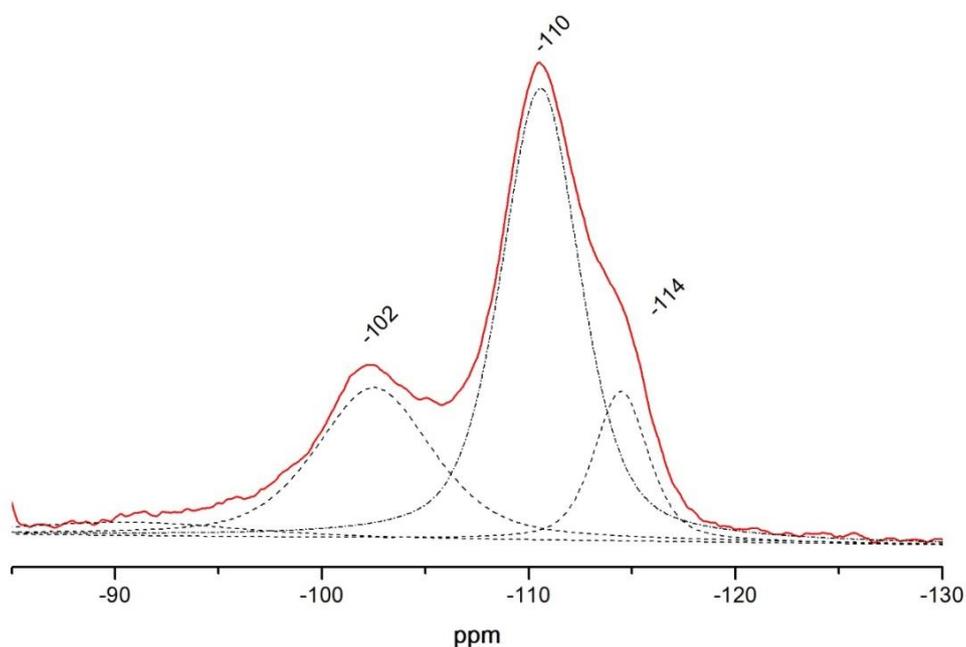


**Figura 27.** Espectro de MAS-RMN de <sup>29</sup>Si da amostra BHPW33 e deconvolução (pontilhados).

Os sinais centrados em -114 e -110 ppm referem-se a Si(0Al, 4Si) de dois sítios cristalográficos diferentes, Si(0Al)<sub>A</sub> e Si(0Al)<sub>B</sub>, respectivamente.<sup>14,60</sup> Mostra-se aqui uma predominância de átomos de silício tetraedricamente coordenado com outros átomos de silício. A zeólita BEA apresenta nove sítios cristalográficos diferentes<sup>19</sup>, podendo provocar distintos deslocamentos químicos para o mesmo ambiente Si(nAl). Um ombro entre os sinais -114 e -110 ppm na amostra BHPW50 sugere um terceiro pico, dos nove sítios citados, associado ao ambiente Si(0Al).<sup>59,61</sup>

Os sinais em -105 e -102 ppm referem-se a Si(1Al, 3Si) em dois ambientes diferentes. Já o sinal centrado em -98 ppm refere-se ao ambiente Si(2Al, 2Si), enquanto o sinal em -90 ppm está relacionado ao ambiente Si(3Al, 1Si), que apresenta-se quase imperceptível na amostra BHSiW33.<sup>59,61</sup>

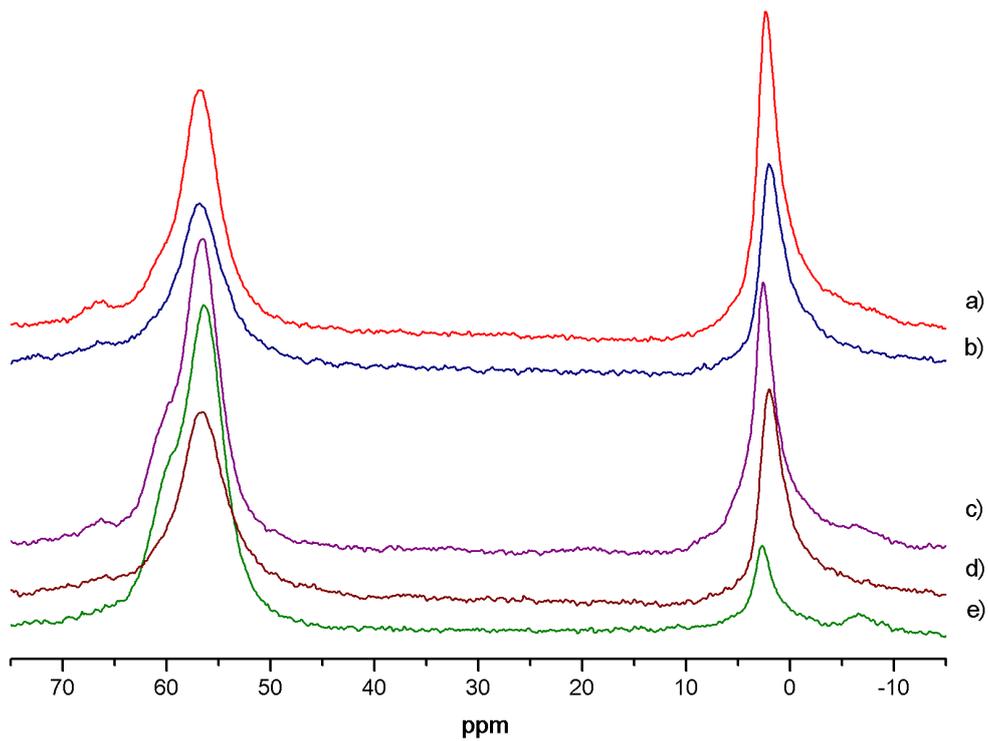
Não se observa a presença do sinal relativo ao heteropoliácido HSiW na amostra BHSiW33, em torno de -83,5 ppm, provavelmente devido às poucas aquisições no RMN de <sup>29</sup>Si e devido ao seu sinal não muito intenso.<sup>62</sup>



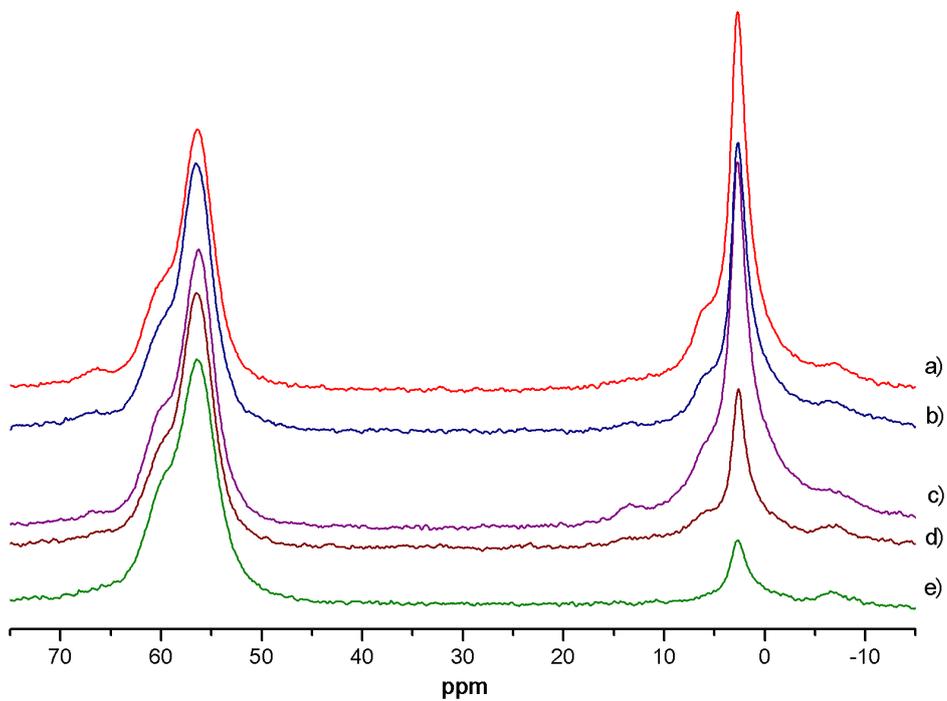
**Figura 28.** Espectro de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra BHSiW33 e deconvolução (pontilhados).

Os espectros de MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  (Figuras 29 e 30) indicam um sinal em torno 55 ppm referente a sítios de Al tetraédricos da rede zeolítica e um sinal em torno de 0 ppm devido a Al octaédrico  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  que pode ser endereçado como espécies de Al fora da rede.

A Tabela 5 indica a proporção de Al tetraédrico em relação à quantidade total de Al presente em cada amostra. Observa-se uma redução da quantidade de Al tetraédricos de forma não linear (de 79 para cerca de 40-50% para a impregnação com HPW e para cerca de 40-60% para HSiW) após a impregnação das amostras com o HPA, provavelmente devido à desaluminização da BEA durante a impregnação e posterior evaporação do solvente. O percentual de Al tetraédrico (sítios de Brønsted) que saiu da rede da BEA pode ter gerado sítios de Lewis.<sup>26,60</sup>



**Figura 29.** Espectros MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostra de: a) BHPW16, b) BHPW23, c) BHPW29, d) BHPW33, e) BEA calcinada.

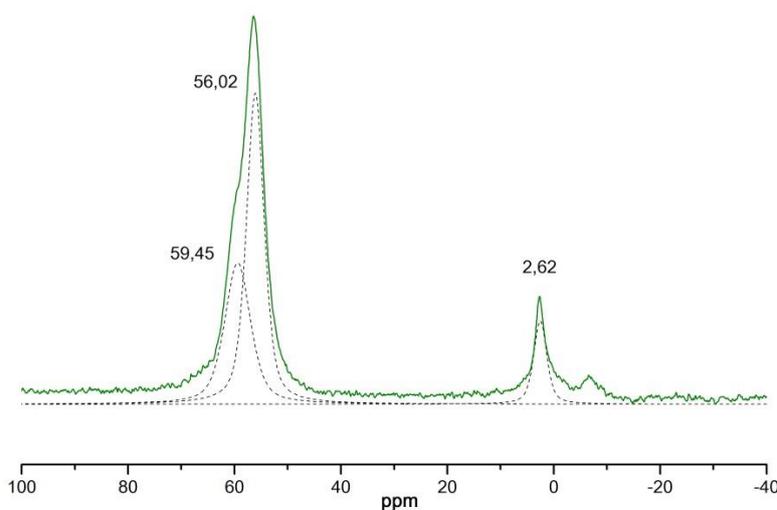


**Figura 30.** Espectros MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras de: a) BHSiW16 b) BHSiW23, c) BHSiW29, d) BHSiW33 e) BEA calcinada.

**Tabela 5.** Proporção de Al tetraédrico e octaédrico em relação ao Al total nas amostras de BEA impregnadas com HPA.

Catalisador	Proporção de Al tetraédrico (%)	Proporção de Al octaédrico (%)
<b>BHPW16</b>	46	54
<b>BHPW23</b>	53	47
<b>BHPW29</b>	44	56
<b>BHPW33</b>	43	57
<b>BHSiW16</b>	62	38
<b>BHSiW23</b>	43	57
<b>BHSiW29</b>	48	52
<b>BHSiW33</b>	40	60
<b>BEA</b>	79	21

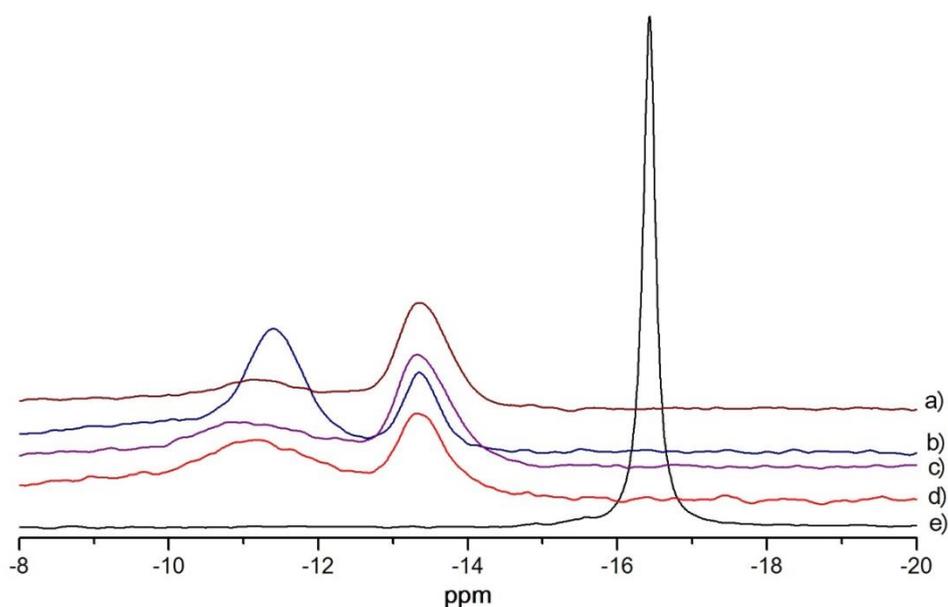
A Figura 31 apresenta o espectro MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  com deconvolução da zeólita pura e calcinada, BEA. Observa-se em praticamente todas as amostras um ombro no sinal próximo da linha em 55 ppm em cerca 60 ppm. A deconvolução apresenta dois sinais, em 56 e 59 ppm, relativas ao alumínio tetraédrico em dois ambientes cristalográficos na estrutura, A e B, respectivamente. O sítio A estaria localizado no anel de 4 membros da estrutura (S4R) e o sítio B estaria localizado no anel de seis membros (S6R).<sup>61</sup>



**Figura 31.** Espectro de MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  da zeólita BEA calcinada e deconvolução (pontilhada).

O espectro de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  das amostras impregnadas com HPW são apresentadas na Figura 31 juntamente com o espectro do HPW puro. O espectro revela que houve interação do HPA com o suporte e que houve redução das águas de hidratação. Amostras de HPW hexa-hidratadas apresentam  $\delta = -15,2$  ppm, aproximadamente, enquanto amostras anidras apresentam  $\delta = -11,1$  ppm. Nas amostras impregnadas observou-se dois sinais em torno de -11 e -13 ppm, ou seja, menores índices de desidratação, provavelmente causados pela calcinação dos catalisadores.<sup>35,46,54</sup>

O espectro da Figura 32 evidenciou que não houve formação de espécies lacunárias ( $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ), pois não se observou o sinal característico em -10,4 ppm. Isso indica que ocorreu uma interação entre a estrutura de Keggin e o suporte de forma a manter o sinal do HPA hidratado e um sinal adicional. De acordo com a literatura<sup>63,64</sup> relacionada ao HPW impregnado em sílica, concluiu-se que houve a formação de espécies como  $[(\equiv\text{SiOH}_2)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $[(\equiv(\text{SiOH}_2)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40})]$  ou  $[(\equiv\text{Si})_x^+\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^- + \text{H}_2\text{O}]$ , que são formadas na superfície da sílica e permanecem estáveis até 300 °C. Dados similares para a zeólita BEA evidenciam que houve reação dos prótons altamente ácidos com os grupos silanóis protonados, levando a saída de água e formação de ligações Si-O-W.<sup>63,65</sup>



**Figura 32.** Espectros de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  das amostras de: a) BHPW16, b) BHPW23, c) 29%, d) BHPW33, e e) HPW puro.

### 3.1.5 Análise Textural

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para área total (soma das áreas de mesoporo, microporo e externa), áreas de micro e mesoporos, área externa e volume de poro para os catalisadores estudados. Observa-se um aumento da área total da zeólita BEA calcinada ( $847 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) em relação à amostra amoniaca ( $680 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

A Tabela 7, por sua vez, apresenta o valor teórico dos parâmetros textuais quando considerado na diminuição da proporção da zeólita. Comparando-se os dados das duas tabelas, observa-se a diminuição da área total de todas as amostras, quando comparado com a zeólita pura, com exceção das amostras com proporção de 50% onde se verifica um aumento da mesma.

**Tabela 6.** Resultados de análise textural: área total, áreas de micro e mesoporos, área externa e volume de poro para amostras do sistema HPW-BEA e HSiW-BEA.

Amostra	Área total <sup>c</sup> ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Área de mesoporo <sup>a</sup> ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	%(mesoporo)	Área de microporo <sup>b</sup> ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	%(microporo)	Área externa ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	%(área externa)	$V_{\text{poro}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
HBEA	847	262	30,9	399	47,1	186	21,9	0,17
BHPW16	683	181	26,4	390	57,1	112	16,4	0,17
BHPW23	597	146	24,5	373	62,5	78	13,0	0,16
BHPW29	561	141	25,2	333	59,3	87	15,5	0,14
BHPW33	522	130	24,9	312	59,7	81	15,4	0,13
MMBHP W50	432	132	30,5	210	48,5	90	20,9	0,09
BHSiW16	605	163	27,0	333	55,0	109	18,1	0,14
BHSiW23	532	131	24,6	320	60,2	81	15,2	0,14
BHSiW29	506	113	22,2	326	64,4	68	13,4	0,14
BHSiW33	468	102	21,8	307	65,6	59	12,6	0,13
MMBHSi W50	394	104	26,3	222	56,4	68	17,3	0,09

<sup>a</sup>Área de mesoporos obtida pelo método BJH

<sup>b</sup>Área de microporo e área externa obtidas pelo método BET

<sup>c</sup>Área total pela soma da área de mesoporos microporos e área externa.

A amostra BHPW16 apresentou as mais altas áreas de mesoporo e microporo (181 e 390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente) após impregnação do HPW. Comportamento similar foi observado para amostras impregnadas com HSiW, onde a amostra BHSiW16 apresentou mais altas áreas de mesoporo e microporo (163 e 333 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente).

**Tabela 7.** Parâmetros texturais considerando-se a normalização da quantidade de zeólita BEA pura.

Amostra	Área total (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área de mesoporo (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área de microporo (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área externa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
BHPW16 (84% BEA)	711	220	335	156	0,14
BHPW23 (77% BEA)	652	202	307	143	0,13
BHPW29 (71% BEA)	601	186	283	132	0,12
BHPW33 (67% BEA)	567	175	267	124	0,11
MMBHPW50 (50% BEA)	423	131	199	93	0,09

Comparando-se as Tabelas 6 e 7, observa-se uma diminuição da área externa em todas as amostras, evidenciando interação química entre o catalisador e o heteropoliácido, e um aumento do volume de poro em comparação com a proporção de zeólita pura.<sup>65</sup> Observou-se que, em geral, os catalisadores obtidos por impregnação apresentaram maior área total, de mesoporos, de microporos e de volume do poro em comparação àqueles obtidos por mistura mecânica. Porém, observa-se que as amostras MMBHPW50 e MMBHSiW50 apresentam menor redução de área externa em comparação com as amostras obtidas por impregnação. Isso reafirma que existiu uma interação entre o heteropoliácido e a superfície da zeólita.

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras encontram-se no Anexo II e apresentam comportamento típico de zeólita BEA com cristais da zeólita bastante pequenos. A presença da histerese, evidenciando existência de mesoporos interarticulares. Trata-se de uma mistura de isotermas do tipo I e IV apresentando três estágios: adsorção de monocamada de nitrogênio nas paredes dos microporos (P/P<sub>o</sub>=0-0,4); uma região intermediária caracterizada por um íngreme incremento de adsorção devido à condensação capilar de N<sub>2</sub> nos mesoporos, com histerese (P/P<sub>o</sub> = 0,4-0,8), sendo que o início da inflexão da curva relaciona-se ao diâmetro dos

mesoporos e quanto maior a inflexão maior será a uniformidade na distribuição do diâmetro de poro; e, por fim, a adsorção de multicamadas sobre a superfície exterior das partículas, visto que os mesoporos já foram preenchidos.<sup>65-68</sup>

### 3.2 Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina

#### 3.2.1. Caracterização Quantitativa de Sítios por Termogravimetria (TG)

Os resultados de termogravimetria e a derivada da variação da massa com a temperatura permitiriam determinar a quantidade de sítios através de experimentos de adsorção gasosa de piridina e posterior dessorção da base. A Tabela 8 apresenta os valores de mmols de piridina por grama de cada catalisador bem como o valor teórico para a proporção de zeólita referida e os gráficos produzidos na análise termogravimétrica encontram-se no Anexo III.

**Tabela 8.** Quantidade de piridina (py) adsorvida em mmol por grama de catalisador obtida por TG.

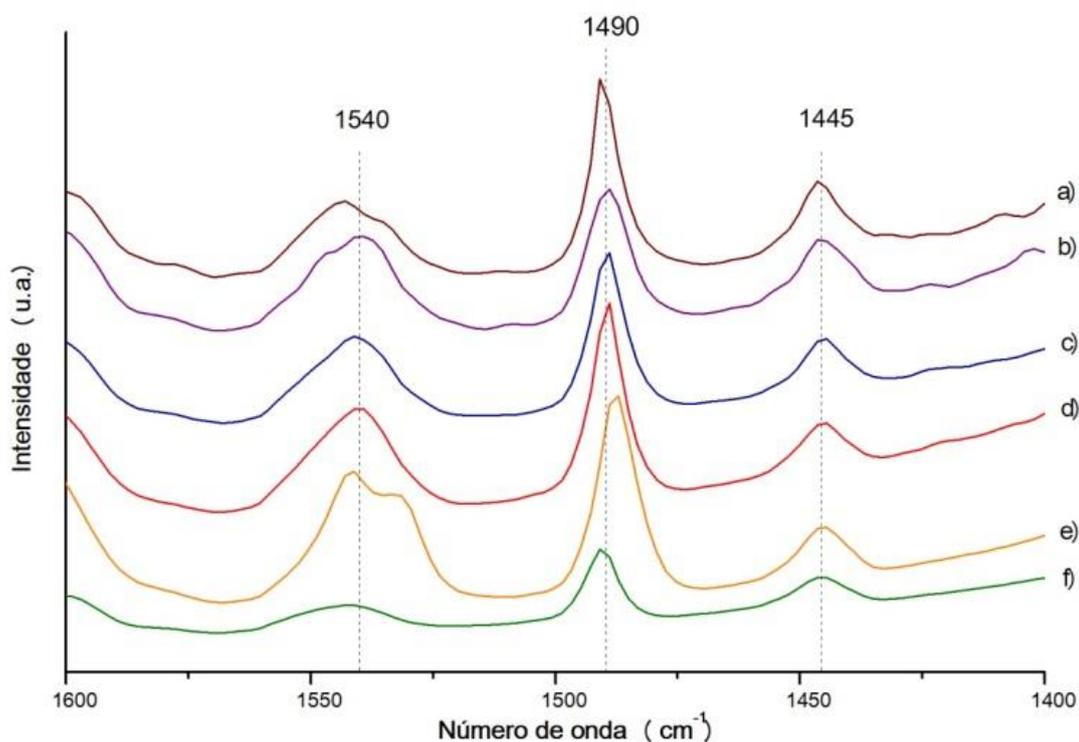
Amostras	mmol de Py	mmol de Py normalizado em relação a porcentagem de BEA
BEA + Py	0,78	-
HPW + Py	0,89	-
BHPW16 + Py	0,59	0,65
BHPW23 + Py	0,65	0,60
BHPW29 + Py	0,63	0,55
BHPW33 + Py	0,75	0,52
MMBHPW50 + Py	0,87	0,39
HSiW + Py	1,13	-
BHSiW16 + Py	0,66	0,65
BHSiW23 + Py	0,67	0,60
BHSiW29 + Py	0,70	0,55
BHSiW33 + Py	0,68	0,52
MMBHSiW50 + Py	0,80	0,39

Os valores da Tabela 8 indicam que as amostras impregnadas com HPW apresentaram quantidades de sítios ácidos menores em comparação com os

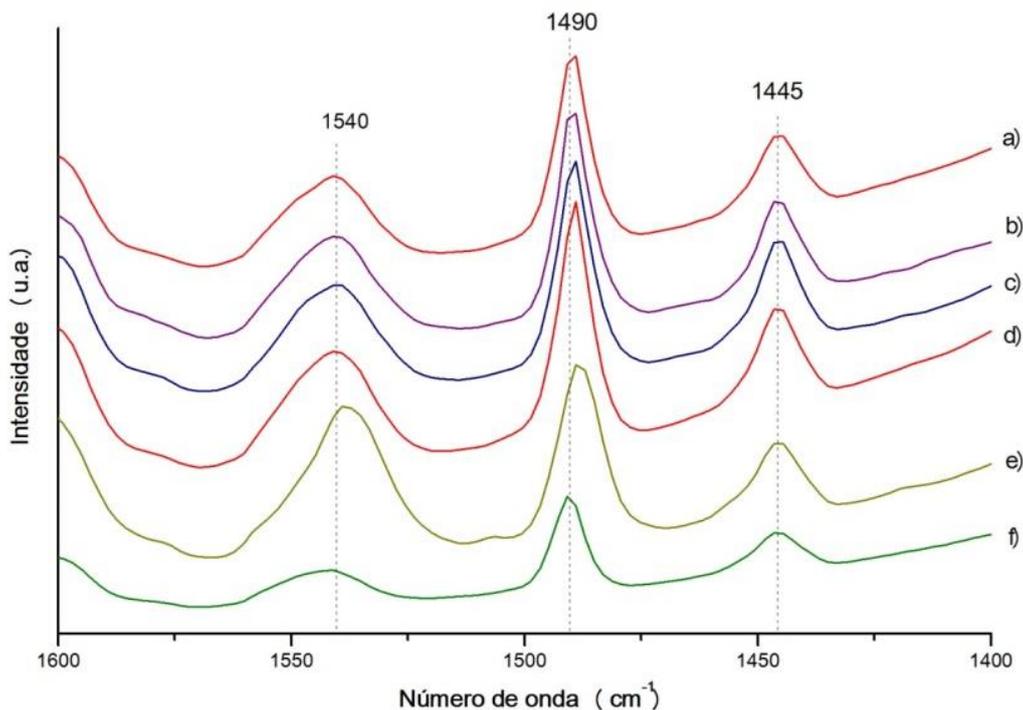
impregnados com HSiW, com exceção da amostra BHPW50, que apresentou quantidades próximas ao da zeólita pura.

Em comparação com a normalização por porcentagem de BEA, observa-se um aumento de sítios ácidos para as amostras impregnadas com HPW e HSiW acima de 23%, quando comparado com a zeólita pura.

A capacidade de interagir tanto com sítios de Brønsted (formando íons  $\text{PyH}^+$ ), quanto com sítios de Lewis (formando ligações Py-L), fazem da piridina uma boa molécula prova. As Figuras 32 e 33 apresentam os espectros FT-IR da zeólita BEA pura e calcinada e das amostras impregnadas com HPA, bem como as misturas mecânicas de HPW e HSiW, respectivamente. Após adsorção gasosa de piridina, foram evidenciadas três bandas principais em 1540, 1490 e 1445  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos sítios de Brønsted, combinação Brønsted e Lewis, e sítios de Lewis, respectivamente.<sup>19,69</sup> Observa-se uma maior intensidade das bandas referentes aos sítios de Brønsted após impregnação.



**Figura 33.** Espectro de FT-IR na região das bandas de piridina adsorvida nas amostras a) BHPW16 b) BHPW23 c) BHPW29 d) BHPW50 e) MMBHPW e f) BEA.



**Figura 34.** Espectro de FT-IR na região das bandas de piridina adsorvida nas amostras a) BHSiW16 b) BHSiW23 c) BHSiW29 d) BHSiW50 e) MMSiHPW e f) BEA.

A Tabela 9 apresenta o resultado do cálculo da proporção dos sítios ácidos obtidos através da integração das bandas relacionadas à acidez de Brønsted e Lewis. Observa-se um aumento na razão Brønsted/Lewis para o sistema HPW destacando-se principalmente as amostras impregnadas com HPW 29 e 33%. Já as amostras impregnadas com HSiW apresentaram pouca diferença com o aumento da proporção do HPA. Observando-se as amostras dos sistemas HPW e HSiW, somente o catalisador BHSiW16 apresentou diferença superior e considerável quando comparado BHPW16.

Como o HSiW possui somente sítios de Brønsted<sup>70</sup> e as amostras impregnadas com este heteropoliácido apresentaram menores índices de cristalinidade e maiores índices de alumínio octaédrico, induz-se que a interação do HSiW, no meio reacional, provocou a formação de espécies EFAL (alumínio fora de rede, do inglês “Extra-Framework Aluminum”) ou defeitos na estrutura (alumínio com baixo índice de coordenação), responsáveis pelos sítios de Lewis, e compensado com novos sítios de Brønsted do HPA, causando, assim, pouca diferença na relação Brønsted/Lewis.

**Tabela 9.** Relação entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

<b>Amostra</b>	<b>Amostra Relação (B/L) – Brønsted-Lowry/Lewis</b>
<b>BEA</b>	1,9
<b>BHPW16</b>	2,0
<b>BHPW23</b>	2,8
<b>BHPW29</b>	3,3
<b>BHPW33</b>	5,1
<b>MMBHPW50</b>	5,7
<b>BHSiW16</b>	2,5
<b>BHSiW23</b>	2,3
<b>BHSiW29</b>	2,2
<b>BHSiW33</b>	2,7
<b>MMBHSiW50</b>	4,4

### **3.3 Reação de Esterificação de Ácido Acético com n-Butanol**

A Tabela 10 apresenta os valores de conversão (%) de n-butanol em acetato de butila obtidos para o sistema HPW-BEA e HSiW-BEA em três ciclos reacionais, e a Tabela 11 apresenta os valores de conversão para o branco nas mesmas condições reacionais, porém sem o catalisador e em triplicata. Os cromatogramas obtidos estão no Anexo IV. Pode-se observar que as amostras impregnadas apresentaram maior conversão em relação à zeólita pura e ao branco, mas com uma conversão abaixo do valor do heteropoliácido em mistura mecânica. No entanto, a impregnação tornou o catalisador heterogêneo, o que representa um avanço para uma reutilização do mesmo.

A reação de esterificação é frequentemente utilizada como reação modelo para testes com catalisadores. Patel e colaboradores<sup>65</sup> realizaram testes de esterificação de ácido oléico com metanol em um sistema Dean-Stark, que possibilitava a separação da água formada na reação, sob refluxo a 60 °C por 6 horas, utilizando HPW impregnado em solução aquosa simples em zeólita BEA. O catalisador com 30% de impregnação apresentou melhores rendimentos (até 83,7%) em uma taxa molar de 1:20 ácido/metanol e com 0,1g de catalisador. Braga e colaboradores<sup>70</sup> obtiveram resultados de até 87,6% utilizando pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina como catalisador e reagentes na proporção 2:1 (n-butanol:ácido acético) por cerca de 8 horas em aproximadamente 115 °C. Verifica-se que os resultados obtidos no

presente trabalho estão de acordo com a literatura e possuem a vantagem de apresentar condições mais amenas e com menor tempo reacional.

**Tabela 10.** Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila do primeiro ao terceiro ciclos.

Amostra	Ciclos de reações		
	1	2	3
BEA	46%	25%	22%
BHPW16	54%	36%	32%
BHPW23	72%	54%	40%
BHPW29	83%	83%	78%
BHPW33	69%	80%	73%
MMBHPW50	80%	101%	93%
BHSiW16	71%	54%	28%
BHSiW23	80%	58%	33%
BHSiW29	54%	36%	37%
BHSiW33	54%	36%	45%
MMBHSiW50	98%	88%	10%

Condições reacionais: 1 h, 8% de catalisador em relação à massa de n-butanol, temperatura de ~100 °C e proporção de 1:2 de ácido acético para n-butanol. Os catalisadores utilizados foram secos em uma estufa e ativados a 300 °C/1 h e reutilizados

**Tabela 11.** Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila para o branco (sem catalisador)

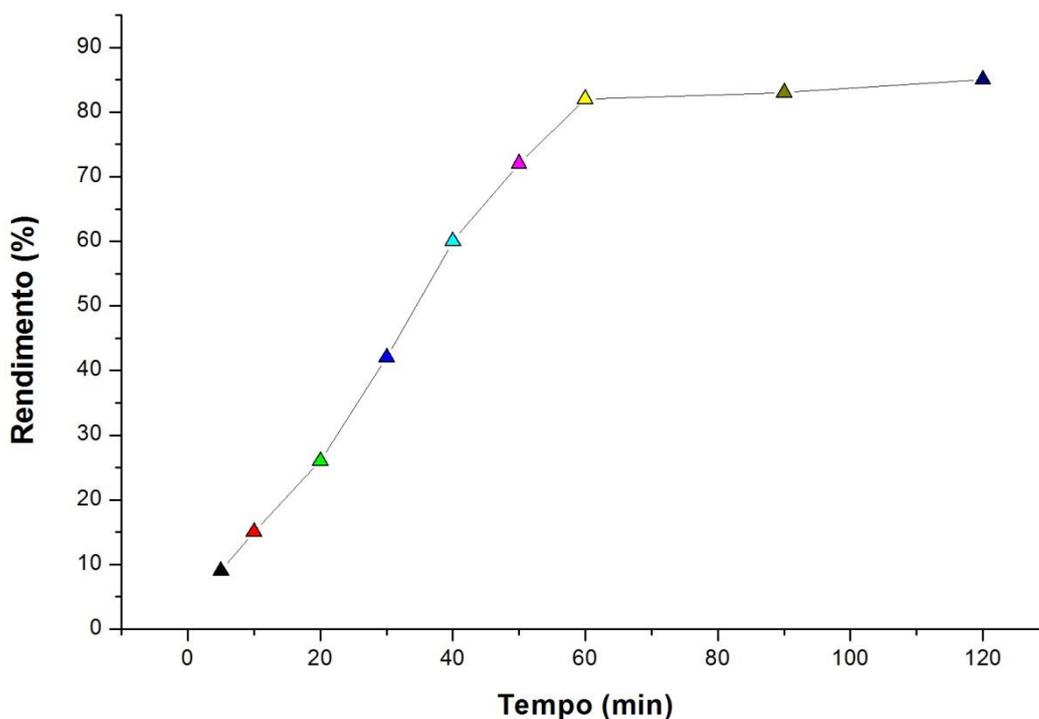
Amostra	Reações				
	1	2	3	Média	Desvio Padrão
Branco	13%	11%	16%	14%	2%

Analisando os dados da Tabela 10 observa-se que, com poucas exceções, o rendimento diminui a cada novo ciclo de reações. Isso pode ser endereçado a provável lixiviação do heteropoliácido da superfície da zeólita e ao fato de não ter lavado o catalisador após a reação. Isso pode ter gerado resíduos de produtos e reagentes nos processos seguintes de ativação dos catalisadores a 300 °C.

Duas observações ainda são necessárias. Primeiro, verifica-se que ao se aumentar a proporção de HPA, não necessariamente se aumenta o rendimento. Apesar das análises com adsorção de piridina indicar um aumento dos sítios ácidos para o HPA, tais sítios podem não estar acessíveis para a reação. Outro fator é que nas análises seguidas após a adsorção de piridina, não se identifica os tipos de sítios de Brønsted disponíveis, que podem variar em força e atividade. Observa-se ainda que os rendimentos nem sempre são lineares. Por exemplo, na amostra BHPW33,

obteve-se rendimento de 69% no primeiro ciclo e 80% no segundo ciclo, caindo novamente no terceiro, ou seja não houve uma tendência uniforme entre os ciclos. Alguns motivos para tal flutuação podem ser pequenas variações de temperatura, de quantidade de reagentes e efetividade na agitação magnética. Maior quantidade de experimentos poderá fornecer informações com maior exatidão.

Dos catalisadores suportados, a amostra BHPW29 apresentou boa conversão e reciclo em torno de 80% nos três ciclos. Desta forma, o citado catalisador foi selecionado para um teste de tempo reacional, cujos resultados são apresentados na Figura 35. Observa-se que as condições reacionais foram as já descritas anteriormente.



**Figura 35.** Teste de tempo reacional com catalisador BHPW29.

Após uma hora de reação, verificou-se que não houve grande acréscimo em rendimento, atingindo-se um platô. Em cerca de 2 horas, atingiu-se uma média de 85% de rendimento.

Procedeu-se também um teste de lixiviação, onde se deixou a reação prosseguir até metade do tempo (30 minutos), retirando do aquecimento em banho de óleo e colocando em centrifuga por 10 minutos. Prosseguiu-se com a retirada do sobrenadante que foi colocado novamente nas condições reacionais, sem o catalisador, por mais meia hora sob aquecimento. Após este período, foi feita análise através do CG para verificar o andamento da reação. O teste foi realizado em triplicata, obtendo rendimento médio de 60%, que está dentro do período de contato dos reagentes com o catalisador. Evidenciou-se, assim, que não houve lixiviação do heteropoliácido para o sobrenadante, já que a reação foi interrompida após a separação do sobrenadante.

### 3.3.1 Teste de Lixiviação

Testes de lixiviação foram efetuados nas amostras impregnadas através da análise por UV-Vis do sobrenadante das amostras e utilizando-se n-butanol. A Tabela 12 apresenta a porcentagem de HPA lixiviado durante um período de 1 hora. Cada teste foi realizado até a estabilização do sistema de modo que não houvesse diferenças significativas de absorbância.

**Tabela 12.** Porcentagem de heteropoliácido lixiviado.

Amostras	Lixiviação (%)						
	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	90 min
<b>BHPW16</b>	4,7	6,2	6,4	7,1	6,9	7,4	
<b>BHPW23</b>	4,7	5,5	5,7	6,5	6,4	6,6	
<b>BHPW29</b>	6,6	7,5	7,5	7,5	7,7	7,4	
<b>BHPW33</b>	9,6	14,0	16,8	18,1	18,8	19,7	
<b>MMHPW50</b>	68,3	75,3	61,8	60,2			
<b>BHSiW16</b>	10,6	10,4	13,0	12,7	13,6	13,5	
<b>BHSiW23</b>	4,7	10,1	14,3	15,8	16,6	18,6	20,8
<b>BHSiW29</b>	11,6	16,4	19,2	20,8	22,3	22,9	24,6
<b>BHSiW33</b>	14,4	19,2	21,1	23,0	24,2	25,2	26,9
<b>MMHSiW50</b>	45,3	46,9	45,8	46,4			

Das amostras analisadas, o sistema do HSiW apresentou resultados de lixiviação maiores e a necessidade de um tempo maior para a estabilização. Após 90

minutos, as amostras de 23%, 29% e 33% de HSiW apresentaram taxas de lixiviação de 20, 24,6 e 26,9, respectivamente. Observou-se uma maior estabilidade na impregnação do HPW com relação ao HSiW.

Comparando-se as amostras impregnadas com as misturas mecânicas, observa-se valores de lixiviação bem superiores, cerca de 60% para o HPW e 46% para o HSiW, indicando que apesar do ambiente e método utilizado, houve interação entre o heteropoliácido e o suporte, provavelmente devido a obstrução dos poros da zeólita, conforme já relatado nas análises morfológicas por DRX e EDX.

# Conclusões

#### 4 CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

Catalisadores heterogêneos de HPW e HSiW suportados em zeólita BEA foram preparados em diferentes proporções dos heteropoliácidos (16, 23, 29 e 33% m/m) através de impregnação aquosa em meio ácido. A análise estrutural (DRX) dos materiais indicaram que a impregnação foi bem sucedida e a estrutura interna da zeólita foi mantida após a impregnação. No entanto, uma possível destruição parcial da estrutura externa pode ser evidenciada devido a presença de fase amorfa na região de  $2\theta = 25-35^\circ$  nos difratogramas, bem como a diminuição de cristalinidade dos materiais a medida que se aumentou a porcentagem de HPA.

Resultados de FT-IR apontaram para a presença dos heteropoliácidos após a impregnação e os de DRX evidenciaram uma boa dispersão dos HPA no suporte zeolítico. Para as amostras impregnadas com HPW, sinais de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  em  $\delta = -11$  e  $-13$  ppm demonstram a presença do HPA em dois estados diferentes de hidratação, decorrentes do processo de calcinação e interação com o suporte. Através de análises de FRX-EDX, constatou-se que as porcentagens dos HPA encontravam-se acima dos valores teóricos esperados, provavelmente devido às diferenças de hidratação das amostras pesadas.

Os espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  não indicaram a presença do sinal relativo ao Si do HSiW na amostra mais concentrada (BHSiW50) em torno de  $-83,5$  ppm, provavelmente devido ao baixo número de aquisições e devido a esse sinal não ser muito intenso. No entanto, os sinais relativos aos ambientes químicos de Si da zeólita foram observados em:  $-114$  e  $-110$  ppm, referente aos ambientes Si(0Al, 4Si) de dois sítios cristalográficos diferentes, Si(0Al)<sub>A</sub> e Si (0Al)<sub>B</sub>;  $-105$  e  $-102$  ppm, referente a Si(1Al,3Si) em dois sítios cristalográficos diferentes;  $-98$  ppm e  $-90$  ppm referente aos ambientes Si(2Al, 2 Si) e Si(3Al,1 Si), respectivamente. Isso indica que a estrutura cristalina básica da zeólita foi mantida.

Análises dos espectros de MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$  indicaram uma redução da quantidade de Al tetraédricos de 79% na zeólita pura para cerca de 40-50% após impregnação com HPW, e para cerca de 40-60% para impregnação com HSiW. Esta redução pode estar relacionada com o processo de impregnação adotado. Futuros estudos podem ser realizados utilizando-se outras formas de impregnação (por exemplo, incipiente) e o uso de ácidos mais fracos em diversos solventes.

Análises texturais revelaram a diminuição da área externa em todas as amostras, indicando interação química do catalisador com o suporte. Considerando-se a proporção de zeólita, observa-se uma diminuição da área total após impregnação do HPA, com exceção para carregamentos de 50%. Os catalisadores obtidos por impregnação também apresentaram maior área total, de mesoporos, de microporos e de volume do poro em comparação àqueles obtidos por mistura mecânica. As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> apresentaram comportamento típico para zeólita BEA, com isoterma do tipo I e IV e a presença de histerese.

Dados de adsorção gasosa de piridina e posterior análise por TG/DTG e FT-IR indicaram um aumento da quantidade de sítios ácidos para as amostras impregnadas, considerando-se a proporção de zeólita pura. As bandas em 1540, 1490 e 1445 cm<sup>-1</sup> no FT-IR, correspondentes aos sítios de Brønsted, combinação Brønsted e Lewis, e sítios de Lewis, respectivamente, foram identificadas e observou-se um aumento da razão Brønsted/Lewis mais pronunciada nas amostras BHPW29 e BHPW33 representando uma vantagem para utilização em catalise ácida, ainda mais por se apresentar como catalisador heterogêneo.

Testes de lixiviação dos catalisadores na presença de n-butanol apresentaram maiores valores para as amostras impregnadas com HSiW, alcançando valores de até 26% de lixiviação após 90 minutos. Os testes reacionais de esterificação do ácido acético com n-butanol para formação de acetato de butila apresentaram ótimos resultados com tempo reacional de 1h a 100 °C. O estudo de três ciclos reacionais indicou a amostra BHPW29 como a de melhor conversão (em torno de 80%), a qual foi selecionada para o teste de tempo reacional, observando-se um rendimento médio de até 85% para duas horas de reação.

Dentre as perspectivas para continuação do presente estudo, pretende-se fazer novos ciclos catalíticos, onde cada catalisador será lavado com diferentes tipos de solventes (etanol, butanol, acetonitrila), a fim de otimizar a recuperação e ativação dos catalisadores. Em adição, a proporção estequiométrica dos reagentes deverá ser avaliada em função da temperatura reacional. Experimentos de microcalorimetria e adsorção de piridina em solvente inerte (ciclohexano) permitirão obter parâmetros termodinâmicos dos catalisadores estudados e sua correção com os mecanismos reacionais propostos.

## 5 REFERÊNCIAS

1. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
2. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
3. Grupta, P.; Paul, S.; *Catalysis Today*, **2014**, 236, 157.
4. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Química Nova*. **2001**, 24, 6, 885.
5. Luz, A. B.; *Zeólitas: propriedades e usos industriais (Série Tecnologia Mineral)*, CETEM, **1995**. Disponível em [http://www.cetem.gov.br/publicacao/series\\_stm/stm-68.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-68.pdf) acesso em 14/5/2015, acesso em 27/5/2015.
6. Masters, A.; Maschmeyer, T.; *Microporus and Mesoporus Materials*. **2011**, 142, 423.
7. Global zeolite Market. Disponível em [http://www.zoxtsx.de/index.php?option=com\\_content&view=article&id=52&Itemid=40](http://www.zoxtsx.de/index.php?option=com_content&view=article&id=52&Itemid=40) Acesso em 04/07/2016.
8. Mineral Commodity Summaries 2015. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>. Acesso em 04/07/2016.
9. N. J. Turro, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1219.
10. Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Olson, D.H.; *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6ª edição, Ed. Elsevier, **2007**.
11. Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. Ed. Caracas, **1990**.
12. Higgins, J. N.; Hearney, P. J.; Prewitt, C.T.; Gibbs, G.V.; *Silica: Physical Behavior, Geometrstry and Materials Applications*. Book Crafters Inc., Washington, D.C. **1994**.
13. Rigueiredo, R.; *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1987**.
14. Macedo, J. L. *Preparação e caracterização de Materiais com Base Zeolítica Para aplicação em Catálise*. Tese de doutorado, Orientadora: Profª Drª Sílvia Cláudia Loureiro Dias.UnB, Brasília, **2007**.
15. Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry*, 4ª edição, CRC Press, **2014**.
16. Weitkamp, J. *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175.

17. Müller, J. M. *Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois*. Dissertação de Mestrado, Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias. Co-orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo. UnB, Brasília, **2013**.
18. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. *Cadernos de Química Nova na Escola*. **2001**, Edição especial.
19. Macedo, J. L. *Caracterização de Zeólitas por métodos térmicos e espectroscópicos*, Dissertação de mestrado, Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias. UnB, Brasília, **2003**.
20. Moreno, E.L.; Rajagoal, K. *Quím. Nova*, **2009**, 32,2,538.
21. Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J.; U.S. Patent N<sup>o</sup> 3308069 (assigned to Mobil Oil Corporation), **1967**.
22. Schemes for Building Zeolite Framework Models, disponível em <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/Introduction.pdf>, acesso em 26/9/2015
23. Building scheme for \*BEA and BEC, disponível em <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/BEA.pdf>, acesso em 27/5/2015.
24. Mihailova, B.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Petkova, F. N.; Bein, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**,7, 2756-2763
25. Wright, P. A.; Zhou, W.; Pérez-Pariente, J.; Arraz, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 494.
26. Kiricsi, I.; Flego, C.; Pazzuomi, G.; Parker, W. O.; Millini, R.; Perego, C.; Bellussi, F. J. *Phys. Chem.* **1994**, 98, 4627.
27. Hould, N. D.; Senapati, S.; Koller, H.; Lobo, R. F.; *Top. Cata.* **2012**, 55, 1332.
28. Sun, C.; Liu, S.; Liang, D.; Shao, K.; Ren, Y.; Su, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, **1883**.
29. Kozhevnikov, V. I.; *Chem. Rev.* **1998**; 98, 1, 171.
30. Misono, M.; Lee, K. Y. *Heteropoly Compounds In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol 3, John Wiley and Sons, **1997**.
31. Zhu, S.; Gao, X.; Dong, F.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, Y. *Journal of Catalysis*, 306, **2013**, 155–163.
32. Santos, J. S.; Dias, J. A. D.; Dias, S. C.L.; Garcia, F. A.C.; Macedo, J. L. M.; Sousa, F. S.G.; Almeida, L. S. *Applied Catalysis A: General*, 394, **2011**, 138–148.
33. Matachowskia, L.; Drelinkiewicz, A.; Muchaa, D.; Kryściak-Czerwenkaa, J.; RachwalikbaJerzy H. *Applied Catalysis A: General*, 469, **2014**, 239– 249.
34. Jin, H; Yi, X; Sun, X; Qiu, B; Fang, W; Weng, W; *Fuel*. **2010**, 89, 1953.

35. Caliman, E.; Dias, .Jose, A. D.; Sílvia, C.L. D.; Souza, A. T. C.P.; Paulo, M.; *Catalysis Today*, **2003**; 85, 39.
36. Stanzani, B. M. *Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações*. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, **2009**.
37. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Grado, R. S. *Journal of Catalysis*, **1999**,183, 83.
38. Kamiya, Y.; Okuhara, T.; Misono, M.; Miyaji, A.; Tsuji, K.; Nakajo, T.; *Catal. Surv. Asia*, **2008**, 12,101.
39. Selvan, S. T.; Tan, T. T. Y.; Yi, D. K.; Jana, N. R. *Langmuir*, **2010**, 26, 1631.
40. Freitas, E. F. *Síntese, caracterização e aplicação de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  suportado em MCM-41*. Dissertação de Mestrado, Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias.. UnB, Brasília, **2013**.
41. Ertl, G.; Knozinger, H.; Schuth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Germany: Wiley, **2008**, v. 1.
42. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; Freitas, E. F.; Rocha, R. O.; Macedo, J. L.; Araujo, A. S.; Dias, J. A. D.; Dias, S. C.L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 358, **2012**, 99– 105.
43. Liu, L.; Wang, B.; Du, Y.; Borgna, A. *Applied Catalysis A: General*, 489, **2015**, 32– 41.
44. Alharbi, W.; Brown, E.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Journal of Catalysis*, 319, **2014**, 174–181
45. Ma, L.; Ji, J.; Yu, F.; Ai, N.; Jiang, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 165, 6.
46. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; De Macedo, J. L.; Almeida, L. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 132, 103.
47. Vollhardt, K. P.; Schore, N.E. In. *Química Orgânica, Estrutura e função*; Bookman, **2004**, pp 717-719, 753-755
48. Mitran, G.; Pavel, O.-D.; Marcu, I.-C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 370, 104.
49. Bedard, J.; Chiang, H.; Bhan, A. *J. of Catal.*, **2012**, 290, 210.
50. Sandoval-Díaz, L. E.; Amaya, J. G.; Trujillo, C. A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 15, 229.
51. Yue, Y.; Liu,H.; Zhou, Y.; Bai, Z.; Bao, X.; *Applied Clay Science*, **2016**, 126, 1.
52. Bardin, B. B.; Davis, R. J.; *Applied Catalysis A:General*, 200, **2000**, 219.
53. Van Oers, C.J.; Góra-Marek, K.; Sadowska, K.; Mertens, M.; Meynen, V.; Datka, J.; Cool, P.; *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 237, 372.

54. Pope, M., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* – Inorganic Chemistry Concepts 8, **1983**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
55. Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C.L.; Garcia, F. A.C.; Macedo, J. L.; Sousa, F. S.G.; Almeida, L. S.; *Applied Catalysis A: General*. 394, **2011**, 138.
56. Mioc, U. B.; Dimitrijevc, R. Z. Davidovic, M.; Nedic, Z. P.; Mitrovic, M. M.; Colomban, P. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 3705.
57. Essayem, N.; Coudurier, G.; Fournier, M.; Vandrine, J. C.; *Catal. Lett.* **1995**, 34, 223.
58. Hould, N. D.; Senapati, S.; Koller, H.; Lobo, R. F. *Top. Catal.* **2012**, 55, 1332.
59. Grinerval, Eva; Rozanska, X.; Baudouin, A.; Berrier, E.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Basset, J-M; Lefebvre, F.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 19024.
60. Zaiku, X.; Jiaqing, B.; Yiqing, Y.; Qingling, C.; Chengfang, Z.; *Journal of Catalysis*, **2002**, 205, 58–66.
61. Sazama, P.; Wichterlová, B.; Sklenák, Š.; Parvulescu, V. I.; Candu, N.; Sádovská, G.; Deřdecěk, J.; Klein, P.; Pashkova, V.; Šťastn, P.; *Journal of Catalysis* **2014**, 318, 22–33.
62. Zhang, R.; Yang, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2691.
63. Legagneux, N.; Basset, J-M.; Thomas, A.; Lefebvre, F.J.; Goguet, A.; Sá, J.; Hardacre, C.; *Dalton Trans.* **2009**, 2235.
64. Newman, A. D.; Brown, D. R.; Siril, P.; Lee, A. F.; Wilson, K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8,2893.
65. Mattos, F. C. G.; Carvalho, E. N. C. B.; Freitas, E. F.; Paiva, M. F.; Ghest, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, **2016**,1.
66. Patel, A.; Narkhede, N. *Energy Fuels*, **2012**, 26, 625-632.
67. Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. Synergia Editora, **2011**.
68. Guisnet, M.; Ribeiro F. R.; *Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **2004**.
69. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; De Freitas, E. F.; Rocha, R. O.; De Macedo, J. L.; Araujo, A. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**.
70. Dias, J.A.; Osegovic, J.P.; Drago, R.S.; *J. Catal.*, 183, **1999**, 83.  
Braga, V. S.; Barros, I. C. L.; Garcia, F. a. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 106.



# Anexos

## 6 ANEXOS

### Anexo I. ESPECTROS MAS- RMN DE $^{29}\text{Si}$

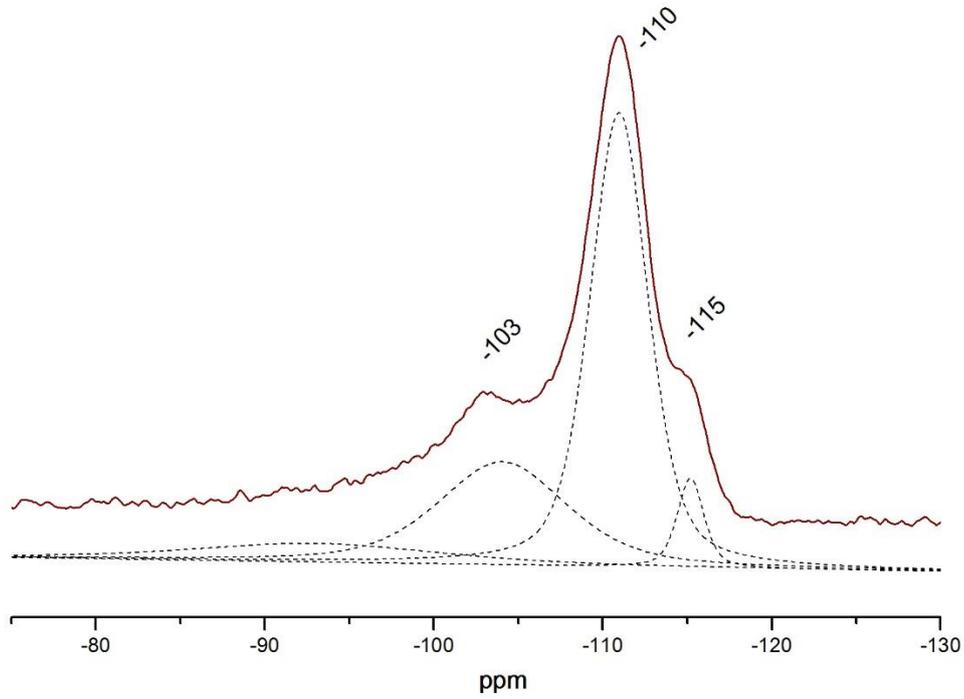


Figura 36. Espectro deconvoluido MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra BHPW16.

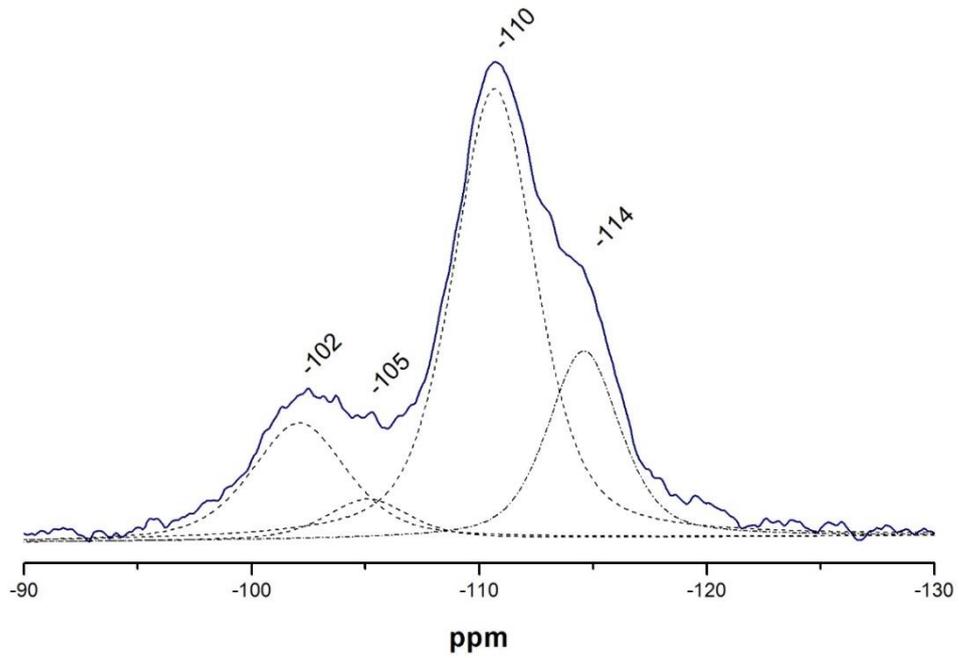
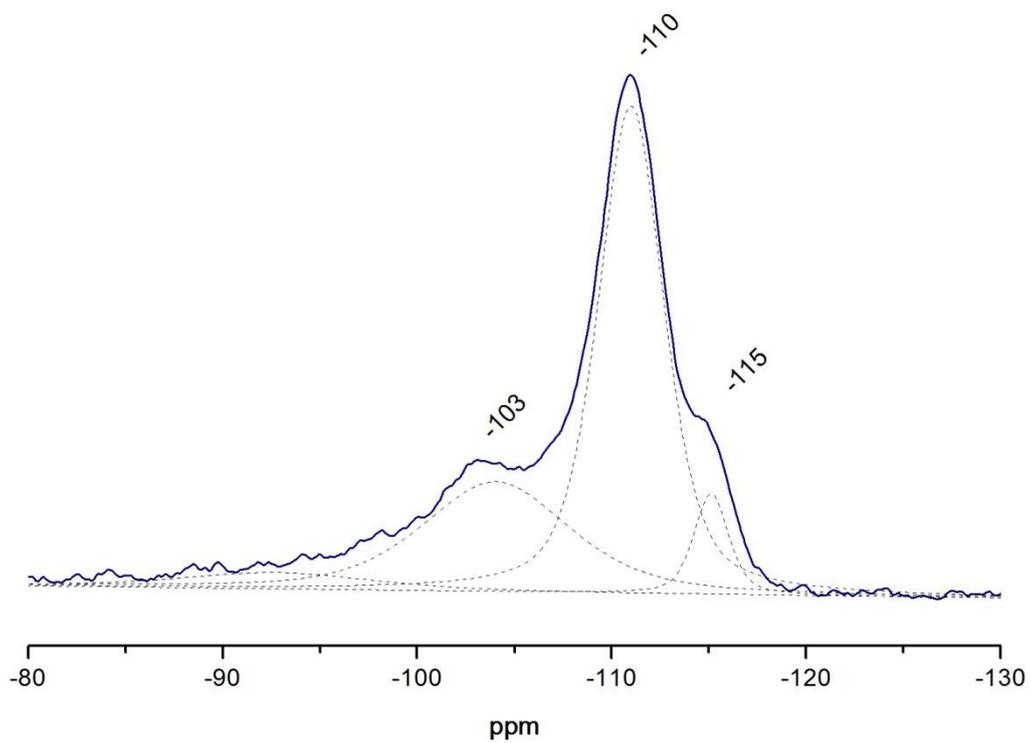
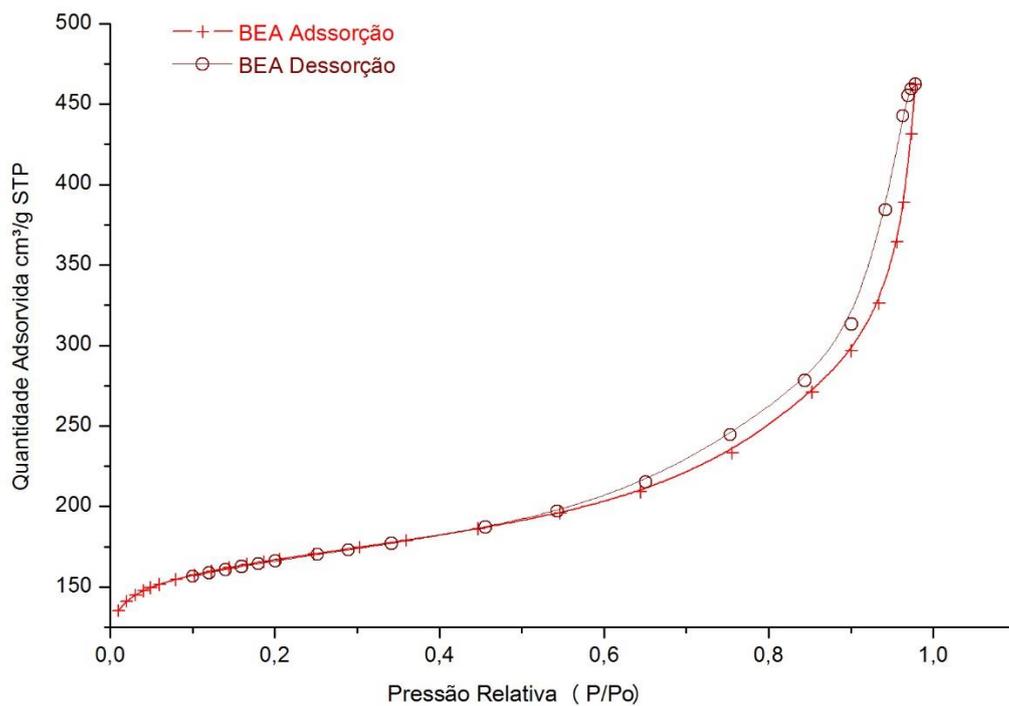


Figura 37. Espectro deconvoluido MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra BHPW23.

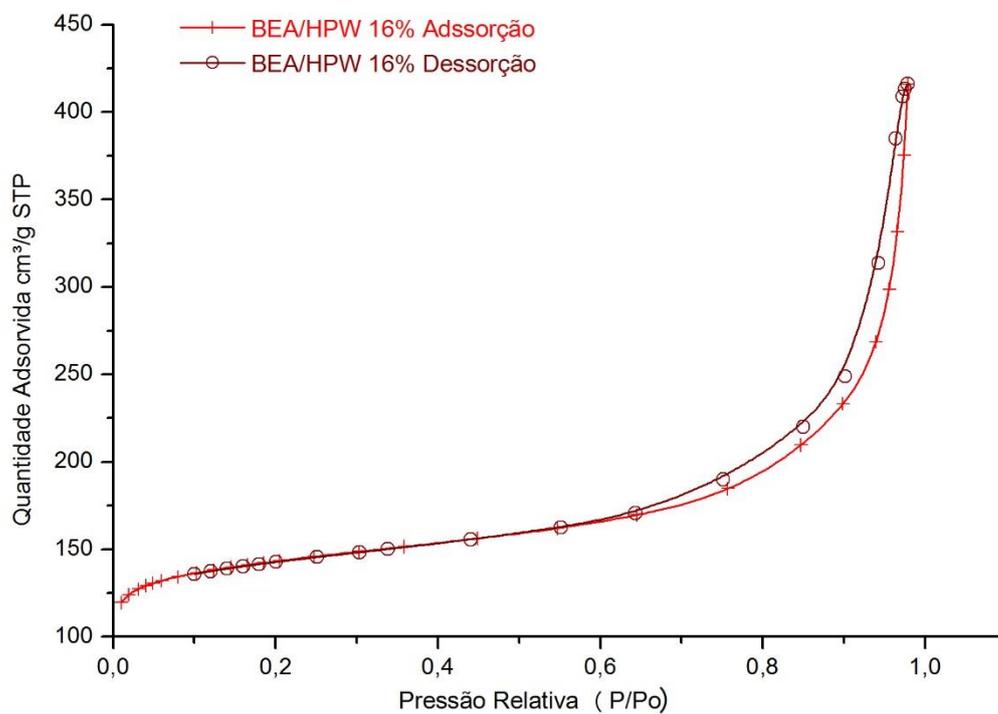


**Figura 38.** Espectro deconvoluido MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra BHPW29.

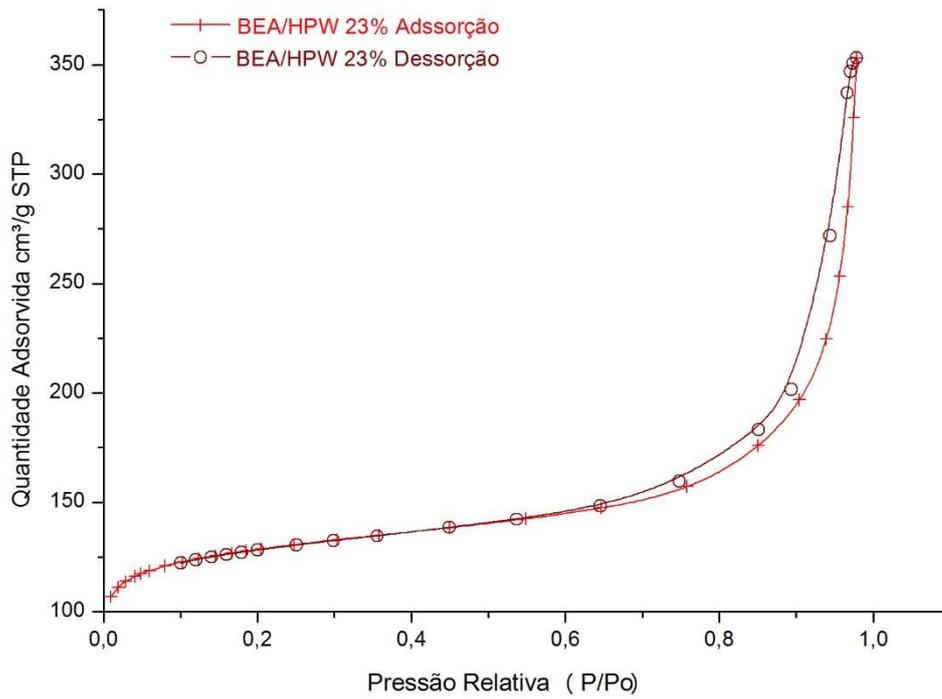
## Anexo II. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO



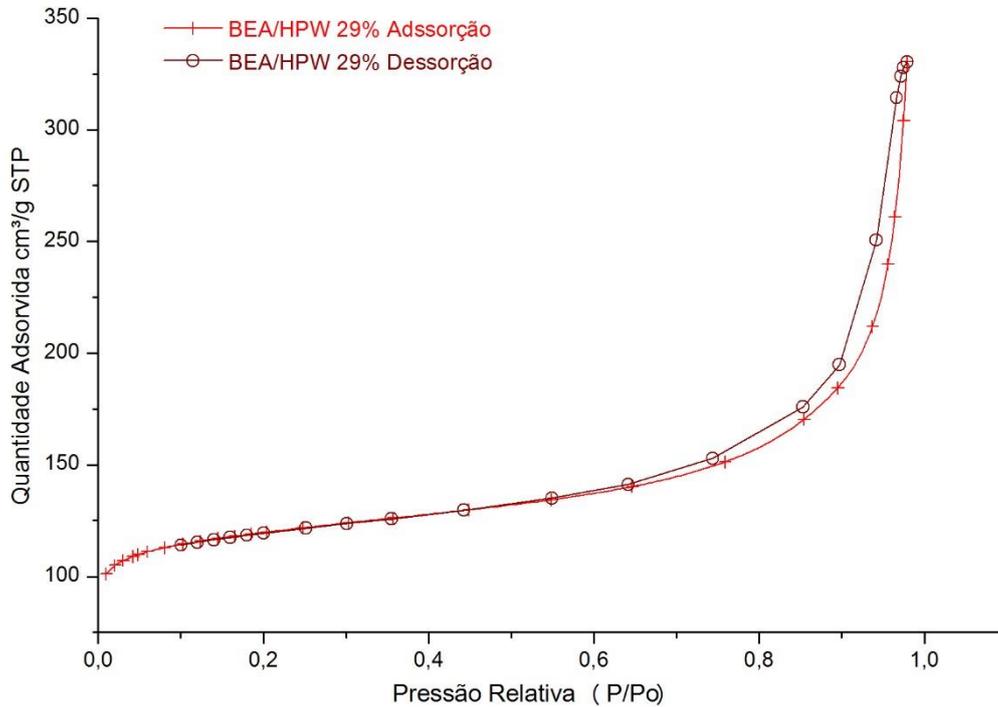
**Figura 39.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BEA.



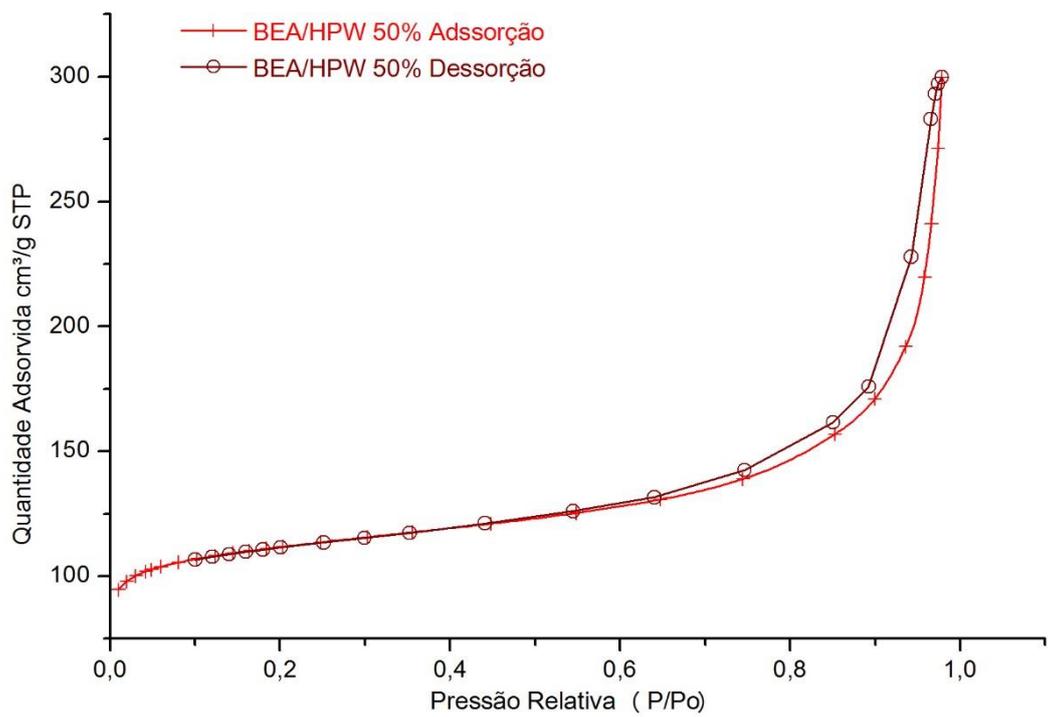
**Figura 40.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHPW16.



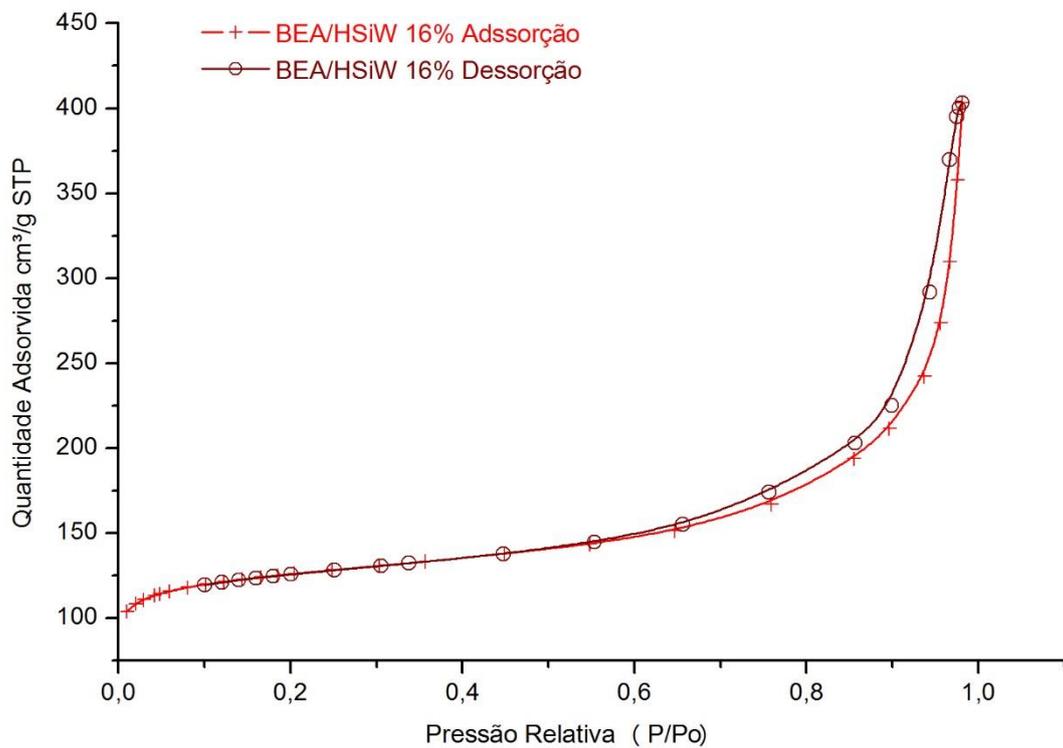
**Figura 41.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHPW23.



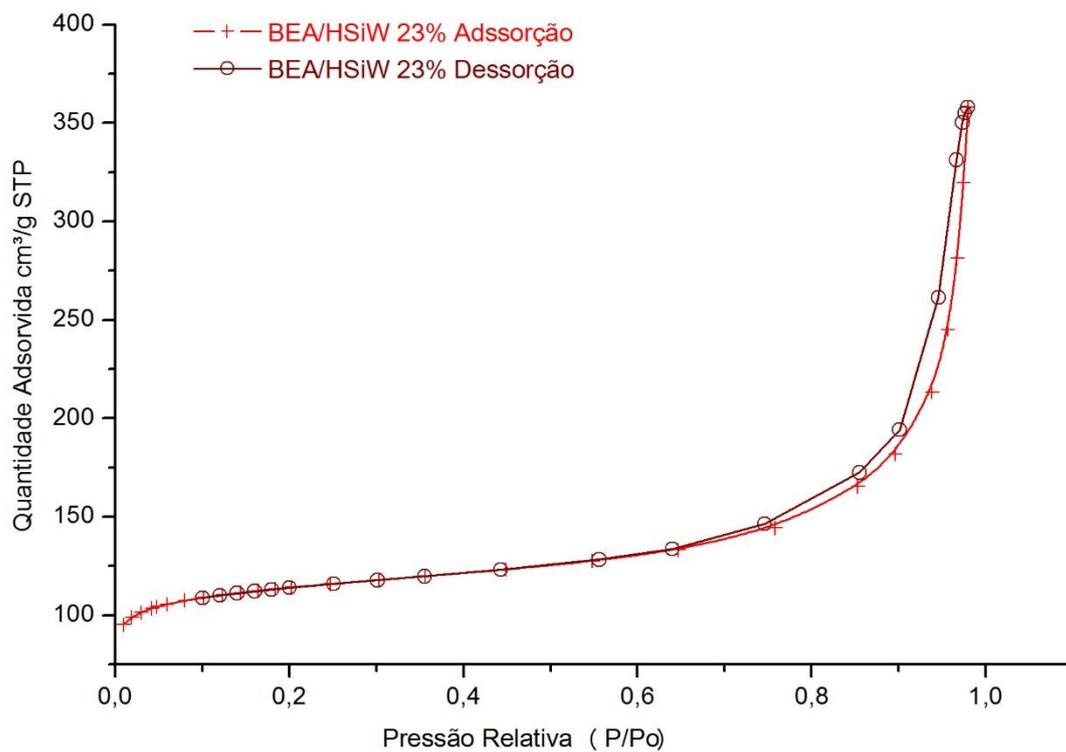
**Figura 42.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHPW29.



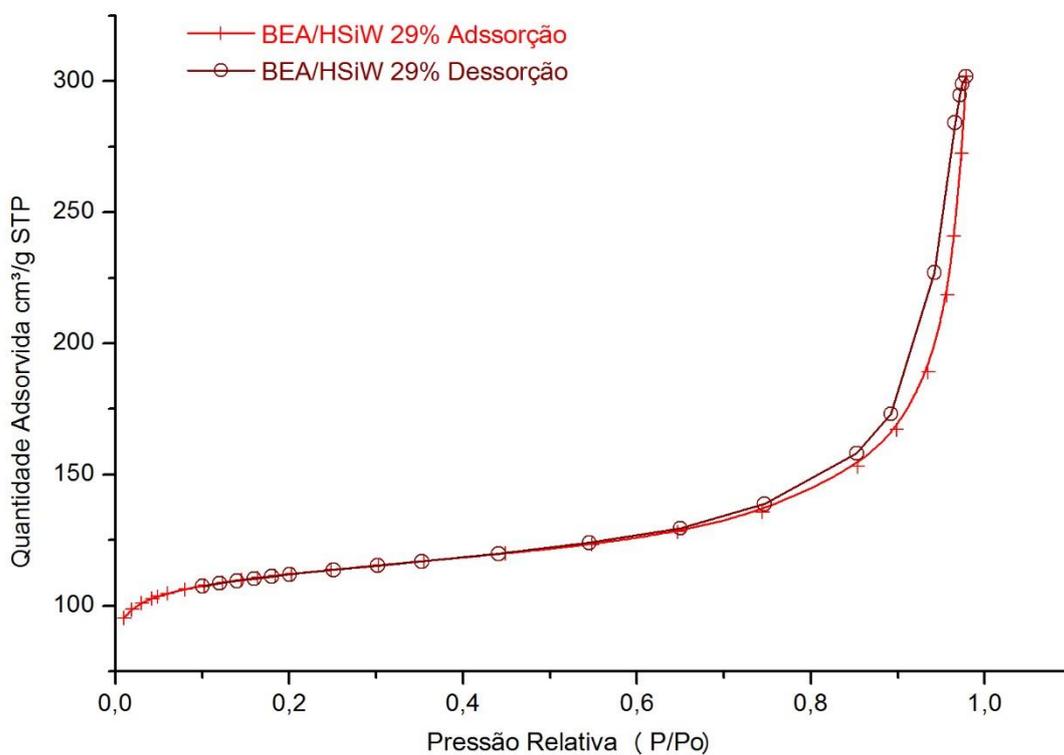
**Figura 43.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHPW33.



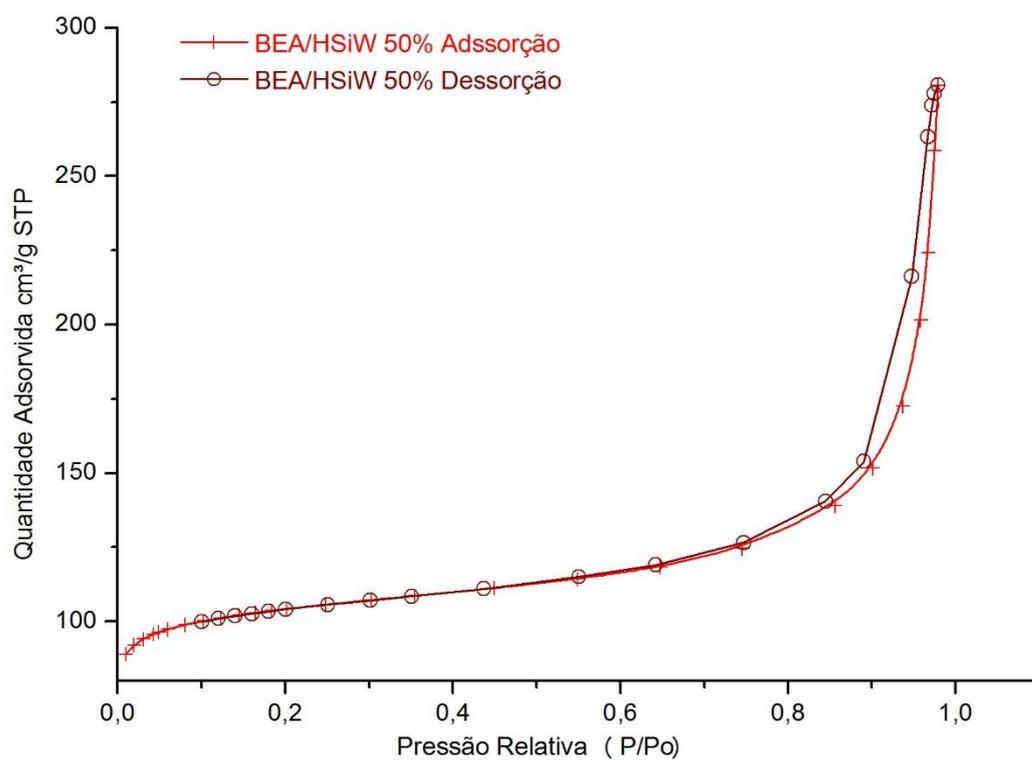
**Figura 44.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHSiW16.



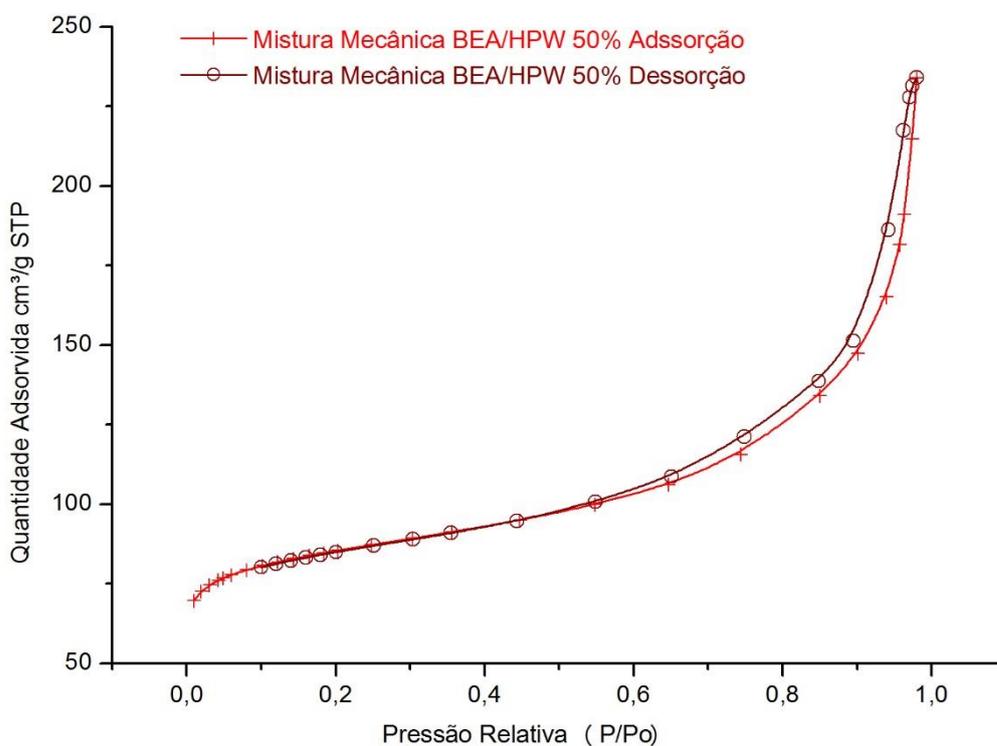
**Figura 45.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHSiW23.



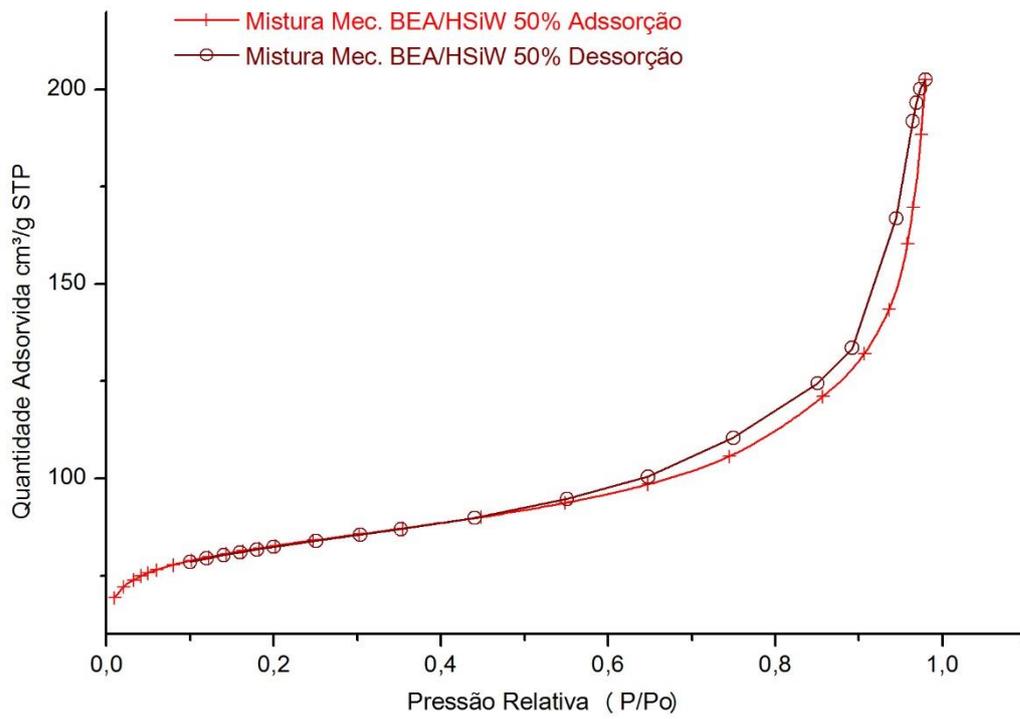
**Figura 46.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHSiW29.



**Figura 47.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra BHSiW33.



**Figura 48.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra MMBHPW50.



**Figura 49.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da amostra MMBHSiW50.

### Anexo III. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

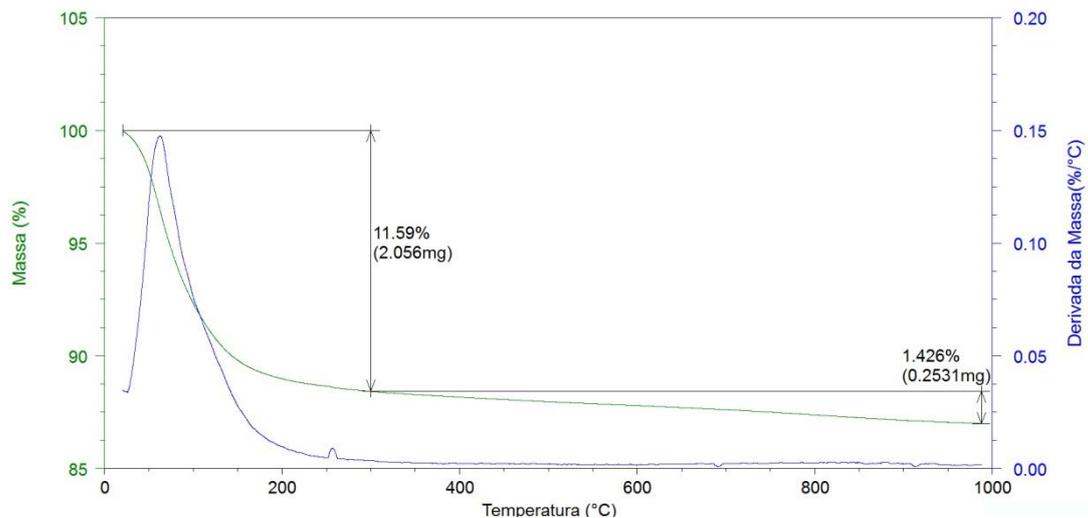


Figura 50. Curvas de TG/DTG da BEA calcinada.

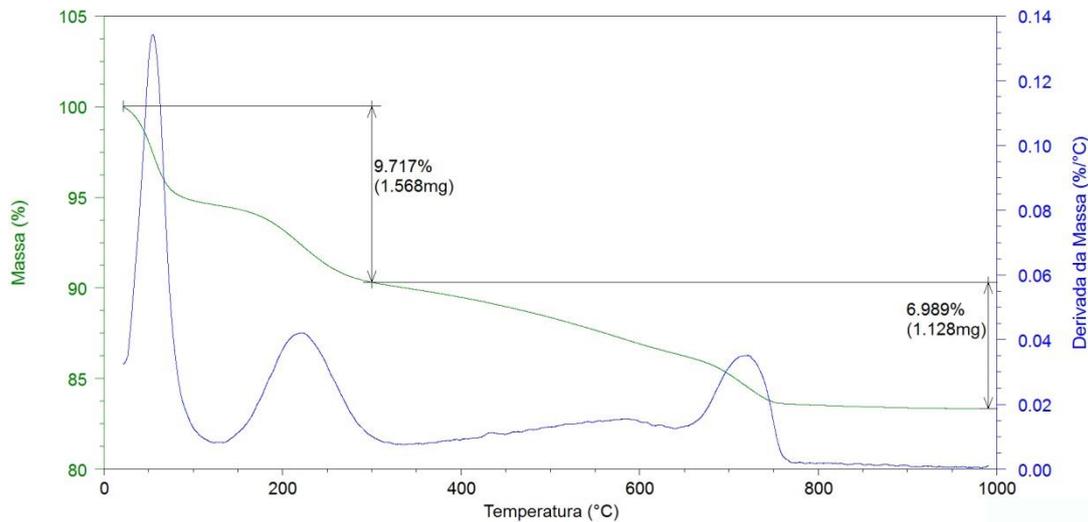


Figura 51. Curvas de TG/DTG da BEA calcinada submetida à adsorção gasosa de piridina.

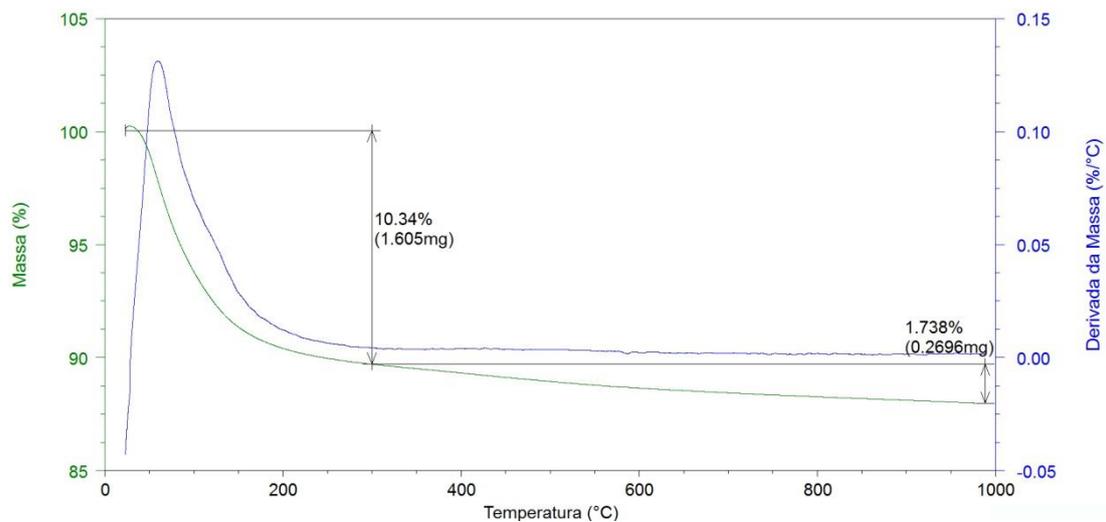


Figura 52. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW16.

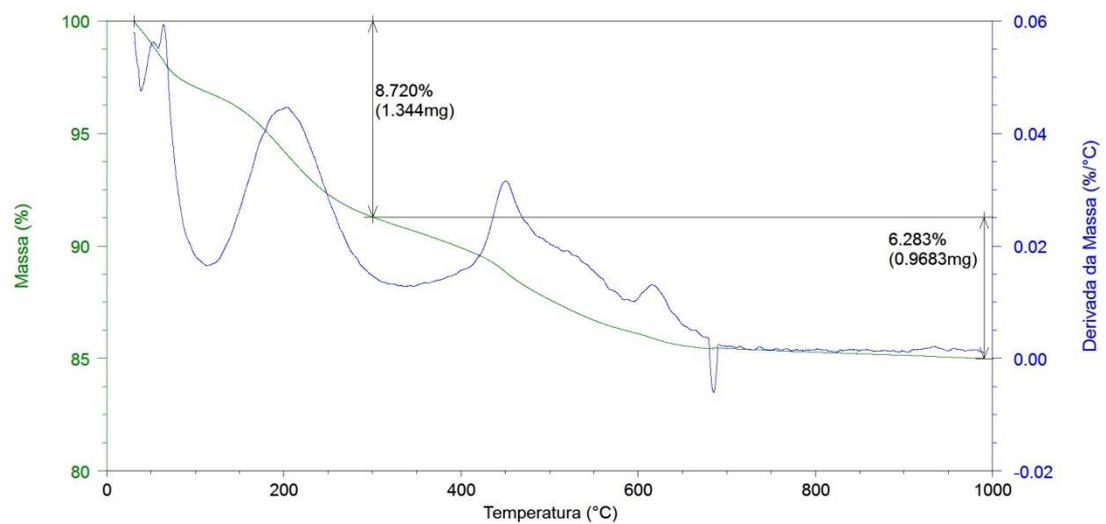


Figura 53. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW16 submetida à adsorção gasosa de piridina.

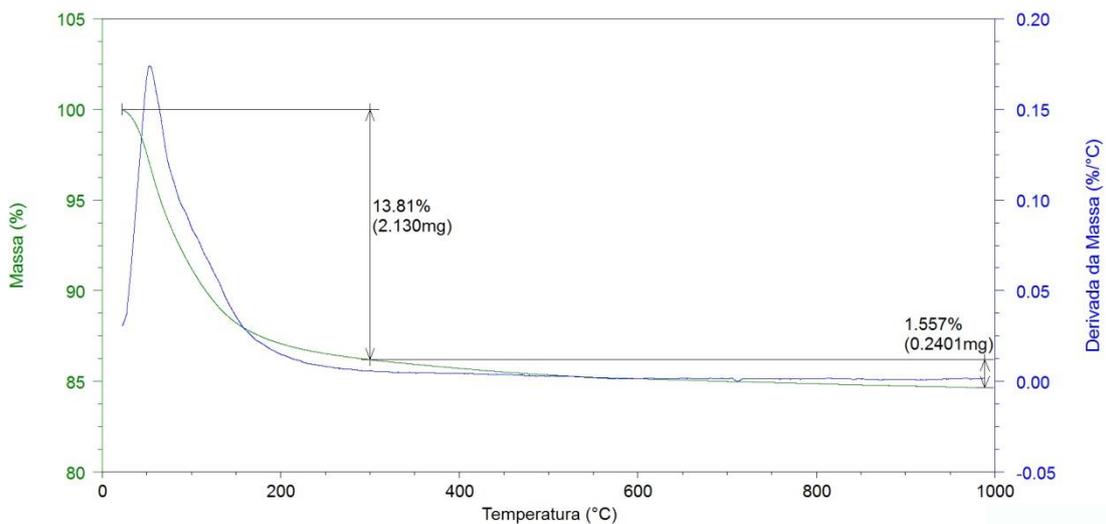


Figura 54. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW23.

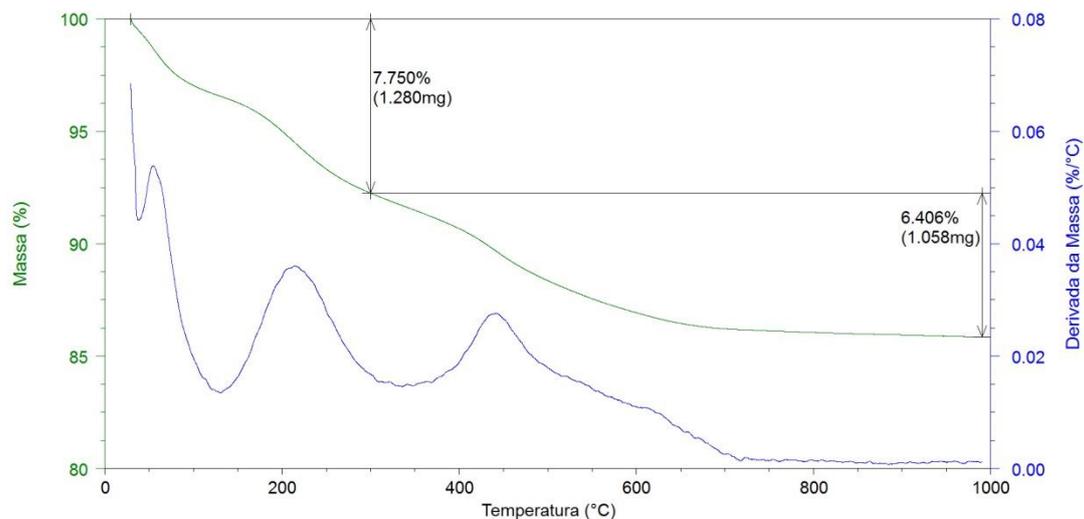


Figura 55. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW23 submetida à adsorção gasosa de piridina.

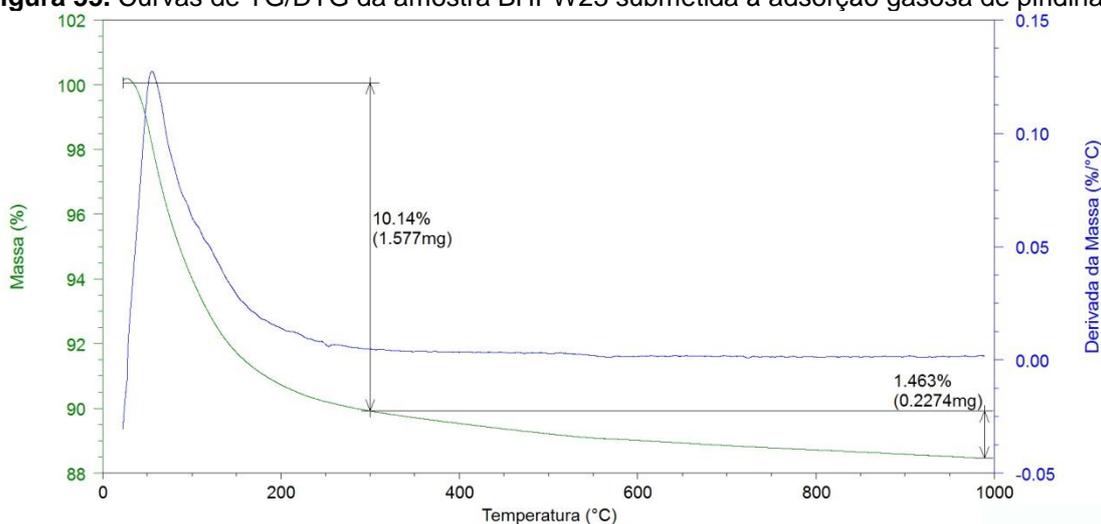


Figura 56. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW29.

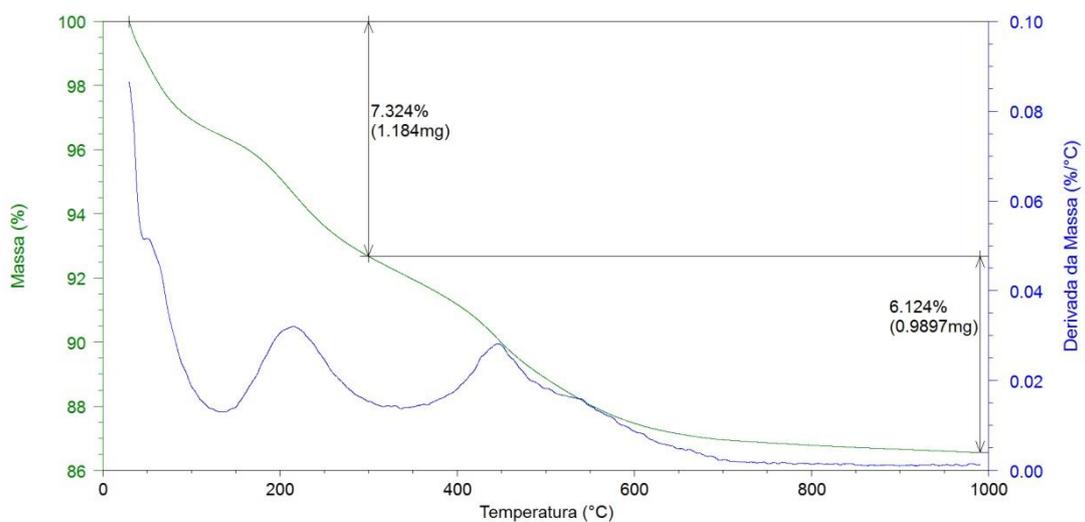
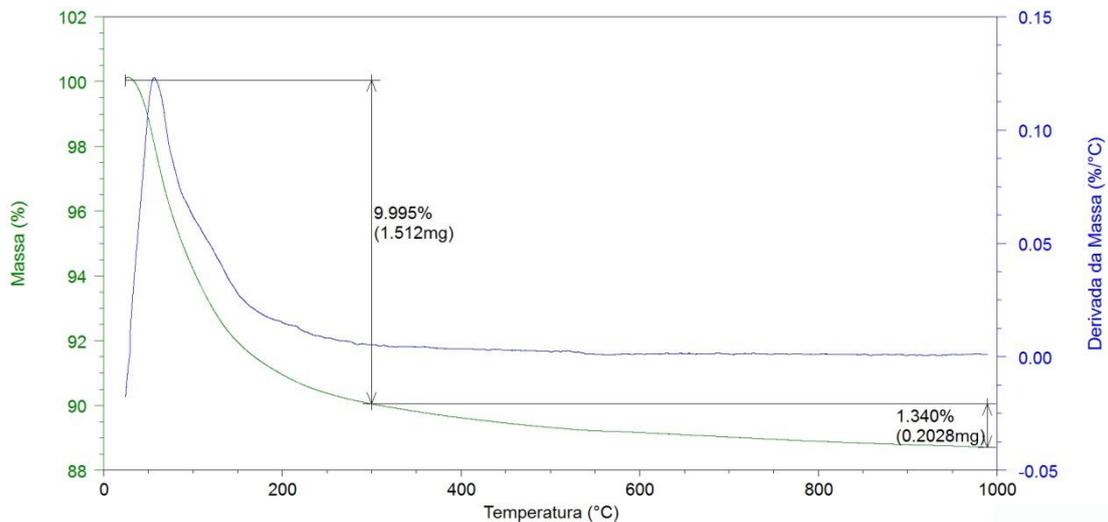
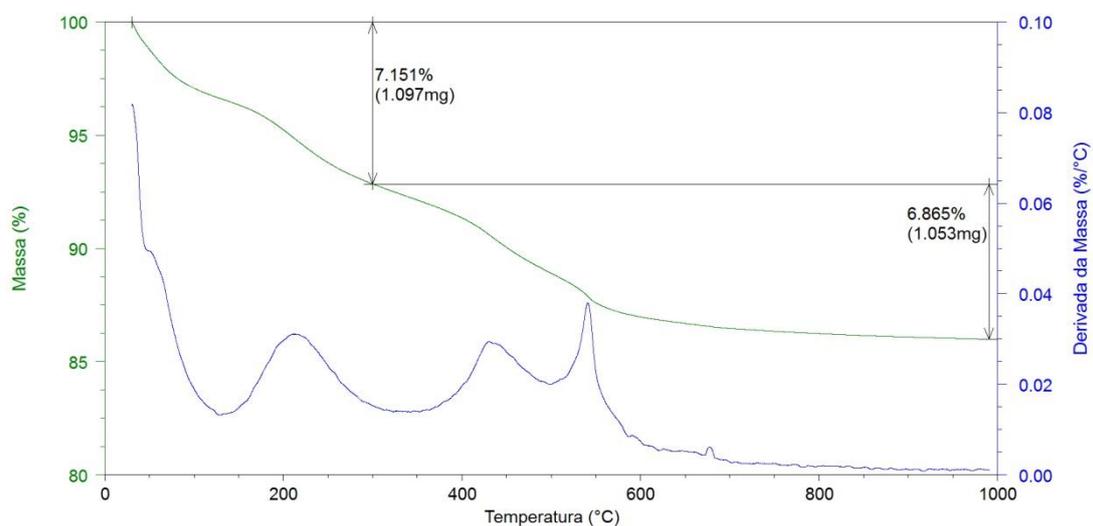


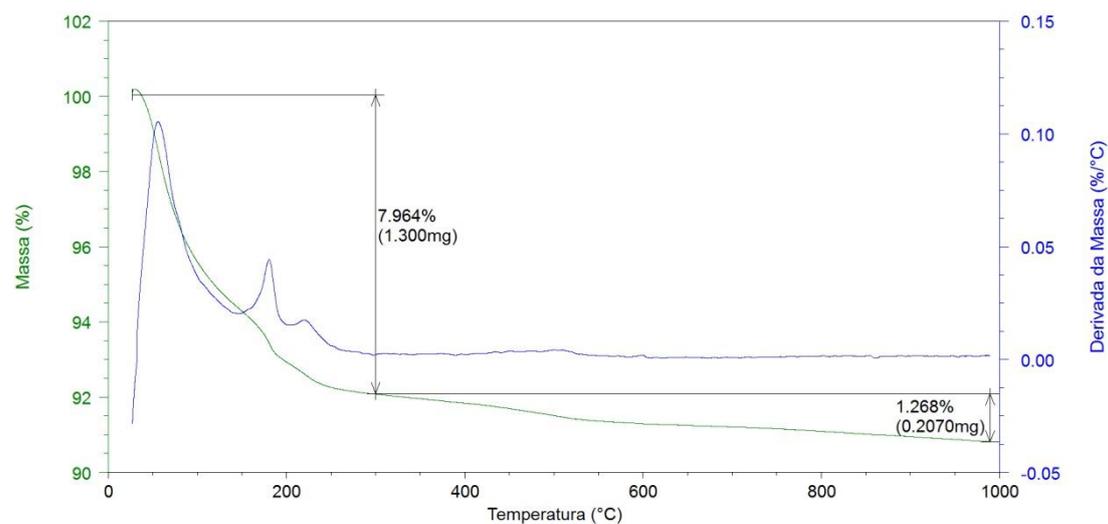
Figura 57. Curvas de TG/DTG da amostra BHPW29 submetida à adsorção gasosa de piridina.



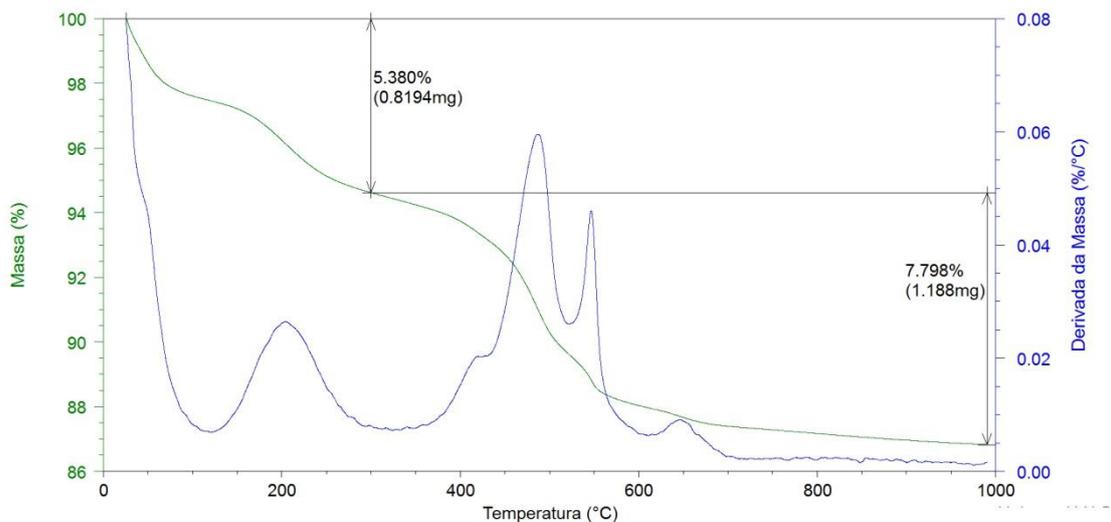
**Figura 58.** Curvas de TG/DTG da amostra BHPW33.



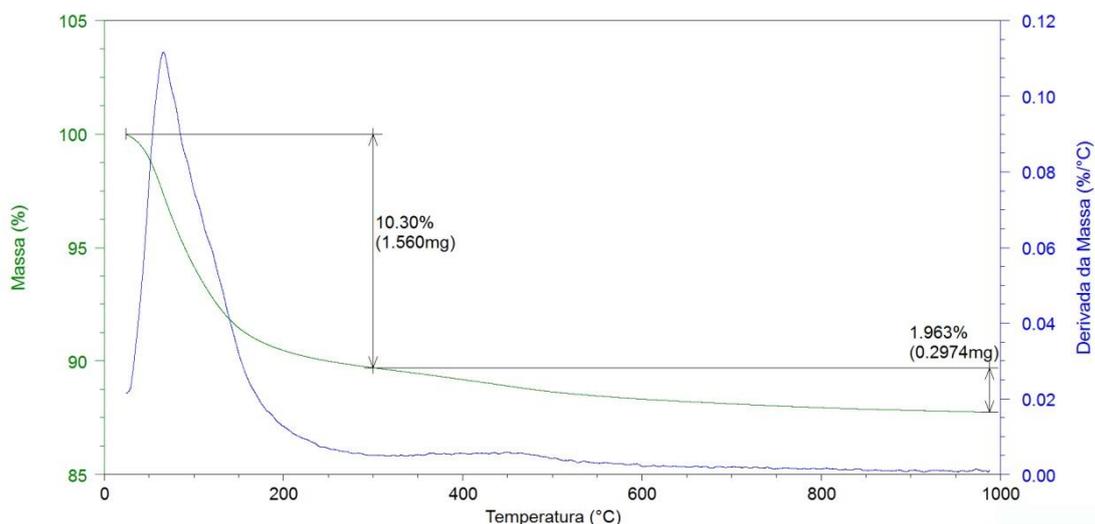
**Figura 59.** Curvas de TG/DTG da amostra BHPW33 submetida à adsorção gasosa de piridina.



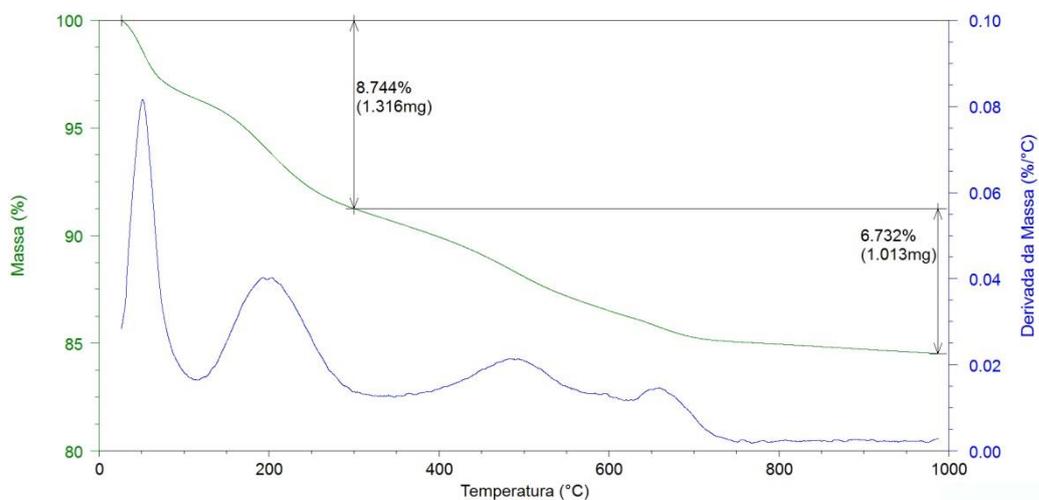
**Figura 60.** Curvas de TG/DTG da amostra MMBHPW50.



**Figura 61.** Curvas de TG/DTG da amostra MMBHPW50 submetida à adsorção gasosa de piridina.



**Figura 62.** Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW16.



**Figura 63.** Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW16 submetida à adsorção gasosa de piridina.

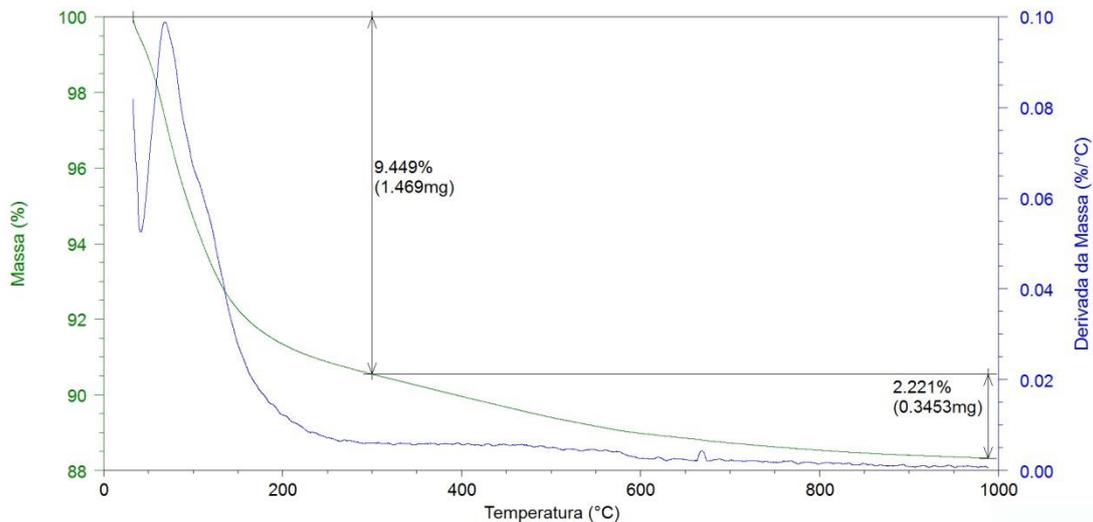


Figura 64. Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW23.

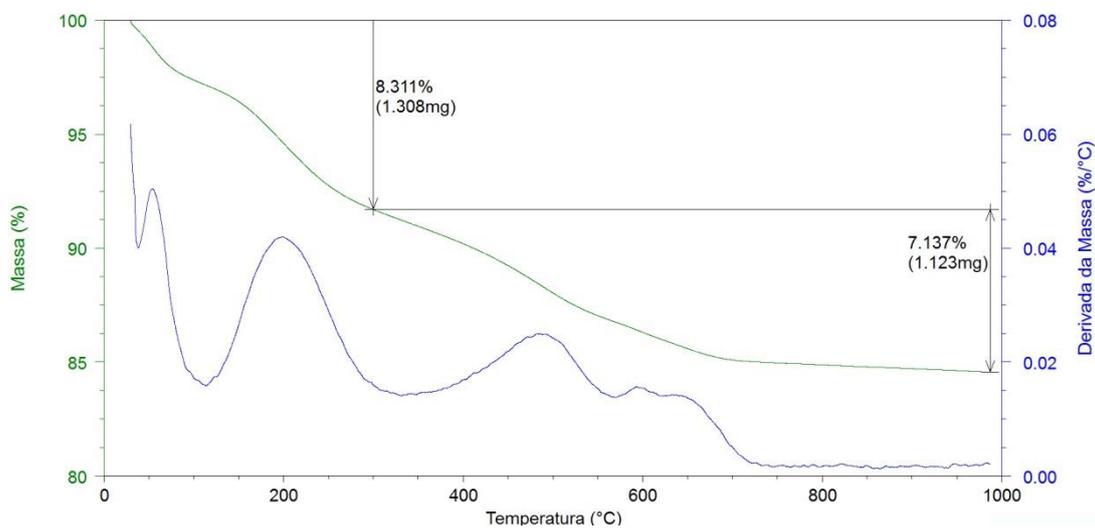


Figura 65. Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW23 submetida à adsorção gasosa de piridina.

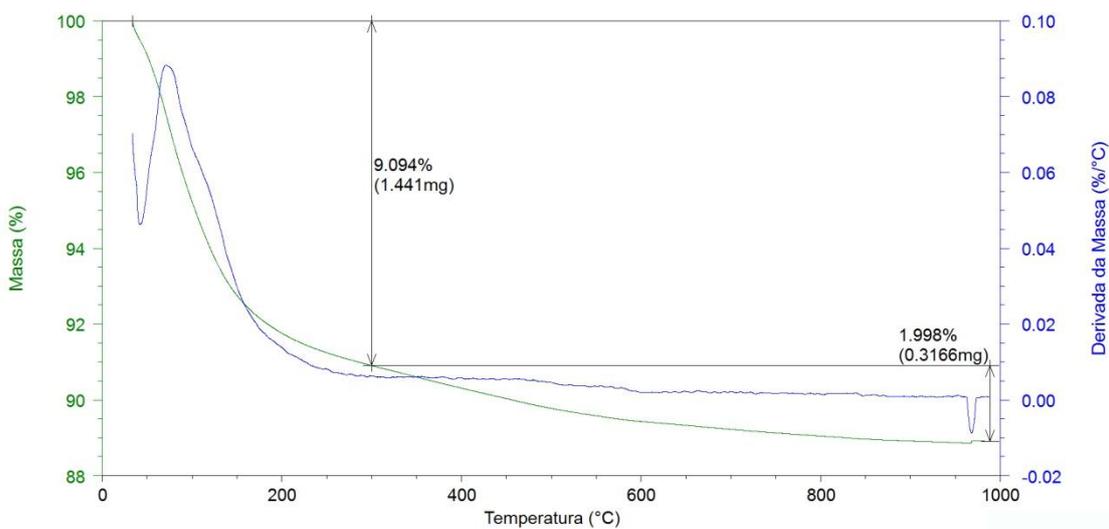
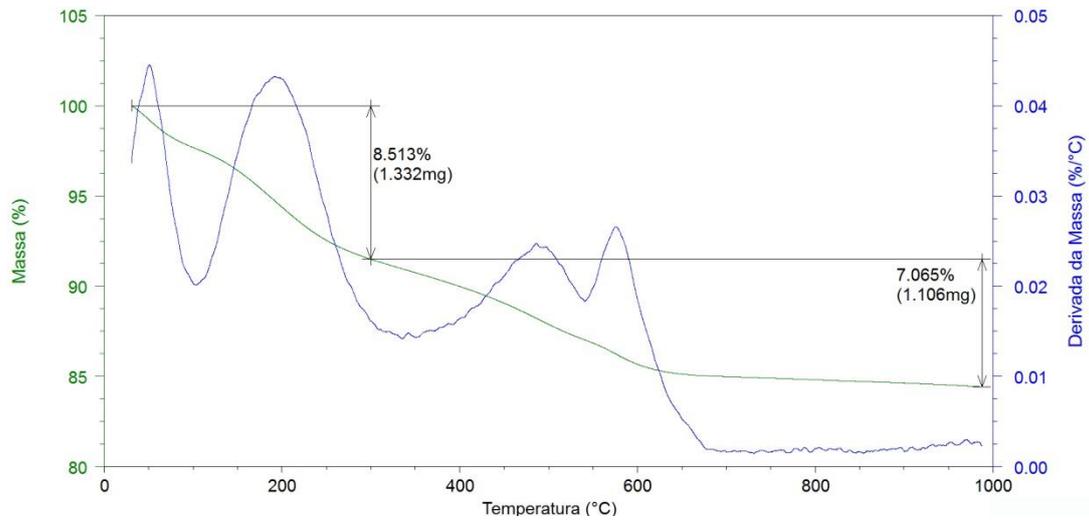
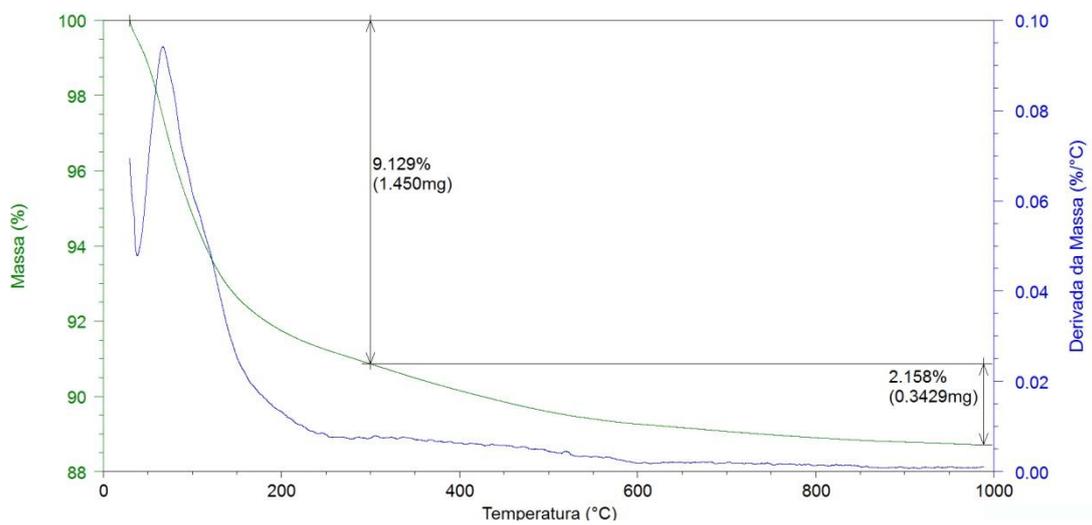


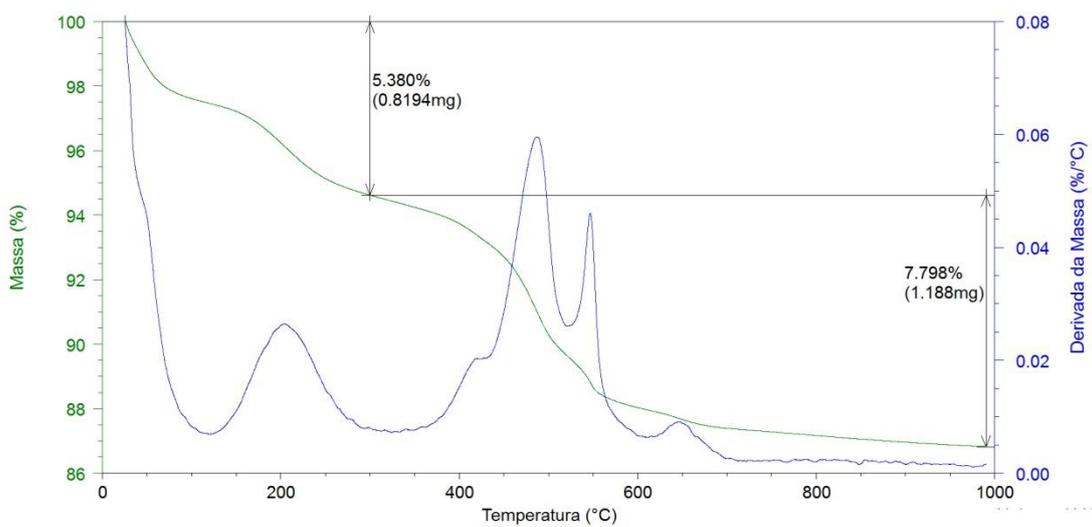
Figura 66. Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW29.



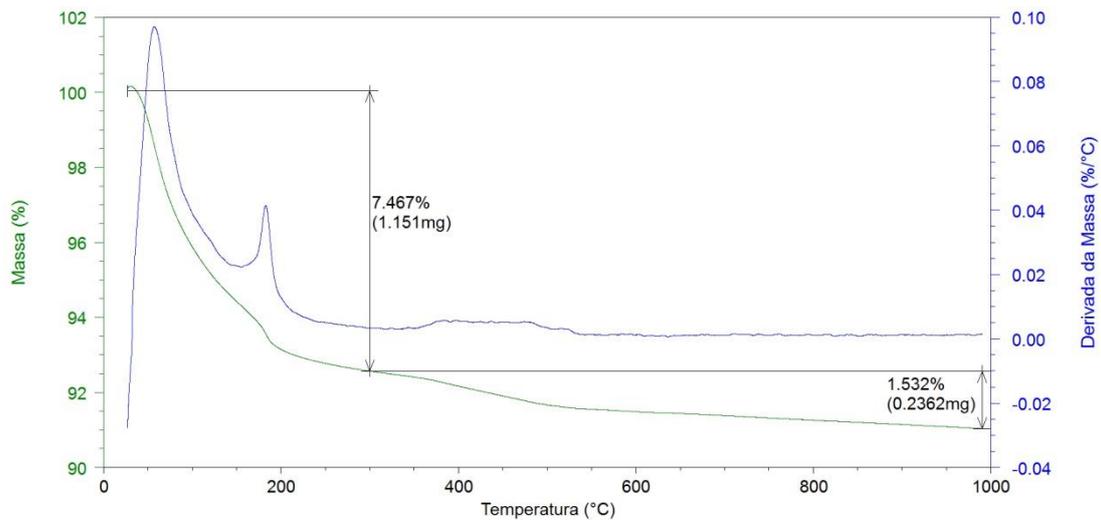
**Figura 67.** Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW29 submetida à adsorção gasosa de piridina.



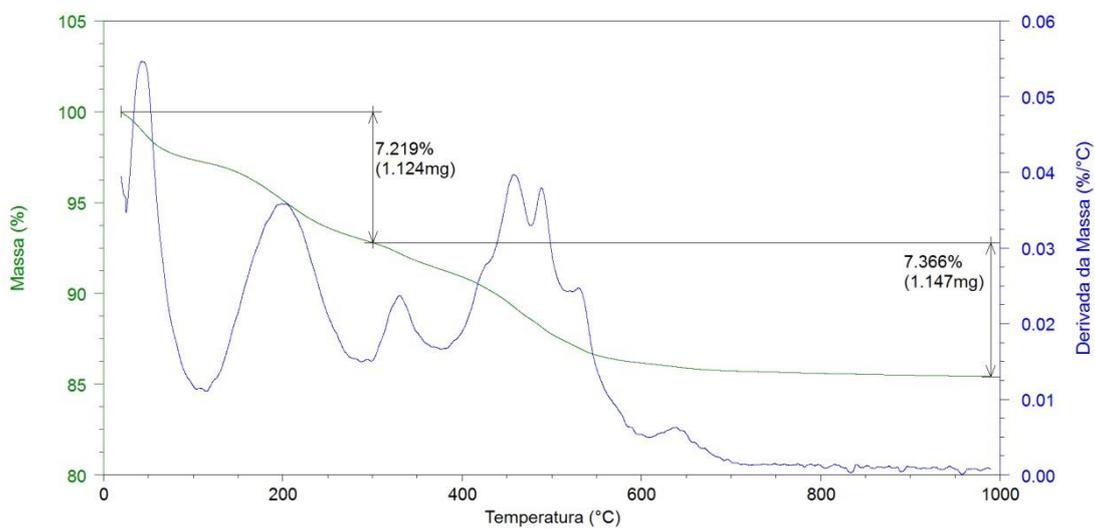
**Figura 68.** Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW33.



**Figura 69.** Curvas de TG/DTG da amostra BHSiW33 submetida à adsorção gasosa de piridina.

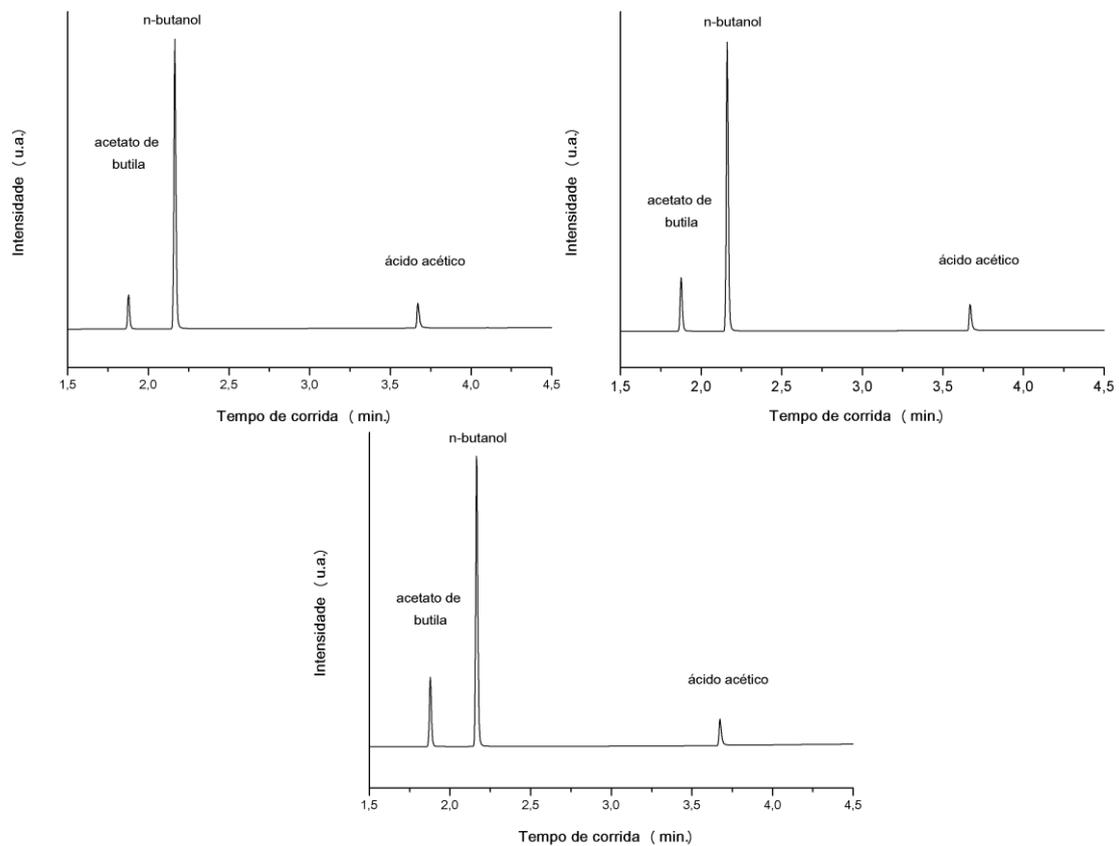


**Figura 70.** Curvas de TG/DTG da amostra MMBHSiW50.

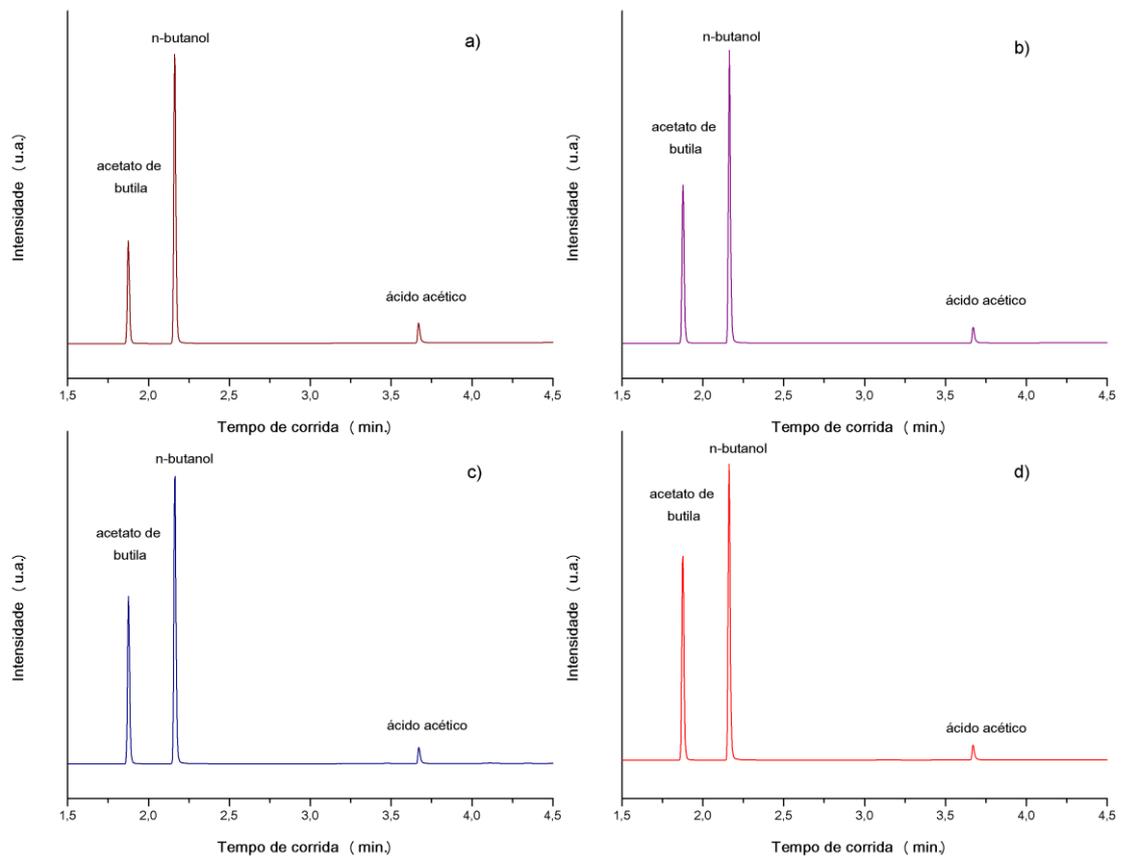


**Figura 71.** Curvas de TG/DTG da amostra MMBHSiW50 submetida à adsorção gasosa de piridina.

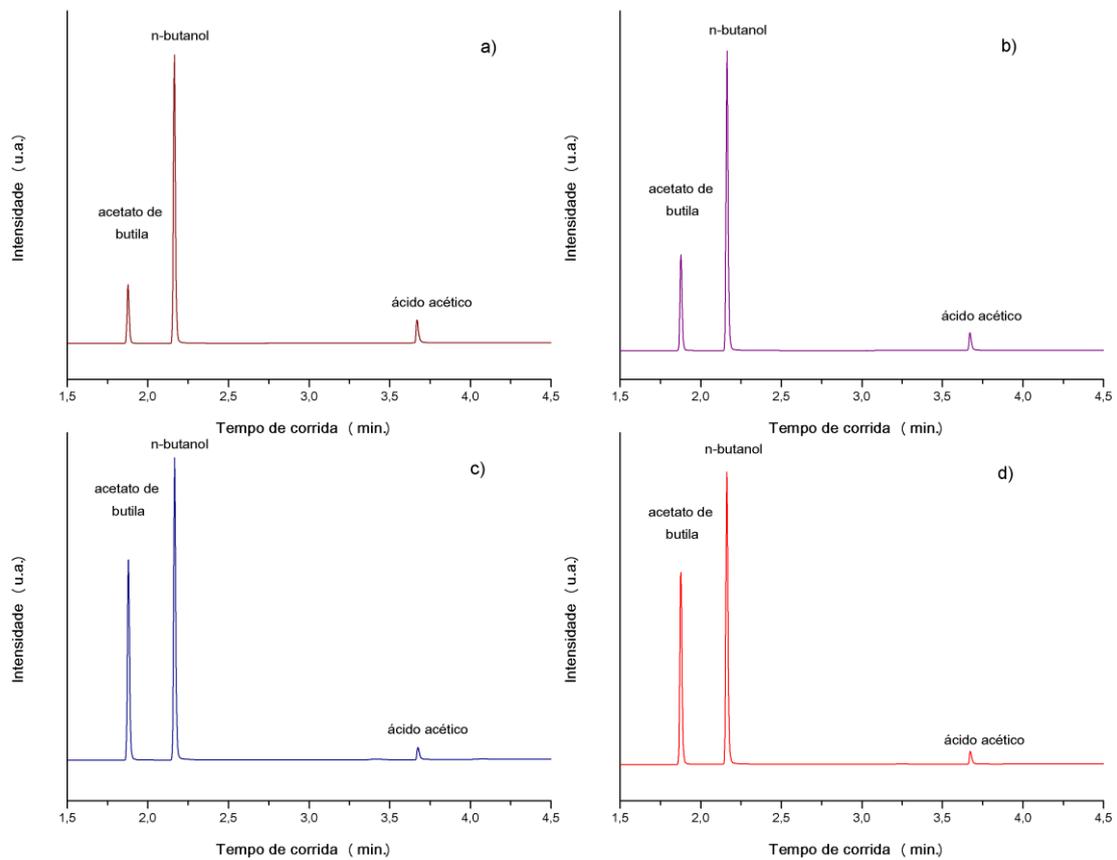
## Anexo IV. CROMATOGRAMAS



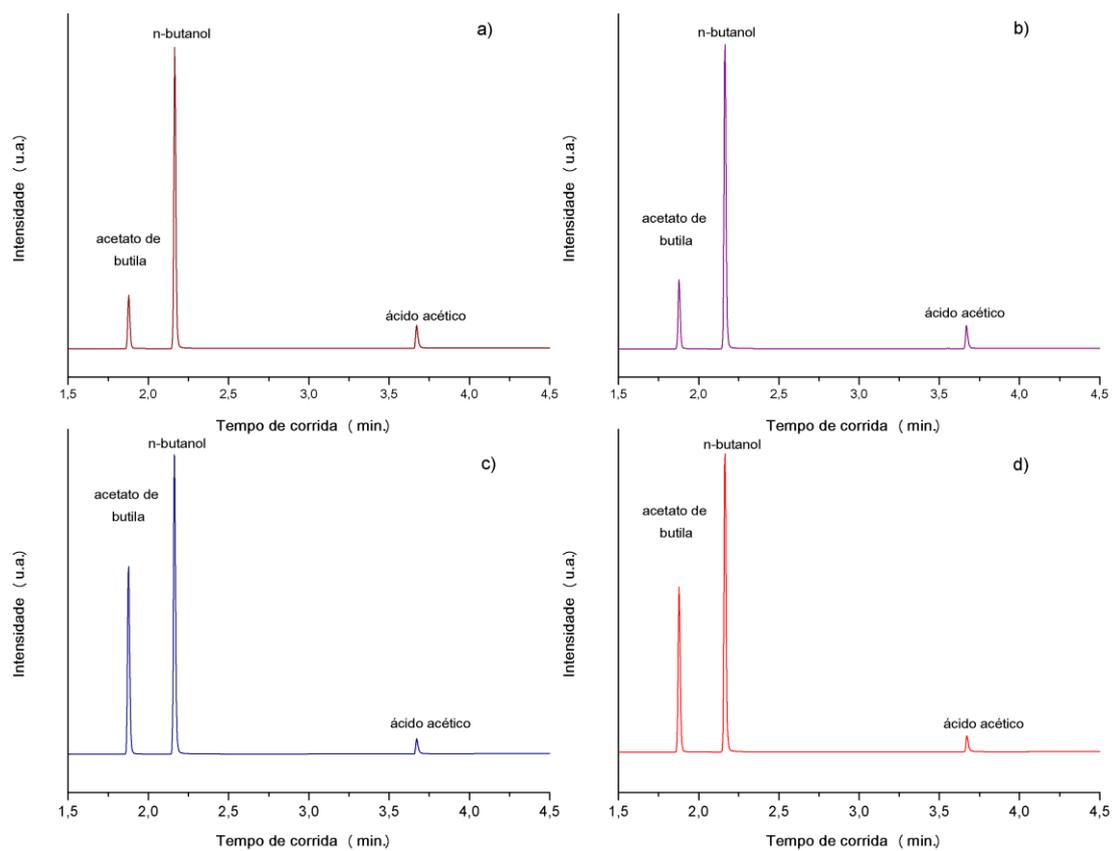
**Figura 72.** Cromatogramas do branco das reações de esterificação, em triplicata.



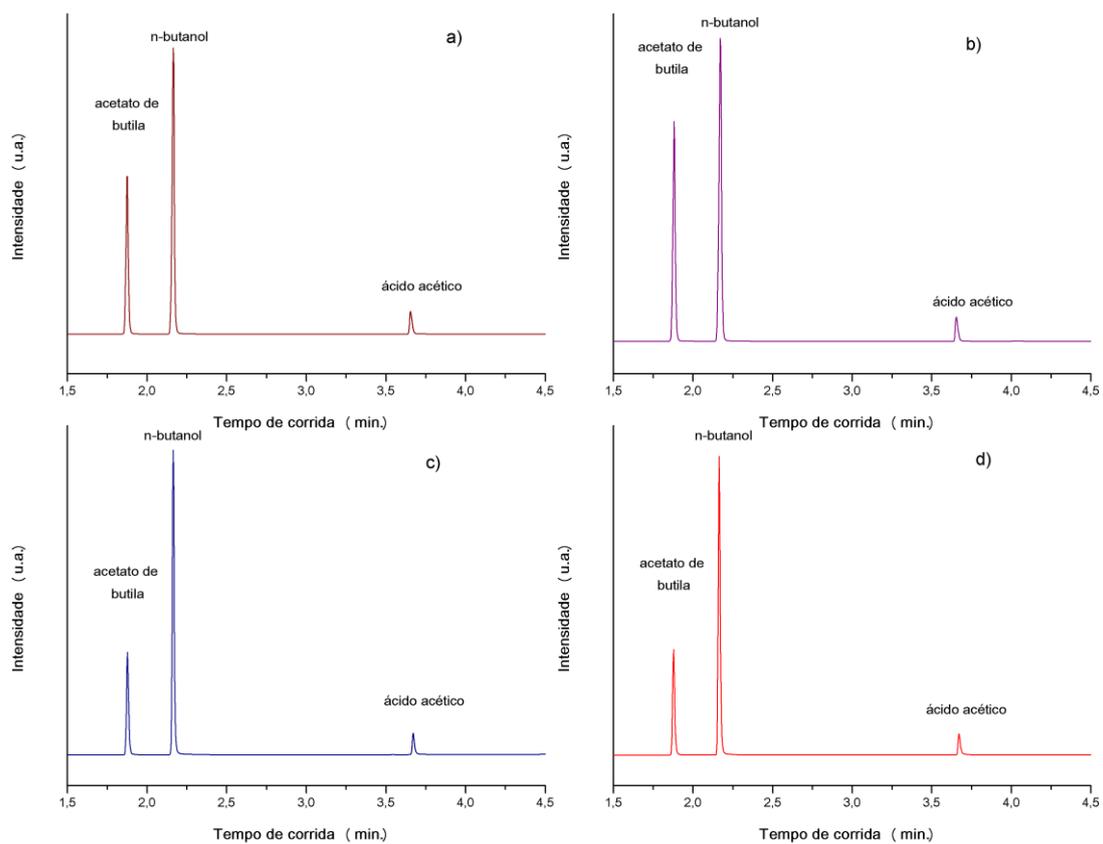
**Figura 73.** Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.



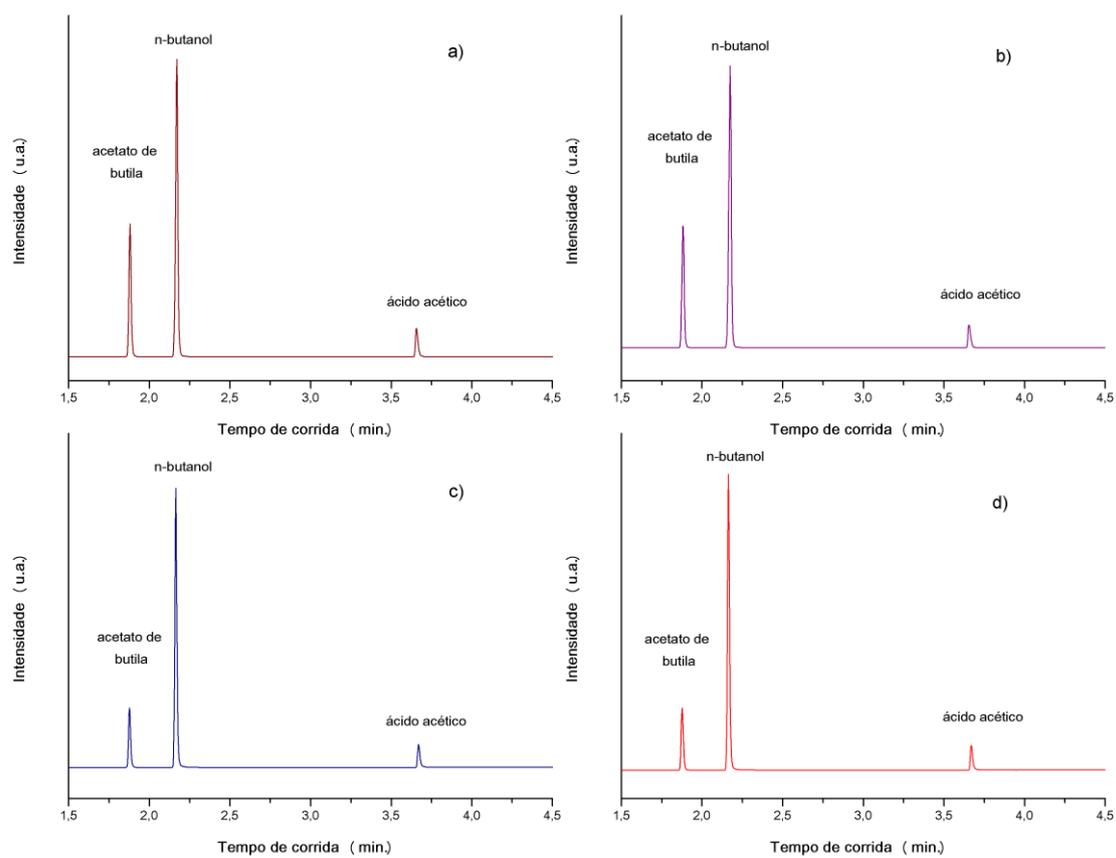
**Figura 74.** Cromatogramas do segundo ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.



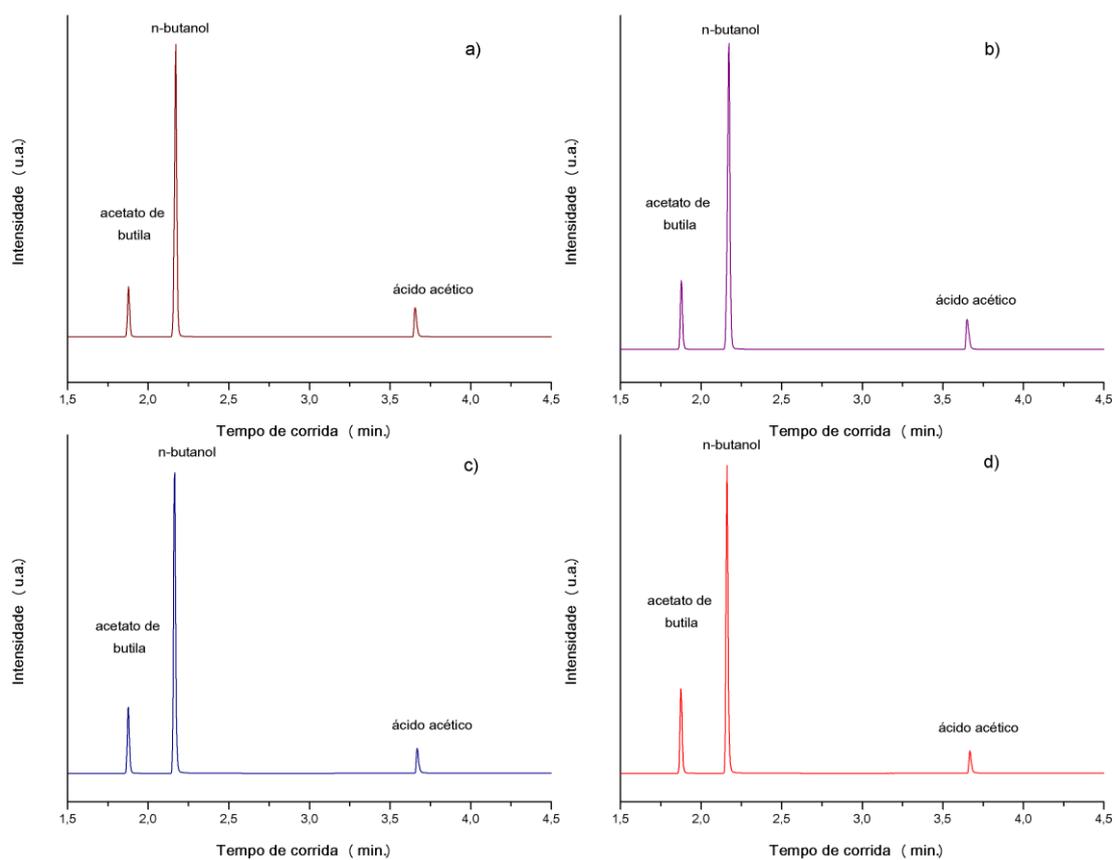
**Figura 75.** Cromatogramas do terceiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHPW16, (b) BHPW23, (c) BHPW29 e (d) BHPW33.



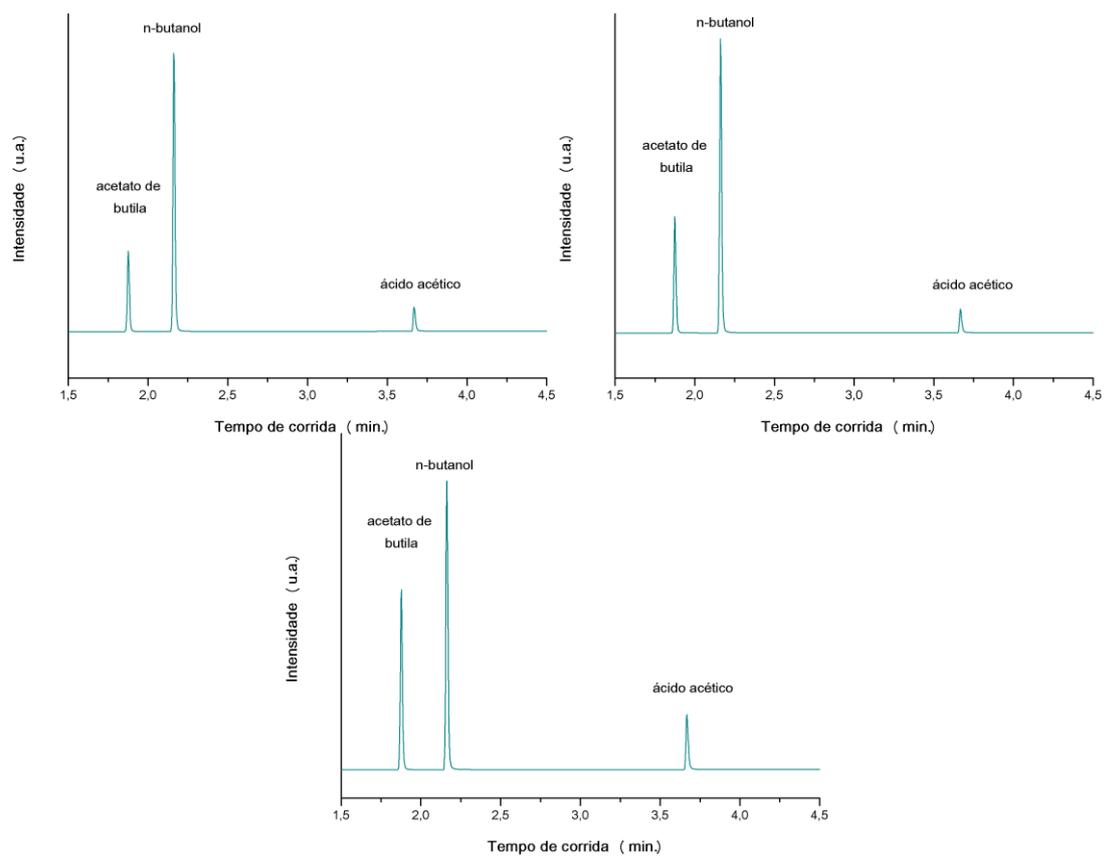
**Figura 76.** Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.



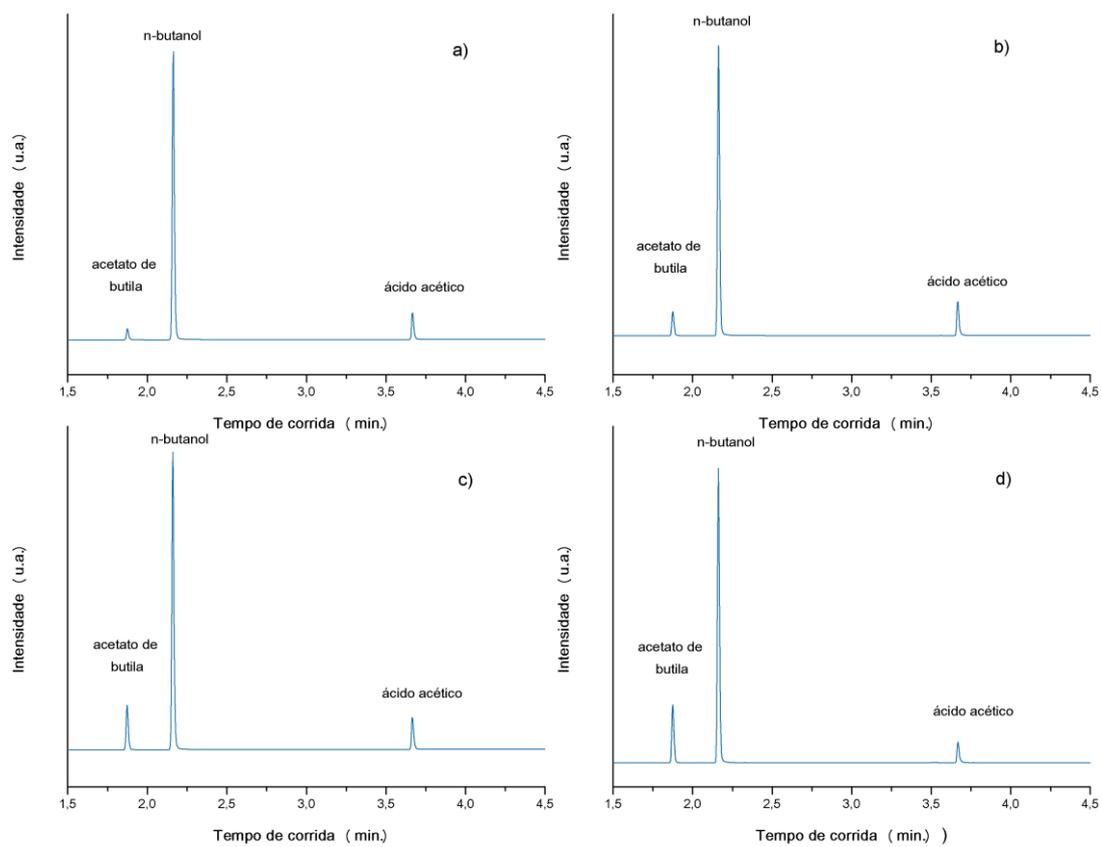
**Figura 77.** Cromatogramas do segundo ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.



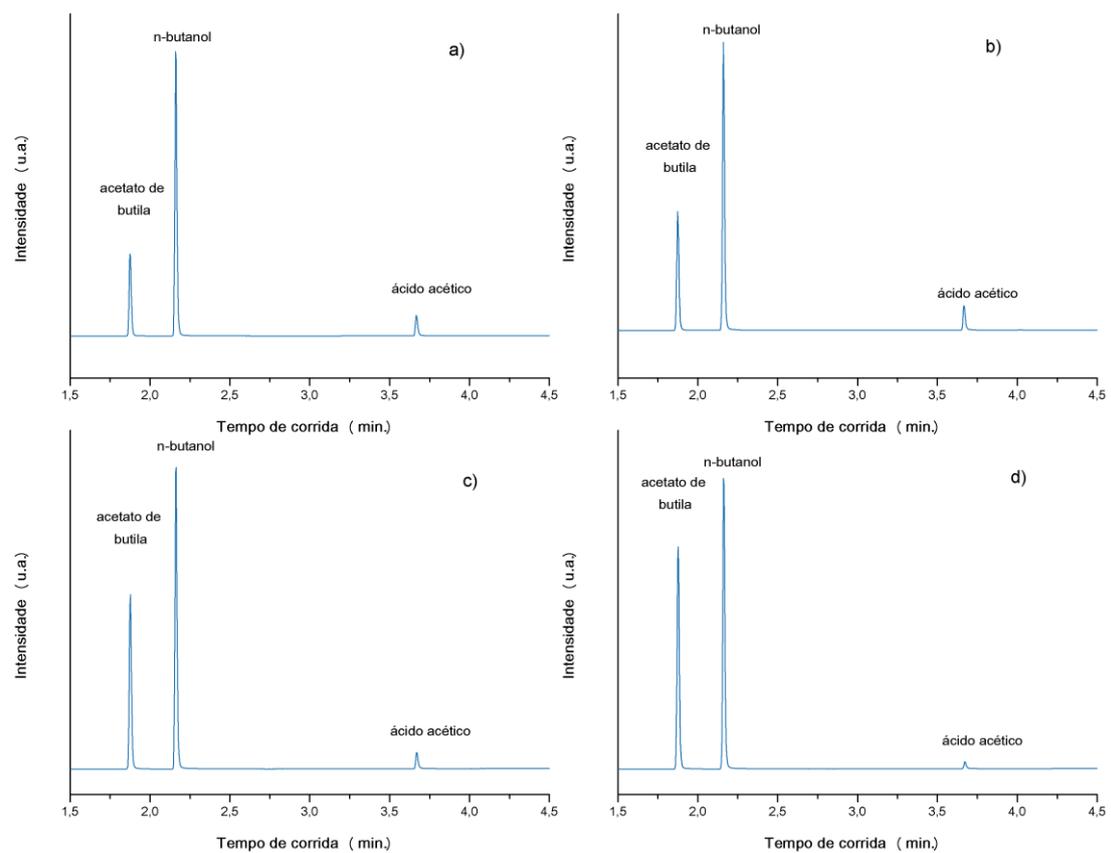
**Figura 78.** Cromatogramas do terceiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) BHSiW16, (b) BHSiW23, (c) BHSiW29 e (d) BHSiW33.



**Figura 79.** Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisadores BHPW29 em teste de lixiviação.



**Figura 80.** Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisador BHPW16 nos tempos reacionais de: (a) 5 minutos, (b) 10 minutos, (c) 20 minutos e (d) 30 minutos.



**Figura 81.** Cromatogramas das reações de esterificação com o uso do catalisador BHPW16 nos tempos reacionais de: (a) 40 minutos, (b) 50 minutos, (c) 1 hora e 30 minutos e (d) 2 horas.