



Instituto de Química - Laboratório de Catálise

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE $H_4SiW_{12}O_{40}$ SUPORTADO
EM MCM-41**

Elon Ferreira de Freitas

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

Março - 2013

UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



Elon Ferreira de Freitas

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE $H_4SiW_{12}O_{40}$ SUPORTADO
EM MCM-41**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

Março - 2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

É com imensa satisfação que comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Elon Ferreira de Freitas**, intitulada **Sítese, caracterização e aplicação de H4SiW12O40 suportado em MCM-41** apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 18 de março de 2013.

Prof^a Dr^a Silvia Cláudia Loureiro Dias
Presidente (IQ - UnB)

Prof^a. Dr^a. Patricia Regina Sobral Braga
Membro Titular (FGA - UnB)

Dr. Júlio Lemos de Macedo
Membro Titular (IQ-UNB)

Brasília, 01 de março de 2013.



Caixa Postal 4478 - CEP: 70904-970 - Brasília - DF - BRASIL



(061) 3799-4505

Fax: (061) 3273-4149



www.unb.br/iq/pg

posiq@unb.br

Aos meus pais Ramos e Dilamarta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus que muito tem feito por mim e tem me agraciado colocando pessoas em meu caminho para me ajudar a crescer.

Sou imensamente grato aos meus pais, Ramos e Dilamarta, que sempre me ajudam, inspiram e me dão força para prosseguir. Minha mãe sempre esteve presente, e graças ao seu esforço e dedicação, tive a possibilidade de concluir o mestrado. Por todas as minhas conquistas devo agradecê-la. Por estar sempre perto com bons conselhos, amor, carinho e paciência. Agradeço ao meu pai que apóia minhas decisões, me dá suporte e confiança. Agradeço-os por ter compartilhado comigo mais esse sonho.

A minha família, especialmente, minha avó Zíbia pelo amor, carinho, orações e está sempre me ajudando nas minhas conquistas. A minha irmã Hellen Caroline, meu cunhado Edmilson, minhas sobrinhas lindas Rárika e Évilin.

A minha noiva Kali que é meu amor, melhor amiga, e muito em breve será minha esposa, que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pela paciência, pelo apoio sempre incentivando. Estou aprendendo muito ao seu lado e muito obrigado por fazer minha vida mais feliz.

À professora Sílvia pela orientação e ao professor Zeca que deu várias contribuições para a conclusão deste trabalho. Sou grato ao professor Julio que colaborou imensamente para solucionar vários problemas e deu sugestões valiosas.

Agradeço a todos os professores do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e também fazem parte da minha formação. Agradeço a professora Patrícia por me auxiliar e ensinar no período de iniciação científica.

Aos amigos do LabCat que tornam os dias de trabalho mais divertidos e também contribuíram com sugestões no trabalho. À Júlia que muito contribuiu no trabalho de bancada e que tanto me ajuda em minhas atividades acadêmicas, tirando dúvidas e me auxiliando a fazer trabalhos melhores. À Luciana, Ana Elisa, Liana, Flávia e Lucas, obrigado pela amizade.

Agradeço aos meus amigos que fazem parte de minha vida. A Márcia que é uma pessoa iluminada por Deus e que abençoou tanto minha vida com suas orações. Agradeço ao meu amigo irmão, Elieser, pela amizade e confiança, aprendi muitas coisas com ele.

Amigos da Terceira Igreja Batista do Plano Piloto que tanto têm cuidado de mim. São tantas pessoas, mas não posso deixar de agradecer à tia Carmen e ao tio Jaéd. Aos amigos da família Cocentino, tia Carminha, Fábio, Jon, Lalinha e também ao Davi.

Elon Ferreira de Freitas

Março de 2013

RESUMO

Tendo em vista a necessidade da criação de processos químicos que produzam menores quantidades de resíduos nocivos ao meio ambiente, processos convencionais vêm sendo substituídos por processos ambientalmente amigáveis. Com esse intuito, os heteropoliácidos (HPAs), que são superácidos, estão sendo utilizados em processos químicos em substituição a ácidos minerais, como HCl e H₂SO₄. No presente trabalho, desenvolveu-se materiais contendo as proporções de 17%, 23%, 29% e 50% (m/m) do HPA H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW) suportado em MCM-41. Os materiais desenvolvidos foram aplicados como catalisadores em reações com reagentes polares. No preparo dos materiais foram utilizados os métodos de impregnação aquosa simples e o método de impregnação *in situ*. Os novos catalisadores foram caracterizados por análises morfológicas de DRX e adsorção/dessorção de N₂. Resultados de RMN-RAM de ²⁹Si indicaram a presença do Si tetraédrico do H₄SiW₁₂O₄₀ nos materiais suportados. Testes de acidez foram realizados por adsorção gasosa de piridina e a identificação/quantificação dos sítios ácidos foi realizada por análise de FTIR e TG/DTG, respectivamente. Após a caracterização, os catalisadores foram submetidos 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 a técnica de cromatografia gasosa e os resultados obtidos foram satisfatórios, com rendimentos de até 87%. Utilizando o sobrenadante das reações, testes de lixiviação do HSiW foram realizados. A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) foi utilizada para detectar o Si em solução e determinar a lixiviação HSiW. A amostra que apresentou menor lixiviação foi a amostra 50%HSiW/MCM-41-IP, com lixiviação de 40% . Levando em consideração os testes catalíticos e de lixiviação, os materiais 29%HSiW/MCM-41 e 50%HSiW/MCM-41, preparados por impregnação simples, apresentaram os melhores resultados.

ABSTRACT

Given the need to develop chemical processes that produce less harmful waste chemicals to the environment, conventional processes have been replaced by environmentally friendly processes. With this aim, heteropoly acids (HPAs), which are considered superacids, are being widely used in chemical processes to replace mineral acids such as HCl and H₂SO₄. In this study, it was developed materials containing proportions of 17%, 23%, 29% and 50% (m/m) of H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW) supported on MCM-41. These materials were applied as catalysts in reactions with polar reagents. For the preparation of catalysts, it was used aqueous impregnation method and aqueous *in situ* impregnation method. The new catalysts were characterized by XRD and morphological analysis by adsorption/desorption of N₂. ²⁹Si MAS NMR results indicated the presence of tetrahedral Si of H₄SiW₁₂O₄₀ on the supported materials. Acidity tests were conducted by gas adsorption of pyridine and identification/quantification of acid sites was performed by analysis of FTIR and TG/DTG, respectively. After characterization, the catalysts were submitted to catalytic tests in the esterification reaction of n-butanol and acetic acid to produce butyl acetate. The yields of the reactions were calculated using the technique of gas chromatography and the results were satisfactory (yields of up to 87%). Using the supernatant of reactions, HSiW leaching tests were performed. The technique of atomic absorption spectrometry (AAS) was used to detect the Si in solution and to determine the HSiW leaching. The sample that showed lower leaching was 50%HSiW/MCM-41-IP (leaching of 40%). Considering the catalytic and leaching tests, the materials with 29% and 50% of HSiW/MCM-41, prepared by aqueous simple impregnation, showed the best results.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
ABSTRACT	VI
ÍNDICE	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XII
1) INTRODUÇÃO	1
1.1) SÓLIDOS MESOPOROSOS	2
1.2) SÍNTESE DA MCM-41	4
1.3) MODIFICAÇÕES NA MATRIZ MESOPOROSA DA MCM-41	6
1.4) ÁCIDO 12-SILICOTUNGSTICO ($H_4SiW_{12}O_{40}$ – HSiW)	9
1.5) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA	12
2) OBJETIVOS	14
3) PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1) MATERIAIS	15
3.2) PREPARAÇÃO DO SUPORTE MESOPOROSO MCM-41	15
3.3) PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS (x%HSiW/MCM-41) PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO AQUOSA SIMPLES	16
3.4) SÍNTESE DO CATALISADOR HSiW/MCM-41 PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO AQUOSA IN SITU	16
3.5) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA	17
3.6) TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES CATALÍTICOS	19
3.6.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	19
3.6.2) ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)	19
3.6.3) PARÂMETROS TEXTURAIS	20
3.6.4) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN-RAM)	20
3.6.5) ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA	20
3.6.6) ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA	21
3.6.7) ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG-FID)	22
3.6.7.1) CÁLCULO DO RENDIMENTO DAS REAÇÕES	22
3.6.8) TESTE DE LIXIVIAÇÃO	23

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1) CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	26
4.1.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	26
4.1.2) ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	32
4.1.3) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN-RAM).....	36
4.1.4) PÂRAMETROS TEXTURAIS.....	43
4.1.5) ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA.....	47
4.1.6) ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA	50
4.2) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA.....	53
4.2.1) ATIVIDADE CATALÍTICA	53
4.2.2) TESTE DE LIXIVIAÇÃO.....	56
5) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	59
REFERÊNCIAS	62
ANEXOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
ANEXO I. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO	69
ANEXO II. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	78
ANEXO III. CROMATOGRAMAS	89

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AAS – Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CG-FID – Cromatografia gasosa com detector ionizador de chama

CTMACl – Cloreto de cetiltrimetilamônio

DRX – Difração de raios X

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)

HPA – Heteropoliácido

HPMo – Ácido 12-molibdofosfórico

HPW – Ácido 12-tungstofosfórico

HSiW – Ácido 12-silicotungstico.

IN – Materiais preparados por impregnação *in situ*

IP – Materiais preparados por impregnação simples

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

MCM – Mobil Composition of Mater

POMs – Polioxometalatos

ppm – Parte por milhão

Py – Piridina

RAM – Rotação no ângulo mágico

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

RMN de ^{29}Si – Ressonância Magnética Nuclear de silício

T_d – Tetraédrico

TEOS – Tetraortossilicato de etila

TMS – Tetrametilsilano

ν_{as} – Vibração de estiramento assimétrico

ν_s – Vibração de estiramento simétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades em massa de acetato de butila e butanol.....	23
Tabela 2. Bandas de absorção no FTIR para HSiW puro sem calcinação. .	34
Tabela 3. Áreas relativas dos ambientes químicos, grau de condensação e %molar de Si-OH.	43
Tabela 4. Dados de adsorção da MCM-41, HSiW e %HSiW/MCM-41 preparados por impregnação simples.	46
Tabela 5. Dados de adsorção da MCM-41, HSiW e %HPW/MCM-41 preparados pelo método de impregnação <i>in situ</i>	47
Tabela 6. Relação entre sítios ácidos de Brønsted e Ligação hidrogênio....	50
Tabela 7. Quantidade de piridina adsorvida nos catalisadores em mmol, concentração de prótons (H^+) no HSiW para cada catalisador e porcentagem de neutralização dos prótons H^+	52
Tabela 8. Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila do primeiro ao quarto ciclos catalíticos.	54
Tabela 9. Lixiviação para amostras preparadas por impregnação simples..	57
Tabela 10. Lixiviação para amostras impregnadas <i>in situ</i>	57
Tabela 11. Massa de HSiW lixiviada para cada 0,1 g de catalisador utilizado.	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mesoestruturas integrantes da família M41S (modificada da referência ¹⁵).	3
Figura 2. Mecanismo de formação da MCM-41 proposto por Beck <i>et al.</i> ¹⁴	5
Figura 3. Mecanismo de formação da MCM-41 proposta por Chen <i>et al.</i> (modificada da referência ²⁴).	5
Figura 4. Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA ⁺ (cetiltrimetilamônio) e um cátion metálico. ³⁷	8
Figura 5. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura. ⁴¹	11
Figura 6. Estrutura secundária (a) e terciária (b) dos HPA. ⁴²	11
Figura 7. Estrutura geral dos ésteres (a), acetato de etila (b), acetato de butila (c).	13
Figura 8. Reação geral de esterificação.	13
Figura 9. Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com n-butanol. ⁴²	19
Figura 10. Representação esquemática do sistema simultâneo de adsorção de piridina. ⁴²	21
Figura 11. Curva analítica para teste de lixiviação por espectrofotometria de absorção atômica.	24
Figura 12. Padrão de DRX das amostras: a) MCM-41 calcinada e b) MCM-41 sem calcinar.	27
Figura 13. Representação da estrutura hexagonal da MCM-41 e elucidação dos planos (100) e (110) (modificada da referência ⁵¹).	27
Figura 14. DRX do (a) HSiW comercial sem nenhum tratamento prévio e do (b) HSiW após tratamento térmico em forno mufla a 300 °C por 4 h.	28
Figura 15. DRX da região de baixo ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IP com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.	29

Figura 16. DRX da região de alto ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IP com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.....	30
Figura 17. DRX da região de baixo ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IN com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.....	31
Figura 18. DRX da região de alto ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IN com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.....	32
Figura 19. Espectro de infravermelho da: a) MCM-41 calcinada e b) MCM-41 sem calcinar.....	32
Figura 20: Tipos de oxigênios na estrutura de Keggin. ³⁹	34
Figura 21. Padrões e amostras preparadas por impregnação: (a) HSiW comercial; (b) 50%HSiW-MCM-41; (c) 29%HSiW-MCM-41; (d) 23%HSiW-MCM-41; (e) 17%HSiW-MCM-41; (f) MCM-41 calcinada.....	35
Figura 22. Padrões e amostras preparadas <i>in situ</i> a) HSiW; b) 50%HSiW-MCM-41; c) 29%HSiW-MCM-41 d) 23%HSiW-MCM-41 e) 17%HSiW-MCM-41 f) MCM-41 calcinada.....	36
Figura 23. Espectros de RMN-RAM de ²⁹ Si da amostra (a) MCM-41 calcinada e (b) HSiW comercial.	37
Figura 24. Representação dos ambientes químicos do Si presentes na MCM-41 (modificada da referência ⁶¹).	38
Figura 25. Espectros de RMN-RAM de ²⁹ Si das amostras preparadas por impregnação simples com (a) 17% (b) 23% (c) 29% e (d) 50% de HSiW em MCM-41.	40
Figura 26. Espectros de RMN-RAM de ²⁹ Si RMN das amostras preparadas por impregnação <i>in situ</i> com; (a) 17%, (b) 23%, (c) 29% e (d)50% de HSiW em MCM-41.	41
Figura 27. Espectros de RMN-RAM de ²⁹ Si das amostras com 50% de HSiW em MCM-41 preparadas pelo método de (a) impregnação <i>in situ</i> e (b) impregnação simples.	42
Figura 28. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra MCM-41 calcinada.....	44
Figura 29. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra HSiW comercial.....	45

Figura 30. Espectro de FTIR das amostras preparadas por impregnação simples: (a) MCM-41; (b) 17%; (c) 23%; (d) 29%; (e) 50% de HSiW em MCM-41. No gráfico sobrescrito estão os espectros de (e) HSiW e (f) 50% de HSiW em MCM-41 calcinada.	48
Figura 31. Espectro de FTIR das amostras preparadas <i>in situ</i> : (a) MCM-41; (b) 17%; (c) 23%; (d) 29%; (e) 50% de HSiW em MCM-41. No gráfico inserido à direita apresenta os espectros de (e) 50% de HSiW em MCM-41 calcinada e (f) HSiW.	49
Figura 32. Análise TG/DTG da amostra 17%HSiW/MCM-IP antes da adsorção gasosa de piridina.	50
Figura 33: Análise TG/DTG da amostra 17%HSiW/MCM-IP após adsorção gasosa de piridina.	51
Figura 34. Evolução do rendimento reacional em função do número de ciclos catalíticos.	56
Figura 35. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 17%HSiW/MCM-41 IP.	70
Figura 36. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 23%HSiW/MCM-41 IP.	71
Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 29%HSiW/MCM-41 IP.	72
Figura 38. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 50%HSiW/MCM-41 IP.	73
Figura 39. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 17%HSiW/MCM-41 IN.	74
Figura 40. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 23%HSiW/MCM-41 IN.	75
Figura 41. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 29%HSiW/MCM-41 IN.	76
Figura 42. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra 50%HSiW/MCM-41 IN.	77
Figura 43. Curvas de TG/DTG da MCM-41 calcinada.	79
Figura 44. Curvas de TG/DTG da MCM-41 calcinada submetida à adsorção gasosa de piridina.	79
Figura 45. Curvas de TG/DTG do HSiW comercial.	80

Figura 46. Curvas de TG/DTG do HSiW submetido à adsorção gasosa de piridina.	80
Figura 47. Curvas de TG/DTG do material 17% HSiW/MCM-IP.	81
Figura 48. Curvas de TG/DTG do material 17%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.	81
Figura 49. Curvas de TG/DTG do material 23% HSiW/MCM-IP.	82
Figura 50. Curvas de TG/DTG do material 23%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.	82
Figura 51. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IP.	83
Figura 52. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.	83
Figura 53. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IP.	84
Figura 54. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.	84
Figura 55. Curvas de TG/DTG do material 17%HSiW/MCM-IN.	85
Figura 56. Curvas de TG/DTG do material 17%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.	85
Figura 57. Curvas de TG/DTG do material 23%HSiW/MCM-IN.	86
Figura 58. Curvas de TG/DTG do material 23%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.	86
Figura 59. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IN.	87
Figura 60. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.	87
Figura 61. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IN.	88
Figura 62. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.	88
Figura 63. Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) 17%HSiW/MCM-41 (b) 23%HSiW/MCM-41, (c) 29%HSiW/MCM-41, (d) 50%HSiW/MCM-41.	90

1) INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável é uma das preocupações da atualidade. Ao longo dos anos, o homem extraiu da natureza matéria prima necessária para o desenvolvimento da sociedade e também, sem se preocupar com as consequências, jogou inúmeras quantidades de lixo, produtos tóxicos e dejetos na natureza. Devido aos problemas ambientais provocados pelo mau uso dos recursos naturais, atualmente, existe uma grande preocupação com a preservação da natureza. Na química, busca-se esta preservação através de processos químicos que aplicam o desenvolvimento tecnológico em processos mais limpos, os quais produzem pouco ou nenhum tipo de substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente. ¹

Em 1836, J.J. Berzelius definiu catalisadores como compostos que aumentam a velocidade de uma reação química e que não são consumidos no processo. ² Ao longo dos anos a definição de catalisadores foi aprimorada e pela IUPAC catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar o padrão global da energia de Gibbs na reação. O catalisador pode ser tanto um reagente como um produto da reação. A catálise, quando realizada por um dos produtos de uma reação, é chamada de autocatálise. O termo catálise, também é muitas vezes, é utilizado quando a substância é consumida na reação. ³

Os catalisadores não alteram a variação da entalpia de uma reação, mas atuam diminuindo a energia de ativação das reações químicas. Essa diminuição da energia de ativação resulta em condições mais brandas no decorrer das reações e conseqüentemente na economia de recursos naturais. Mesmo diminuindo a energia de ativação e trazendo benefícios em diversas sínteses, alguns catalisadores são inadequados devido à dificuldade de separá-los do meio reacional e o uso desses catalisadores resulta na produção de resíduos indesejáveis. ⁴ Certos catalisadores homogêneos apresentam esta desvantagem e a fim de contorná-la, catalisadores sólidos vêm sendo desenvolvidos para várias reações. Por serem processos nos quais os

reagentes e produtos não estão na mesma fase dos catalisadores, a separação entre catalisadores e produtos pode ser feita por processos simples, como: filtração, centrifugação e também decantação. ⁴

A atividade catalítica em processos homogêneos muitas vezes supera a atividade em processos heterogêneos, entretanto devido à formação de resíduos se faz necessário a criação de processos catalíticos ambientalmente amigáveis. Por isso, estudos que procuram o desenvolvimento de novos catalisadores sólidos para reações heterogêneas apresentam interesse crescente. Na catalise homogênea os heteropoliácidos (HPA) são utilizados e podem ser classificados como superácidos ambientalmente amigáveis. Um dos grandes interesses na catálise é a utilização desses materiais suportados em peneiras moleculares para aplicação como catalisadores heterogêneos. ^{5,6}

O grande interesse dos pesquisadores nesta área é fazer com que a atividade catalítica dos HPA suportados permaneça a mesma ou até aumente em relação à catálise homogênea e que os superácidos se fixem no suporte e não apresentem lixiviação. Estudos indicam que a atividade catalítica de materiais contendo HPA suportado pode ser equivalente ao HPA puro, entretanto com as vantagens da catalise heterogênea. ^{8,9}

Para o aumento da área superficial e acessibilidade de heteropoliácidos (HPA), sólidos mesoporosos são amplamente utilizados como suportes para HPA e promovem o desenvolvimento de novos catalisadores. ^{5,6,8,10} O grande desafio da catálise reside na elaboração de processos ambientalmente amigáveis e para isso faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores com seletividade, atividade catalítica e estabilidade térmica melhor que os catalisadores clássicos. ¹¹ Portanto, a catálise heterogênea pode contribuir para o desenvolvimento desses novos processos químicos em substituição a catalisadores homogêneos convencionais.

1.1) SÓLIDOS MESOPOROSOS

Na catálise heterogênea, as zeólitas têm atraído a atenção de vários pesquisadores, pois são sólidos com capacidade de catalisar diversos tipos de

reações. Apesar das vantagens desse material, como a alta acidez e elevada área superficial, um grande inconveniente que elas apresentam é a limitação às grandes moléculas de reagentes. Por esse motivo, pesquisadores buscaram resolver este problema com a síntese de materiais com diâmetros de poros maiores que o das zeólitas.¹² Pela classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais microporosos possuem poros menores que 2 nm, os materiais mesoporosos possuem poros entre 2 e 50 nm e os materiais macroporosos são aqueles com diâmetro de poros maiores que 50 nm.¹²

Em 1969, foi reportada na literatura a primeira síntese de um material mesoporoso, mas esse material não foi reconhecido como mesoporoso por não apresentar uma caracterização consistente.¹³ Já em 1992, um trabalho de pesquisadores da Mobil Oil Corporation reportou um novo material que foi denominado como MCM-41.¹⁴ O nome desse material faz referência à Mobil Composition of Matter. Essa peneira molecular pertence à família M41S de peneiras mesoporosas. Também integram à família M41S, a MCM-41, a MCM-48 e a MCM-50 e o que diferenciam esses materiais é basicamente o arranjo tridimensional de cada uma. Essas mesoestruturas estão apresentadas na Figura 1.

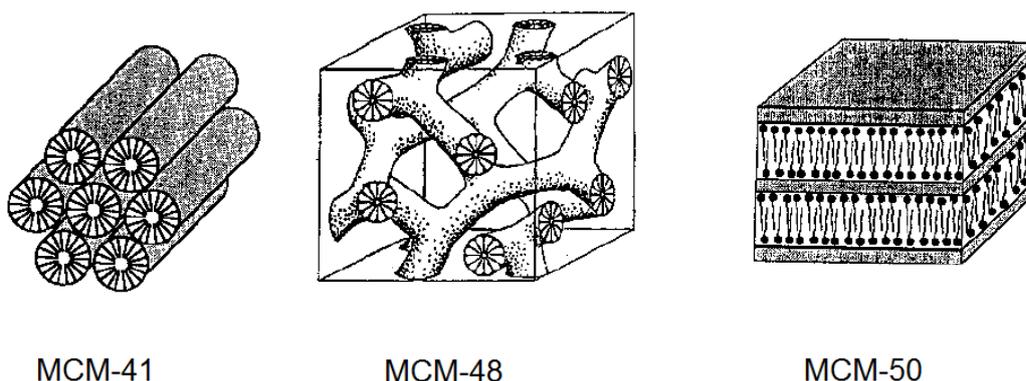


Figura 1. Mesoestruturas integrantes da família M41S (modificada da referência¹⁵).

A MCM-41 possui arranjo hexagonal, a MCM-48 arranjo cúbico e sistemas de poros tridimensionais e a MCM-50 apresenta uma instável

estrutura lamelar. O membro mais estudado da família, e conseqüentemente mais importante, é a MCM-41, que desde a sua criação em 1992, muitos estudos relacionados a ela podem ser encontrados.^{16,17}

O que faz a peneira molecular MCM-41 ser o membro mais importante da família são as suas características estruturais como ordenamento de mesoporos de longo alcance, tamanho ajustável dos poros que podem variar de 15 a 100 nm (facilitando a difusão dos reagentes e produtos no interior dos poros), e a distribuição em um arranjo hexagonal.²² Este material mostra-se promissor por possuir alta área superficial ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e por possuir alta estabilidade térmica, suportando temperaturas de até 900 °C.¹⁰

1.2) SÍNTESE DA MCM-41

A MCM-41 é um material formado apenas por silício, possuindo paredes amorfas e poros com ordenamento de longo alcance. A forma, reportada na literatura, a qual se obtém maior sucesso na síntese de materiais mesoporosos é através do uso de moléculas molde ou modelo, chamadas, também, de templates.²³ Os agentes direcionadores podem possuir tamanhos distintos, sendo possível a síntese de materiais com diversos diâmetros de poro. Para a síntese da MCM-41, usualmente, utiliza-se um solvente (água), um agente direcionador (haleto de cetiltrimetilamônio), uma fonte de silício como o tetraortossilicato de etila (TEOS) e a síntese pode ser catalisada por um ácido (HCl) ou por uma base (NH₄OH).^{8,24,25} Ao final da síntese, os poros estarão obstruídos pelo agente direcionador e sua remoção pode ser realizada através de calcinação.

O mecanismo de formação da MCM-41 foi proposto originalmente em um trabalho realizado por Beck *et al.*,¹⁴ no qual, por meio da observação de microscopia e de difração de raios X, foi proposto o mecanismo ilustrado na Figura 2.

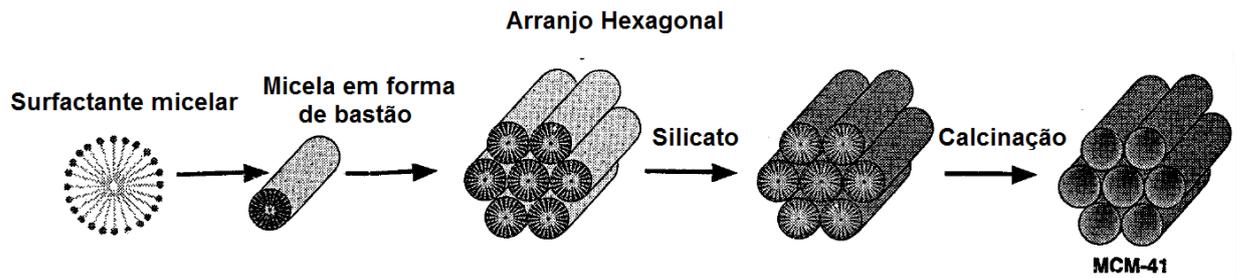


Figura 2. Mecanismo de formação da MCM-41 proposto por Beck *et al.*.¹⁴

Esses autores sugeriram que o surfactante se organiza de maneira a formar micelas em forma de bastões, os quais atuam como agente direcionador da formação da MCM-41. O surfactante se aglomera dando origem às micelas em forma de bastões e em seguida, esses bastões são agrupados, formando um arranjo hexagonal, cuja estrutura é chamada de “cristal líquido”. Após a formação da estrutura cristalina líquida o silício é condensado na superfície dessa estrutura.¹⁴ Ao término da condensação, a MCM-41 está formada, entretanto, com os poros obstruídos pelo direcionador, o qual pode ser removidos por tratamento térmico.

Chen *et al.*²⁶ fizeram investigações sobre esse mecanismo por meio de análises de RMN de ¹⁴N. Neste trabalho, não foi possível observar a forma de cristal líquido anunciada por Beck *et al.*, portanto, foi sugerido o mecanismo indicado na Figura 3.

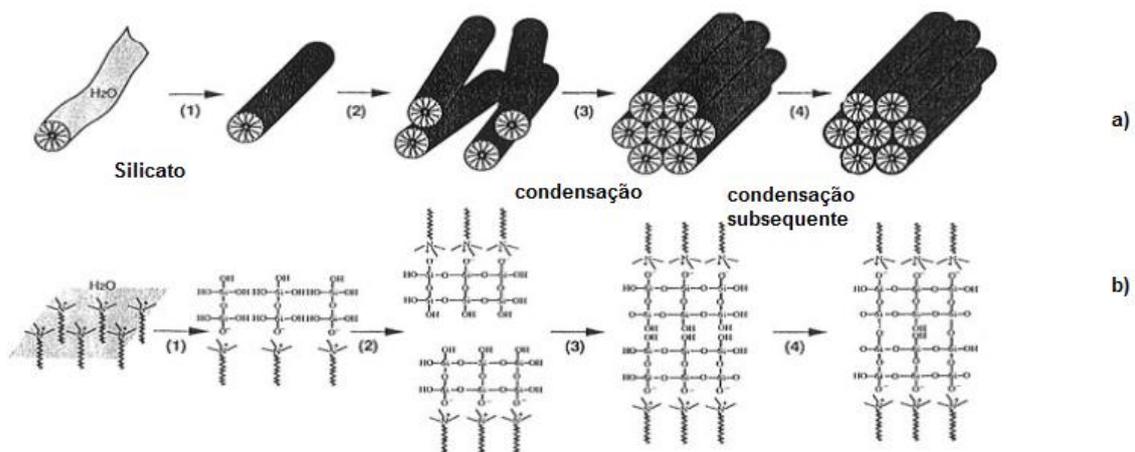


Figura 3. Mecanismo de formação da MCM-41 proposta por Chen *et al.* (modificada da referência²⁴).

No mecanismo proposto por Chen *et al.*, não existe a presença de uma estrutura cristalina líquida hexagonal. Então foi proposto que após a formação das micelas em forma de bastão, o silício se deposita ao redor das micelas e posteriormente esses bastões se agrupam para formar o arranjo hexagonal característico da MCM-41. Este mecanismo revela-se o mais coerente e o mais aceito. Neste mecanismo, a repulsão eletrostática é levada em consideração e é devido a essa repulsão que a estrutura de cristal líquido não é formada. Portanto, após o bastão do agente direcionador ser formado ele é recoberto por uma camada de silicato e, posteriormente, ocorre a condensação dos grupos silanóis.²⁶

A parte (a) da Figura 3 representa a formação da MCM-41 por uma visão macro do mecanismo e a parte (b) mostra de maneira mais detalhada aspectos moleculares do mecanismo. Inicialmente, é representado o agrupamento das moléculas para a formação da micela em forma de bastão, na qual podemos visualizar que a parte polar das moléculas interage com o silício. Após a formação dos bastões, estes se agrupam e os grupos silanóis de um bastão sofrem condensação com grupos silanóis de outro bastão, sendo assim a estrutura hexagonal formada com os poros obstruídos.²⁶

1.3) MODIFICAÇÕES NA MATRIZ MESOPOROSA DA MCM-41

Após a descoberta da MCM-41 esperava-se que o problema da difusão (existente em zeólitas) fosse resolvido e que os novos materiais apresentassem sítios ácidos tão fortes quanto os sólidos microcristalinos das zeólitas. Entretanto, alguns trabalhos mostraram que a nova peneira molecular não possuía sítios tão fortes como os das zeólitas.^{27,28}

Devido a essas descobertas, vários pesquisadores buscaram modificar algumas propriedades da peneira molecular e aperfeiçoar sua atividade catalítica deste material através da incorporação de átomos de titânio,¹⁶ vanádio,²⁹ boro,³⁰ gálio,³¹ paládio,³² ferro,³³ níquel³⁴ e nióbio.³⁵

Alguns trabalhos recentes apresentam, além de metais e óxidos, a modificação da peneira molecular por meio da inserção de polioxometalatos como heteropoliácidos^{8,36} e suas formas lacunares⁹. Essa incorporação pode

ser realizada de várias formas, como: método direto de incorporação, troca iônica do direcionador e impregnação.

1.3.1 *Método direto de incorporação*

A peneira molecular pode ser modificada no momento de sua síntese e o precursor do íon metálico ou outros materiais que se deseja incorporar no suporte são adicionados lentamente no meio reacional. Utilizando esse procedimento, os materiais usados na modificação do suporte condensam-se em torno das micelas, permitindo que os íons metálicos ou outros materiais sejam incorporados nas paredes externas e na estrutura interna dos mesoporos. Embora, esse seja um método simples de ser aplicado, o material inserido deve resistir ao tratamento térmico de calcinação, necessário para a remoção do direcionador. A calcinação da MCM-41 para a remoção do direcionador ocorre, geralmente, à temperatura de 550 °C e supera a temperatura de degradação dos HPA. Apesar desse inconveniente, Baoshan *et al.* utilizaram esse método para suportar HPA em MCM-41 calcinando o material à temperatura de 400 °C.⁹

1.3.2 *Troca iônica do direcionador*

Este é um método pós-síntese ou indireto, pois a modificação da matriz ocorre após sua síntese. O método consiste em trocar o surfactante catiônico por um metal também catiônico. O surfactante utilizado na síntese da MCM-41 interage com a superfície do poro do material mesoporoso de sílica por forças coulômbicas. O processo, mostrado na Figura 4, ilustra a redução das forças da interação entre a parede do suporte com o direcionador ao passo que um cátion metálico se aproxima.³⁷

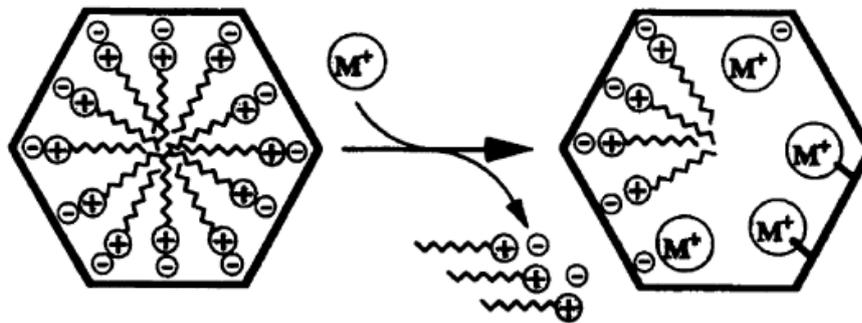


Figura 4. Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA⁺ (cetiltrimetilamônio) e um cátion metálico.³⁷

Para possibilitar o acesso dos cátions e a remoção do direcionador utiliza-se uma solução aquosa ou alcoólica contendo o precursor metálico, sendo a solução aquecida e submetida à agitação. Os cátions inseridos se ligam à parede do suporte e, diferentemente, do que ocorre no método de modificação direto, as espécies metálicas não substituem átomos de silício presentes nas paredes da peneira molecular.

1.3.3 Impregnação

É um método simples e rápido e por isso, muito utilizado no preparo de novos materiais suportados. Existem basicamente duas formas de impregnação, a incipiente e por evaporação simples. O que diferencia essas formas é a quantidade de solvente utilizada no processo. Na impregnação por evaporação simples a quantidade de solvente utilizada excede o volume de poros do suporte.³⁸ Pode-se utilizar um balão com uma solução aquosa do precursor desejado e mantendo o sistema sob agitação magnética e aquecimento até a completa evaporação do solvente. Já na impregnação incipiente, o volume de solvente utilizado é calculado por análise do volume de poro do suporte, e o volume de solvente utilizado não excede o volume de poro do suporte.¹⁶

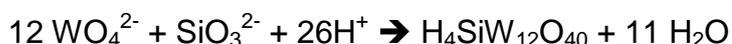
Ao final dos processos de impregnação o material pode ser calcinado para que o suporte fixe de maneira efetiva ao material suportado. Mesmo sendo muito utilizado no preparo de catalisadores heterogêneos, o método não

garante que o metal ou outro tipo de material que se deseja inserir no suporte fique ligado de maneira efetiva nas paredes do suporte. Também, pode ocorrer a obstrução parcial ou até completa dos poros, resultando em uma contração da rede ou diminuição do ordenamento de longo alcance da MCM-41.

No presente trabalho foi proposta outra forma de impregnação, a qual será chamada, no presente trabalho, de impregnação *in situ*. O método consiste em sintetizar o material a ser suportado em uma solução contendo o suporte. Por possuir características e propriedades interessantes do ponto de vista catalítico o ácido 12-silicotungstico foi escolhido para o estudo.

1.4) ÁCIDO 12-SILICOTUNGSTICO ($H_4SiW_{12}O_{40}$ – HSiW)

Polioxometalatos (POMs) são aglomerados aniônicos formados por poliedros MO_x nos quais os metais M, chamados de átomo adenda, se ligam compartilhando átomos de oxigênios. A partir da condensação desses poliedros os ânions podem assumir diversas formas. Os aglomerados formados apenas por um metal e por oxigênios são chamados de isopoliânions e os aglomerados que contém, além do metal e de oxigênios, algum heteroátomo são chamados de heteropoliânions. A fórmula geral dos polioxometalatos podem ser $[M_xO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_xO_y]^{n-}$, sendo $z \leq x$, $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ e o valor de x é variável.³⁹ Para a obtenção de um HPA é necessário uma fonte de átomos adenda (W ou Mo) e uma fonte de um heteroátomo solubilizado em solução ácida. Um exemplo é a reação para a formação do ácido 12-silicotungstico:



O primeiro polioxometalato que se tem conhecimento foi preparado por Berzelius em 1826.⁴⁰ O composto preparado a partir de molibdato de amônio e ácido fosfórico produzindo um precipitado amarelo foi o 12-fosfatomolibídico. Outros POMs foram sintetizados, mas a estrutura desses materiais foi determinada apenas um século após sua descoberta. Após alguns pesquisadores como Rosenheim, Miolati e Linus Pauling trabalharem tentando compreenderem a estrutura dos POMs, apenas em 1933 J. F. Keggin conseguiu determinar a estrutura dos poliânions.⁴⁰

A partir de informações adquiridas por difração de raios X, Keggin mostrou que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ era formado por octaedros WO_6 ligados entre si por arestas e vértices compartilhando átomos de oxigênios. O ânion de Keggin possui a fórmula $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{(x-8)}$. Nesta fórmula, X representa o átomo central que pode ser Si^{4+} , P^{3+} , Ge^{4+} , etc. Como exemplos de HPA com estrutura de Keggin tem-se o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, etc. O termo $(x-8)$ representa a carga do ânion de Keggin e x é o número de oxidação do heteroátomo central. O metal M da estrutura de Keggin geralmente é Mo^{6+} ou W^{6+} , porém, estes podem também ser substituídos por vários outros metais como V^{5+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , dentre outros. Cada átomo M se liga a seis átomos de oxigênios formando 12 octaedros MO_6 que se agrupam entre si, compartilhando arestas e vértices, formando quatro tríades M_3O_{13} . O átomo central X fica envolvido pelas tríades, possui geometria tetraédrica e compartilha com cada tríade um átomo de oxigênio. O ânion de Keggin possui simetria global tetraédrica (T_d).^{29,30}

A estrutura possui 40 oxigênios que podem ser divididos em quatro tipos. O primeiro tipo são os que se ligam ao átomo central (indicado na Figura 5 como Oa). O segundo tipo são os que ligam uma unidade MO_6 à outra pela aresta, formando tríades M_3O_{12} (Oc). O terceiro tipo são os que ligam uma tríade à outra (Ob) através dos vértices. Por último, existem os oxigênios terminais (Od). A estrutura descrita acima é chamada de estrutura primária e é representada pela Figura 5.

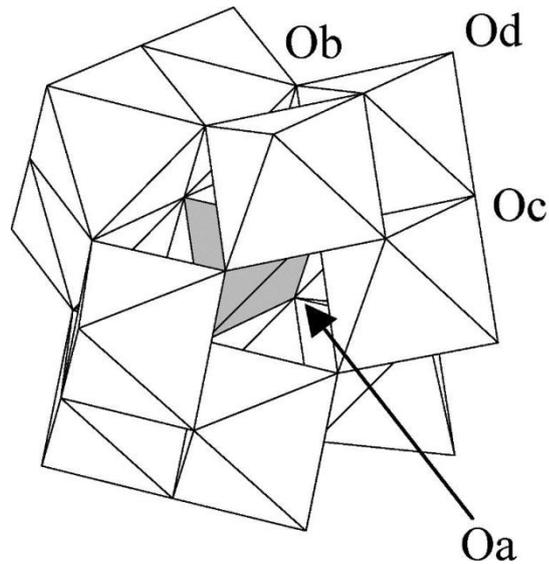


Figura 5. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura.⁴¹

A estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária é o aglomerado de várias estruturas secundárias como ilustrado na Figura 6. Propriedades como estrutura porosa, distribuição de poros referem-se à estrutura terciária.

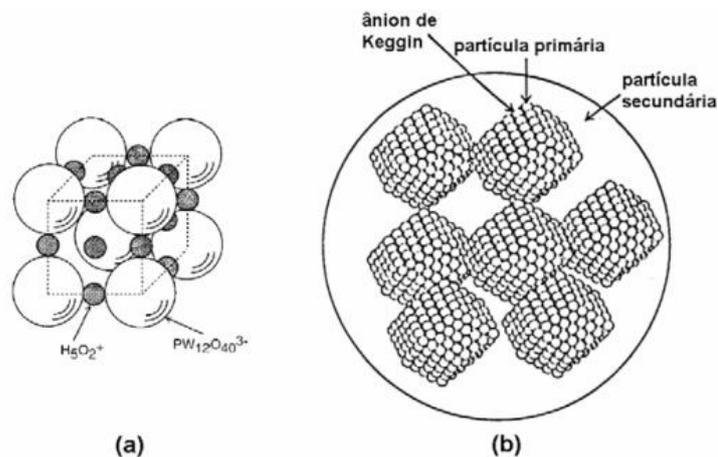


Figura 6. Estrutura secundária (a) e terciária (b) dos HPA.⁴²

HPA com estrutura de Keggin são considerados superácidos e ambientalmente são mais aceitos do que ácidos minerais. Esses HPA são ácidos de Brønsted extremamente fortes, possuem atividade catalítica em

reações de catálise ácida e de oxidação-redução, sendo também utilizados em catálise bifuncional e em fotocatalise de oxidação de compostos orgânicos.³⁹

Quanto à solubilidade, os HPA possuem alta solubilidade em solventes polares como água, baixa solubilidade em alcoóis de cadeias carbônicas grandes e cetonas e são praticamente insolúveis em solventes orgânicos. Sua principal desvantagem é a sua pequena área superficial ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por isso existem vários estudos relacionados à utilização de HPA suportados em materiais que possuem grande área superficial. Com a incorporação efetiva dos heteropoliácidos no suporte é possível utilizar HPA em catálise heterogênea em solventes nos quais o HPA seria solúvel.⁴¹

1.5) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA.

Os ésteres são compostos orgânicos que possuem fórmula geral $\text{RCO}_2\text{R}'$. Os ésteres são amplamente utilizados industrialmente como solventes e também como aromatizantes⁴³ e, quando produzidos a partir de ácidos orgânicos e alcoóis de cadeias pequenas, produzem substâncias de grande importância industrial.^{44,45} Por exemplo, o acetato de butila é uma substância utilizada para a produção de vernizes, perfumes artificiais, aromatizantes, películas fotográficas e plásticos.⁴⁶

A produção convencional para obtenção de produtos de reações de esterificação envolvem a utilização de catalisadores por ácidos minerais como H_2SO_4 , HCl , HF , H_3PO_4 e ClSO_2OH . Após as reações, esses ácidos citados devem ser neutralizados acarretando a formação de quantidades expressivas de sais.⁴⁵

A estrutura geral e alguns exemplos de ésteres são apresentados na Figura 7. A esterificação consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e alcoóis. Esta é uma reação orgânica reversível e os produtos principais são o éster e a água (Figura 8). Algumas substâncias indesejáveis, que não o produto principal da reação, podem ser produzidas por reações laterais. Uma dessas reações pode produzir alcenos pela desidratação dos alcoóis e a formação de ésteres pela auto-condensação dos alcoóis.⁴⁴

Alguns trabalhos da literatura mostram o uso de um aparato experimental chamado Dean-Starck para a remoção da água formada na reação de esterificação.¹⁰ É um aparato interessante para aplicação industrial, pois com a remoção de água dos produtos o equilíbrio da reação é deslocado para a formação de produtos. Porém, para efetuar testes com catalisadores é interessante não usar este sistema, pois assim pode-se verificar a real influência do catalisador na reação.

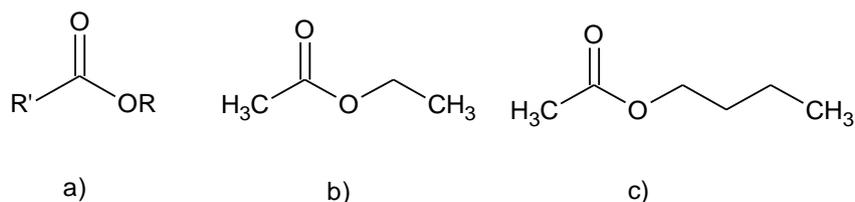


Figura 7. Estrutura geral dos ésteres (a), acetato de etila (b), acetato de butila (c).

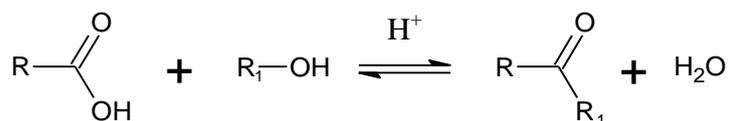


Figura 8. Reação geral de esterificação.

As reações de esterificação se desenvolvem muito lentamente sem a presença de um catalisador. Entretanto, com a presença de algum ácido forte, o equilíbrio da reação é alcançado em poucas horas.⁴⁷

2) OBJETIVOS

No presente trabalho foram estudadas algumas formas de inserção do HSiW na peneira molecular MCM-41. Objetivou-se preparar catalisadores heterogêneos baseados em HPA suportado para produção de acetato de butila. A seguir, um estudo estequiométrico foi realizado em relação às melhores propriedades catalíticas. Duas formas de suportar o HSiW na MCM-41 foram avaliadas com porcentagens variando de 17%, 23%, 29% e 50% de HSiW suportado na MCM-41.

Considerando-se que a forma de preparo dos materiais pode influenciar na atividade catalítica, foram realizados estudos em relação às formas de inserção do heteropoliácido na estrutura do suporte. A impregnação aquosa simples e o método de impregnação *in situ* foram as formas de inserção estudadas neste trabalho.

Depois de sintetizados, os catalisadores foram caracterizados em termos estruturais e morfológicos por DRX, FTIR, TG/DTA, área superficial pelo método BET e volume de poros pelo método BJH. A acidez dos materiais foi estudada pela técnica de adsorção gasosa de molécula prova (piridina) e posteriormente quantificação por análises termogravimétricas. Para confirmar a presença do HSiW na estrutura do suporte foram feitas análise de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico no estado sólido.

Em relação à reação de esterificação do n-butanol com ácido acético, os parâmetros reacionais foram otimizados, quando comparados com a literatura. A quantificação dos produtos reacionais foi feita por cromatografia gasosa.

Finalmente, estudos de lixiviação dos catalisadores foram realizados durante quatro ciclos catalíticos para as amostras preparadas por impregnação simples e por três ciclos para as amostras preparadas por impregnação *in situ*.

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) MATERIAIS

- Acetato de Butila, $C_6H_{12}O_2$, 99,5%, Vetec;
- Acetato de Etila, $C_4H_8O_2$, 99,5%, Vetec;
- Ácido 12-silicotungstico hidratado, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, >99,9 %, Aldrich;
- Ácido acético, $C_2H_4O_2$, 99,7%, Vetec;
- Ácido clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Ácido Nítrico, HNO_3 , 70%, Merck;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Brometo de potássio, KBr, P.A. 99%, Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamônio, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Cl$, solução 25%, Sigma-Aldrich;
- Etanol, CH_3CH_2OH (99,8%, Vetec), seco em peneira molecular 3A Aldrich por 24 h.
- Hidróxido de amônio, $NH_4OH_{(aq)}$, solução 30%, Vetec;
- Hidróxido de Sódio, NaOH, 99,0%, Synth;
- N-butanol, $C_4H_{10}O$, 99,4% Vetec;
- Nitrato de Prata, $AgNO_3$, pureza $\geq 99,5\%$, Aldrich;
- Padrão de silício para AAS/ICP, 998 ppm de Si, Aldrich
- Piridina, C_5H_5N , pureza $\geq 99\%$, Aldrich, destilada sob CaH_2 (Merk) em coluna vigreux;
- Silicato de Sódio, Na_2O 18% e SiO_2 63%, Vetec;
- Tetraortossilicato de etila, $Si(OC_2H_5)_4$, pureza $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich;
- Tungstato de Amônio, 99,99%, Aldrich.

3.2) PREPARAÇÃO DO SUPORTE MESOPOROSO MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi preparado pelo método descrito por Braga *et al.*⁸ Em um balão de fundo redondo de 3 L misturou-se 510 mL de solução de hidróxido de amônio concentrado com 675 mL de água tratada por osmose reversa e 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio. Manteve-se a solução sob constante agitação a 30-35 °C e adicionou-se 25 mL de TEOS gota a gota, com o auxílio de uma bureta. Após o fim do acréscimo de TEOS aguardou-se por 4 h para que a MCM-41 fosse formada. Em seguida, utilizando um filtro de placa sinterizada, filtrou-se a solução para separação da MCM-41.

O sólido foi lavado com água tratada por osmose reversa até que todo íon cloreto fosse removido do sólido. Para verificar a remoção dos íons cloreto foi utilizada uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata. Após a lavagem, a amostra foi seca por 24 h em um forno a vácuo à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois de seca, a amostra foi calcinada utilizando-se uma rampa de temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h indo até $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e permanecendo por mais 3 h. A rampa de temperatura no momento da calcinação foi adotada considerando-se os resultados apresentados na literatura por Jinga *et al.*⁴⁸ que indicam que uma calcinação em etapas provocava menores danos ao ordenamento de longo alcance do material mesoporoso.

3.3) *PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS (x%HSiW/MCM-41) PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO AQUOSA SIMPLES*

O ácido 12-silicotungstíco foi inserido no suporte pelo método de impregnação aquosa e posteriormente calcinado a 200°C . A impregnação foi realizada calculando-se a quantidade desejada de HSiW para preparação dos materiais nas proporções de 17, 23, 29 e 50% (m/m). O HSiW pesado foi dissolvido em uma solução ácida $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e, posteriormente, a solução foi adicionada ao suporte. Para cada grama de suporte utilizou-se 10 mL de solução ácida. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a aproximadamente $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a completa evaporação do solvente. A calcinação das amostras foi realizada a $200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ em atmosfera de ar.

3.4) *SÍNTESE DO CATALISADOR HSiW/MCM-41 PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO AQUOSA IN SITU*

O método proposto é baseado em um trabalho que descreve a síntese do HSiW.⁴⁹ A síntese do material foi adaptada para que este ácido fosse formado em uma solução que continha o suporte (MCM-41). Como fonte de tungstênio e silício utilizou-se o tungstato de amônio e silicato de sódio, respectivamente.

Em um béquer **A** dissolveu-se uma quantidadeⁱ de Na_2SiO_3 em 2 mL de água destilada. Em outro béquer **B** de 50 mL dissolveu-se uma quantidade adequadaⁱⁱ de tungstato de amônio em 20 mL de água destilada em ebulição. Colocou-se aproximadamente 1,0 g de MCM-41 calcinada em um balão de fundo redondo e acrescentou-se a solução contida no béquer **B**. O pH foi ajustado na faixa de 5 e 6. A seguir, a solução contida no béquer **A** foi adicionada ao balão de fundo redondo e o pH foi monitorado e ajustado para ficar entre 5 e 6. A solução foi mantida sob agitação à temperatura de 100 °C por uma hora em um sistema de refluxo. Transcorrido 1 hora, outra parte de tungstato de amônio foi adicionado à solução e novamente pH foi aferido e ajustado. Para formação do HSiW, a quantidade (em mol) de tungstato adicionada é 12 vezes mais que a quantidade de silicato. Na primeira adição de tungstato, 11 partes da quantidade necessário na síntese é acrescentada, a segunda adição corresponde à última parte restante para completar a quantidade de tungstato necessária na síntese. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento até a completa evaporação do solvente. Os materiais preparados foram calcinados em um forno mufla a 200 °C por 2 horas.

3.5) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA

As reações foram realizadas em um sistema de reação desenvolvido no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília.⁴² O sistema simulava um reator de batelada convencional, em pequena escala, evitando-se assim o uso excessivo de reagentes. Utilizou-se reatores de vidro, com capacidade de 5 mL, mini barras de agitação magnética, e tampas de borracha. A Figura 9 ilustra o sistema de reação. As etapas para o procedimento da reação de esterificação do ácido acético com o n-butanol é descrito a seguir:

ⁱ As quantidades variam de acordo com a porcentagem desejada de heteropoliácido inserida no suporte. A proporção (em mol) de silicato de sódio e tungstato de amônio adicionado deve ser de 1:12.

ⁱⁱ Na primeira adição de tungstato de amônio a quantidade de W adicionada foi 11 vezes a quantidade de mols de Na_2SiO_3 . Na segunda adição que se acrescentou a ultima parte de tungstato de amônio para que a proporção 1:12 (Silicato de sódio: tungstato de amônio) da reação fosse obedecida.

- I. O reator vazio foi pesado e, em seguida, adicionou-se uma massa de catalisador 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, promovendo assim, a liberação dos sítios ácidos e dos mesoporos do 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 (N₂) 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 1:1.
- V. Após a adição dos reagentes, uma mini-barra magnética foi inserida no frasco, sendo este vedado com a tampa de borracha.
- VI. No sistema de reação foi possível inserir, simultaneamente, até cinco reatores.
- VII. A reação ocorreu em um intervalo de aproximadamente 1 h 40 min. Sendo 20 min para o sistema alcançar a temperatura de ~110 °C e mais 20 min para o sistema ser resfriado à temperatura próxima a ambiente.
- VIII. Assim que a temperatura foi reduzida, o frasco foi levado para uma centrifuga permanecendo a 3000 rpm por 20 min. Após este procedimento foi possível realizar a separação do sólido (catalisador) e do líquido (reagentes não consumidos e produtos da reação).
- IX. O catalisador foi separado do sobrenadante, sendo o último analisado por cromatografia gasosa (CG-FID).
- X. O catalisador foi colocado em uma estufa e mantido a aproximadamente 100 °C até o momento da reutilização. A reutilização do catalisador obedeceu ao procedimento descrito acima, a partir do item II.

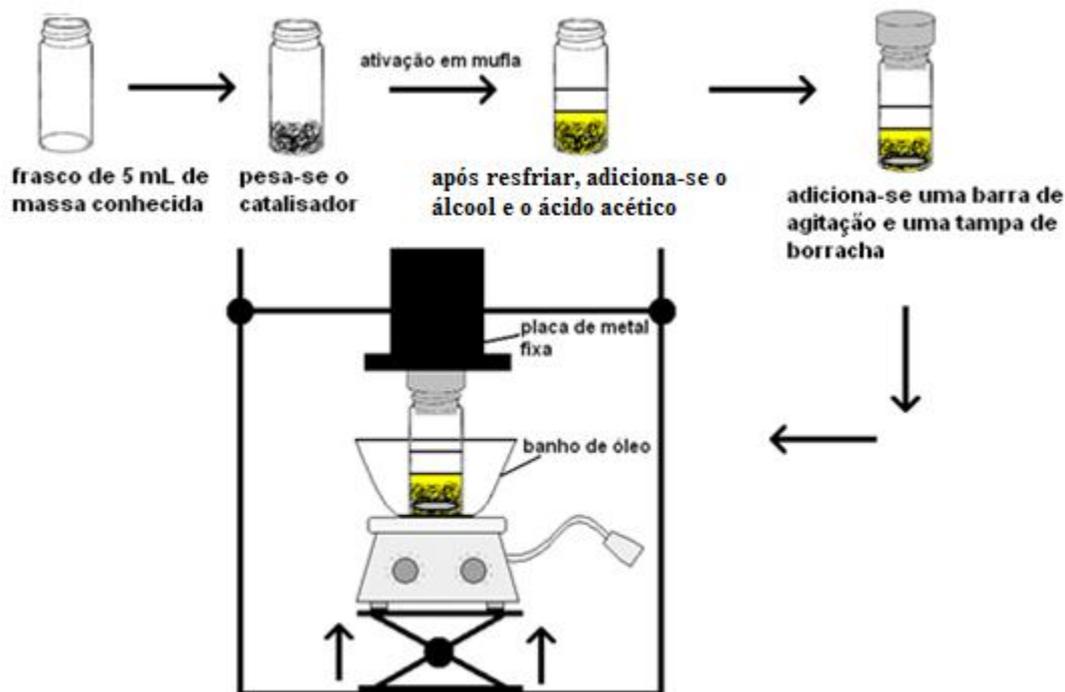


Figura 9. Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.⁴²

3.6) TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES CATALÍTICOS

3.6.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para obtenção dos difratogramas foi utilizado um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K α de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA). O ângulo de varredura variou de 1,5 a 50° com uma velocidade de 1° min⁻¹ e incremento de 0,05° para todas as amostras analisadas.

3.6.2) ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

(FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrômetro FTIR Thermo Nicolet 6700. As amostras foram diluídas em KBr na proporção 1:100 (amostra/KBr) objetivando-se verificar a presença das frequências características da estrutura da MCM-41 e do HSiW e na proporção de 10:100

(amostra/KBr) para a identificação de interações de piridina com os materiais preparados.

3.6.3) *PARÂMETROS TEXTURAIS*

Os parâmetros texturais como área superficial, diâmetro de poro e volume de poro foram adquiridos por isotermas de adsorção/dessorção a $-196,14\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um equipamento ASAP 2020 fabricado pela Micromeritics. Antes de serem analisadas, as amostras (aproximadamente 0,4 g de catalisador) foram secas por 20 h a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo. O cálculo da área superficial foi realizado a partir da isoterma de adsorção de 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 N_2 e pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) determinou-se o volume de poro total e o diâmetro de poro.

3.6.4) *RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN-RAM)*

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para caracterização dos materiais sintetizados. As aquisições foram realizadas com rotação no ângulo mágico (RMN-RAM) e foram analisados os ambientes químicos do átomo de ^{29}Si . Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus de 7,05 T que possui uma sonda de 7 mm CP/MAS. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia e este, no momento da análise, foi mantido em rotação a uma velocidade de 3 kHz. O tempo de duração do pulso foi de $5,5\text{ }\mu\text{s}$ com intervalos de 20 s. Foram realizadas 500 varreduras e o referencial para o espectro resultante foi o tetrametilsilano (TMS).

3.6.5) *ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA*

O experimento de adsorção gasosa de piridina foi realizado para quantificação dos sítios ácidos presentes em todos os materiais sintetizados e também para o HSiW comercial. Os materiais foram colocados em recipientes de alumínio, com capacidade de aproximadamente 20 mg. Cada recipiente contendo uma amostra foi colocado em um barco de porcelana, o qual foi

inserido em um forno tubular. A representação do sistema pode ser visualizada na Figura 10.

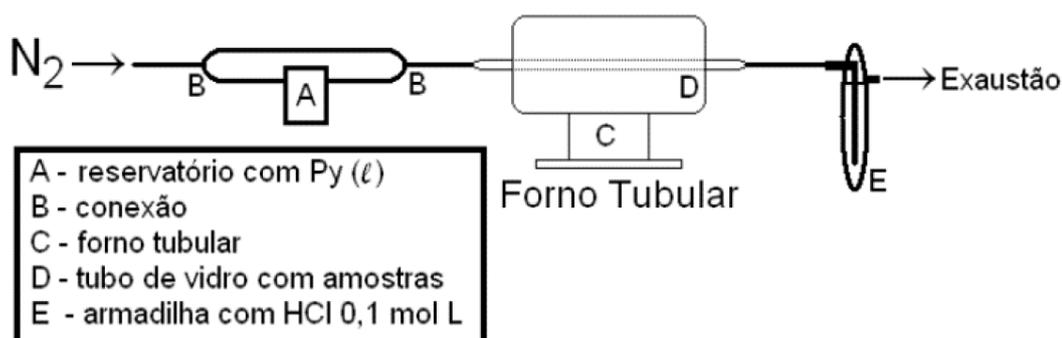


Figura 10. Representação esquemática do sistema simultâneo de adsorção de piridina.⁴²

Com as amostras dentro do forno tubular o fluxo de gás N_2 (100 ml min^{-1}) foi ligado e a temperatura elevada até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para remoção de água adsorvida pelos materiais. Posteriormente, a temperatura do forno foi reduzida para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e o fluxo de N_2 passou por um recipiente contendo piridina líquida. Após 1 h, o fluxo de piridina foi interrompido e um fluxo de N_2 foi passado pela amostra. Esta última etapa foi mantida por 1 h a 150°C para a remoção de piridina adsorvida fisicamente na superfície dos materiais.

3.6.6) ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para simular a dessorção térmica programada (TPD) em um equipamento da TA Instruments de análise simultânea TG-DSC, modelo SDT 2960. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se um cadinho de platina com 15 mg de amostra e α -alumina como referência. A análise foi realizada em atmosfera de N_2 , com fluxo desse gás a 100 mL min^{-1} .

3.6.7) ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG-FID)

A cromatografia gasosa é uma técnica muito utilizada para identificação qualitativa e também para cálculos quantitativos. A área dos sinais apresentados por CG pode ser obtida a partir da integração dos picos e a área relacionada com a quantidade de produto presente no analito. Sendo assim, esta técnica foi utilizada para a quantificação do acetato de butila no sobrenadante após o final das reações.

Após a separação do sólido do líquido, utilizando uma seringa Hamilton de 2,5 mL e uma agulha, alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram retiradas e utilizadas para a análise quantitativa. Estas alíquotas foram diretamente adicionadas nos frascos de análise. Em seguida, os recipientes foram levados ao cromatógrafo para que a leitura fosse realizada. O equipamento utilizado foi um CG-FID (GC-17A, Shimadzu) equipado com uma coluna Elite-Wax, dimensão de 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm faixa de temperatura de 20 a 250° C, da PerkinElmer.

A partir dos cromatogramas foi feita a integração dos sinais para obtenção da área do produto da reação (acetato de butila) e a área do reagente (n-butanol) presentes na mistura. O rendimento para o acetato de butila formado foi calculado para os 8 catalisadores preparados e também para reações contendo a MCM-41 pura, HSiW comercial puro e para reações sem a presença de catalisador. Os cálculos dos rendimentos das reações foram feitos a partir dos cálculos descritos abaixo.

3.6.7.1 CÁLCULO DO RENDIMENTO DAS REAÇÕES

Para obtenção do rendimento da reação utilizou-se a Equação 1. No cálculo utilizou-se apenas a área de integração do acetato de butila e a área do n-butanol:

$$\text{Rendimento \%} = \frac{(A_{\text{Acetato de butila}}) \cdot 100}{(A_{\text{Acetato de butila}} + A_{\text{n-butanol}})} \quad \text{Equação 1}$$

$A_{\text{acetato de butila}}$ corresponde à área do pico de acetato de butila e $A_{\text{n-butanol}}$ corresponde à área do pico do n-butanol.

Para verificar a validade da metodologia de quantificação foram realizadas leituras no CG-FID de amostras com proporções de acetato de butila e n-butanol conhecidas. As massas estão indicadas na Tabela 1. A partir das áreas obtidas pela leitura do equipamento e utilizando a Equação 1, foi obtida as porcentagens teóricas. Os valores das porcentagens obtidos pela Equação 1 foram relacionados com os valores de % de acetato de butila indicado na Tabela 1, fazendo assim uma curva de validação. A curva obtida apresentou $R^2 = 0,997$ indicando que o método de quantificação é adequado.

Tabela 1. Quantidades em massa de acetato de butila e butanol.

$m_{\text{Acetato de Butila}}$ (g)	m_{butanol} (g)	% de acetato de butila
0	0,8027	0,00
0,2017	0,606	24,97
0,4045	0,4071	49,84
0,6022	0,2009	74,98
0,8013	0	100,00

3.6.8) *TESTE DE LIXIVIAÇÃO*

O teste para verificar a lixiviação do HSiW foi realizada em um aparelho Espectrômetro de Absorção Atômica Varian AA 240 FS, utilizando uma lâmpada de silício.

Para a análise foi feito uma curva analítica utilizando soluções padrões de concentração de Si conhecidas e foi obtido o gráfico ilustrado na Figura 11.

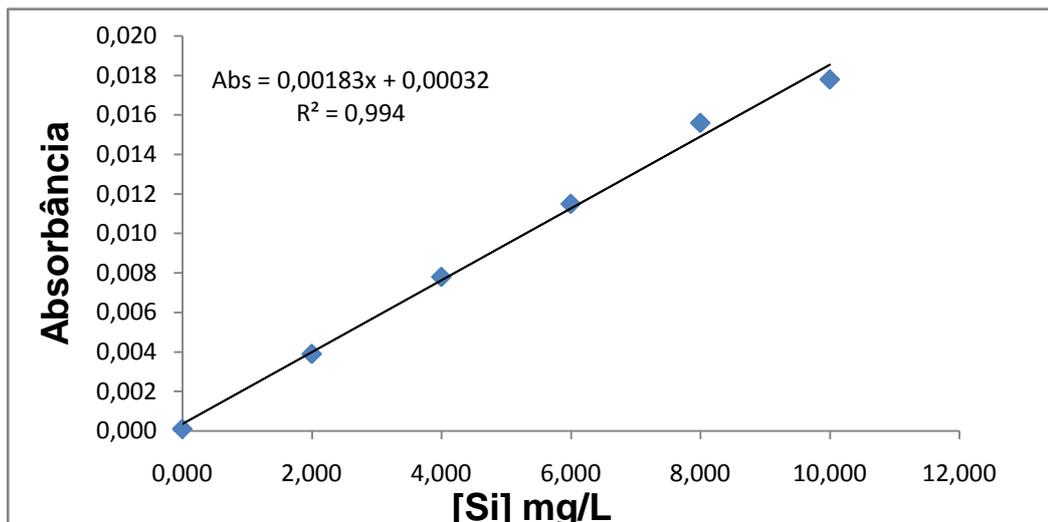


Figura 11. Curva analítica para teste de lixiviação por espectrofotometria de absorção atômica.

O objetivo do experimento foi verificar a quantidade de Si presente em uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante da reação de esterificação, a qual foi diluída para obter um volume total de 10 mL. A Equação 2 foi utilizada para determinar a porcentagem de silício que foi lixiviada do catalisador. O termo $m_{\text{Si calc}}$ corresponde à massa de silício calculada a partir da análise da solução no equipamento de absorção atômica e $m_{\text{Si cat}}$ é a massa total de silício do HSiW presente no catalisador. Os termos $m_{\text{Si calc}}$ e $m_{\text{Si cat}}$ são deduzidos pela Equação 3 e pela Equação 4, respectivamente. A quantidade adicionada de catalisador em cada reação é conhecida, e também é conhecida a quantidade de Si do HSiW que foi inserido no catalisador, tanto por impregnação aquosa como por impregnação *in situ*. No final das reações o volume de sobrenadante foi medido e esse foi utilizado para a quantificação de Si solubilizado. A quantidade de 0,5 mL foi diluída em solução aquosa de 2% (v/v) de HNO_3 para formar o volume final de 10 mL. Os resultados obtidos no equipamento foram relativos à concentração de Si presente no volume de 10 mL da solução preparada (ou em 0,5 mL do sobrenadante da reação) em ppm. Então, sabendo-se o volume final na reação foi possível calcular a porcentagem de HSiW lixiviado. Nos cálculos, considerou-se que todo Si presente em solução correspondia ao HSiW.

$$\%lixiviada = \frac{m_{Si\ calc} \times 100}{m_{Si\ cat}} \quad \text{Equação 2}$$

$$m_{Si\ calc} = \frac{[análise]_{equipamento} \times V_{t\ reação} \times V_{solução\ diluída}}{0,5 \cdot 10^6} \quad \text{Equação 3}$$

O termo $[análise]_{equipamento}$ corresponde a concentração obtida pelo equipamento em ppm; o termo $V_{t\ reação}$ é o volume total do sobrenadante obtido no final da reação; o termo $V_{solução\ diluída}$ corresponde ao volume da solução analisada, na qual 0,5 mL do sobrenadante foram diluídos para formar um volume final de 10 mL. O valor 0,5 é o volume da alíquota analisada e o termo 10^6 é o fator de transformação dos termos que estão em mL para L.

$$m_{Si\ cat} = m_{cat.ad} \times \%_{HSiW\ em\ MCM-41} \times \%_{Si\ em\ HSiW} \quad \text{Equação 4}$$

O termo $m_{cat.ad}$ é a massa de catalisador suportado utilizada na reação, o termo $\%_{HSiW\ em\ MCM-41}$ é a porcentagem de HSiW presente no catalisador suportado e por último o termo $\%_{Si\ em\ HSiW}$ é a porcentagem de silício presente no HSiW. A Equação 5 representa a Equação 2 expandida.

$$\%lixiviada = \frac{\frac{[análise]_{equipamento} (ppm) \times V_{t\ reação} \times V_{solução\ diluída}}{0,5 \cdot 10^6}}{m_{cat.ad} \times \%_{HSiW\ em\ MCM-41} \times \%_{Si\ em\ HSiW}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção serão discutidos aspectos morfológicos da matriz mesoporosa, do HSiW e dos catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação. Para isso as técnicas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, parâmetros texturais obtidos por adsorção e dessorção de N₂, termogravimetria e RMN-RAM de ²⁹Si foram utilizadas.

4.1.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada para a caracterização de materiais mesoporosos como a MCM-41. Este material possui paredes amorfas, entretanto possui ordenamento de poros de longo alcance possíveis de serem identificados por meio da técnica de DRX.^{1,9,14,24,25,26}

Após a síntese da MCM-41 foi realizada a análise de DRX para verificação da formação do material. Após a calcinação, a técnica foi utilizada para verificar se o tratamento térmico havia provocado algum dano ou se ocorrera o colapso dos poros de longo alcance. A Figura 12 mostra o difratograma da MCM-41 calcinada e sem calcinação com os respectivos picos e planos endereçados.

Através da análise de DRX foi possível verificar a presença de pelo menos três picos referentes à estrutura da MCM-41. O primeiro pico, o de maior intensidade, está relacionado ao plano (100); o segundo ao plano (110) e o terceiro está relacionado ao plano (200).¹⁴ O primeiro e o segundo plano cristalográfico estão representados na Figura 13. Pelos difratogramas obtidos pode-se confirmar que o suporte foi sintetizado com êxito.

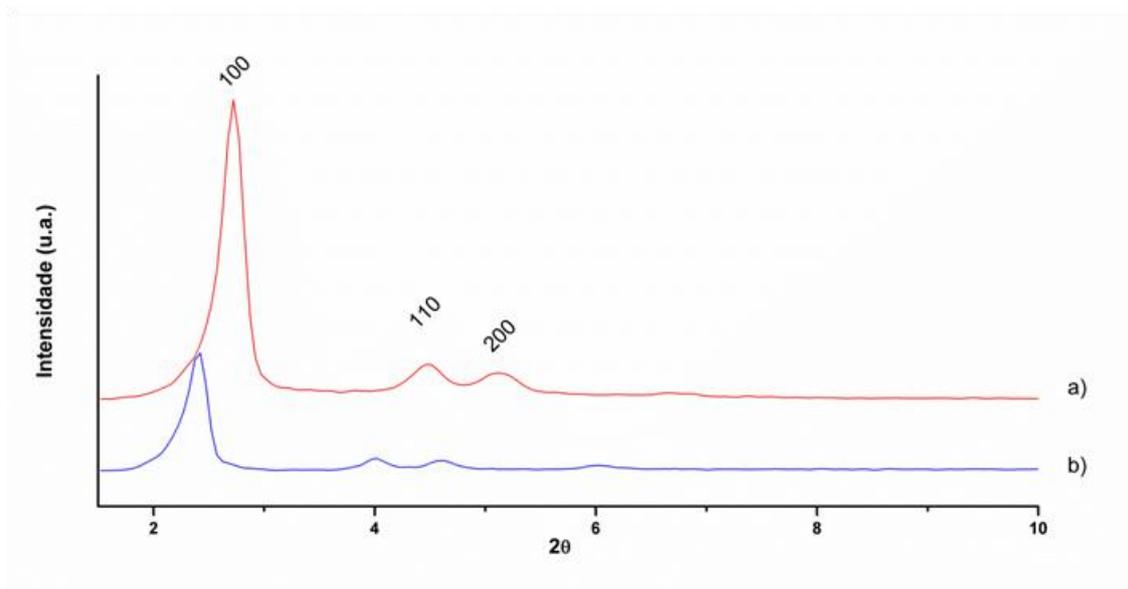


Figura 12. Padrão de DRX das amostras: a) MCM-41 calcinada e b) MCM-41 sem calcinar.

Com a calcinação do material pode-se verificar mudanças no padrão de DRX. Encontra-se na literatura que o aumento da intensidade dos picos pode ocorrer devido à remoção da fase orgânica intercalada, provocando um melhor ordenamento de poros.^{1,48,50} O deslocamento dos picos para valores de 2θ maiores é observado, provavelmente ocasionado devido a saída do agente direcionador da estrutura mesoporosa, provocando a diminuição na distância entre os planos da MCM-41 ocasionando a contração dos retículos.^{22,50}

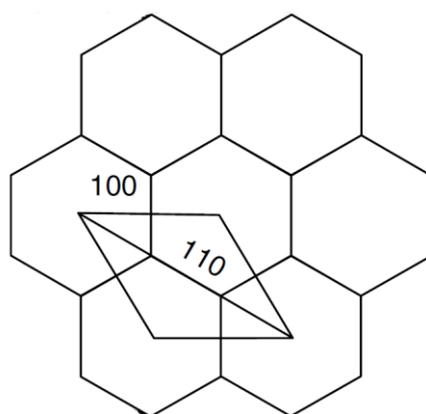


Figura 13. Representação da estrutura hexagonal da MCM-41 e elucidação dos planos (100) e (110) (modificada da referência⁵¹).

A amostra comercial de HSiW foi submetida a análise de DRX. A primeira análise foi feita utilizando uma amostra de HPA diretamente do frasco, sem prévio tratamento e a segunda análise referiu-se a uma amostra tratada a 300 °C por 4 h/ar (Figura 14). Os principais picos do HSiW comercial no difratograma foram: $2\Theta = 10,56^\circ$; $20,95^\circ$; $34,79^\circ$ e esses valores estão de acordo com a literatura.^{40,49}

O padrão de DRX do HSiW refere-se a estrutura secundária desse material e não a estrutura primária, sendo que o grau de hidratação do material está diretamente relacionado com a estrutura secundária e por isso, verificou-se mudanças drásticas no padrão de DRX da amostra sem e com tratamento térmico. Esse provocou a perda de moléculas de águas de hidratação, o que modificou o empacotamento dos cristais, ocasionando mudanças no sistema cristalino do sólido.⁵²

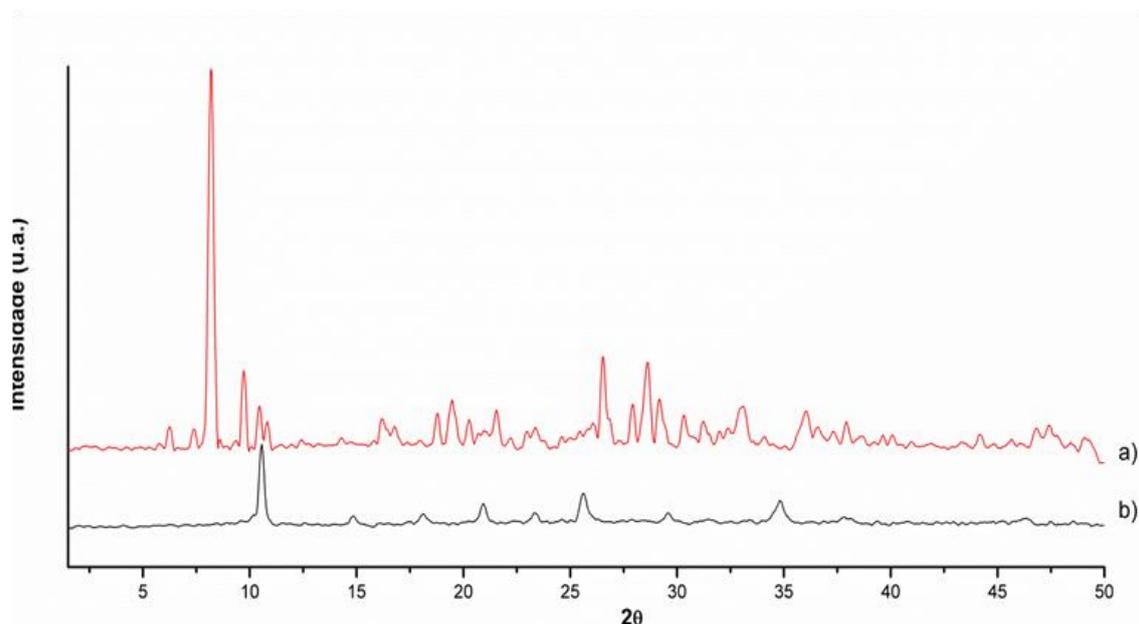


Figura 14. DRX do (a) HSiW comercial sem nenhum tratamento prévio e do (b) HSiW após tratamento térmico em forno mufla a 300 °C por 4 h.

Os novos catalisadores foram analisados por DRX e a região de baixo ângulo das amostras preparadas por impregnação simples são mostrados na Figura 15. Essa região vai de $2\Theta = 1,5^\circ$ a 10° . As curvas das amostras após a impregnação apresentam um decréscimo relevante na intensidade do pico relacionado ao plano (100). Essa queda da intensidade pode ter sido

provocada por danos ocorridos na MCM-41 após o tratamento hidrotérmico de impregnação, pois a MCM-41 pode sofrer hidrólise quando mantida em solução ácida.

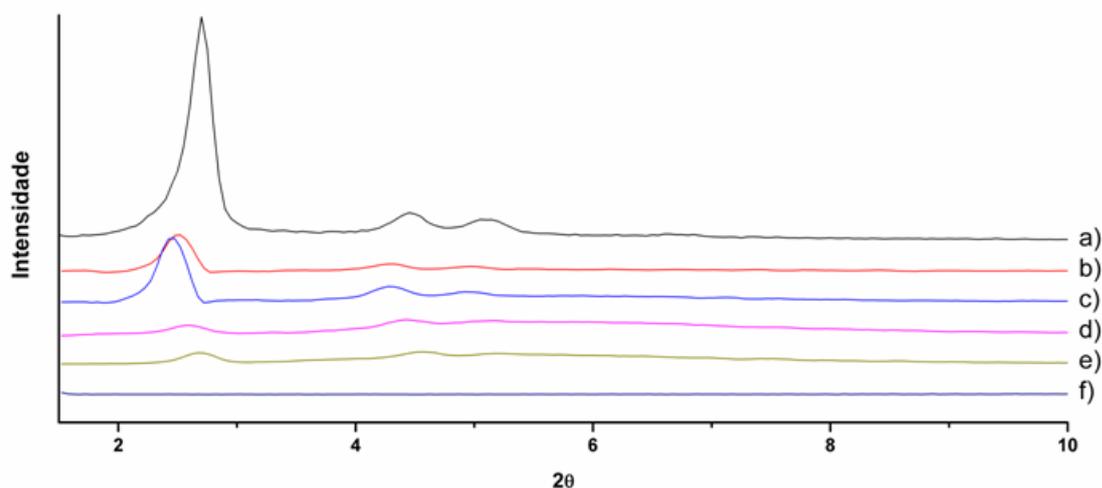


Figura 15. DRX da região de baixo ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IP com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.

A presença do pico referente ao plano (100), mesmo com a queda da intensidade, indica que após a impregnação a estrutura da MCM-41 foi mantida, porém o tratamento hidrotérmico de impregnação provocou uma alteração na estrutura dos poros, os quais foram parcialmente redimensionados.

A Figura 16 mostra a região de alto ângulo dos materiais. É nessa região que os principais picos do HSiW são observados. Não se verificou a presença de picos do HPA, sugerindo sua boa dispersão na MCM-41. Outro provável motivo de não se visualizar os picos pode ter sido pela incorporação do HSiW ter ocorrido no interior dos poros do suporte, já que a MCM-41 tem diâmetro de poros maior que os nanocristais de HSiW (1,2 nm).¹ Dessa forma, pode-se propor que o HSiW forma cristais de pequeno tamanho e se depositam nos poros e na superfície externa da MCM-41 e o HSiW presentes na superfície externa estariam bem dispersos. Khder *et al.* observaram a saturação da superfície da MCM-41 suportando quantidades maiores que 60% de

H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) no suporte, pois a partir dessa quantidade pôde-se verificar picos em $2\Theta = 10,3^\circ$; $14,5^\circ$ e $18,0^\circ$ referentes à estrutura de Keggin do HPW.¹

As amostras IP apresentaram um halo na região de $2\Theta = 15^\circ$ a 35° , aproximadamente. O surgimento desse halo pode estar relacionado à formação de fase amorfa (sílica), resultado do parcial colapso dos poros de longo alcance provocado pela hidrólise dos materiais.^{5,53}

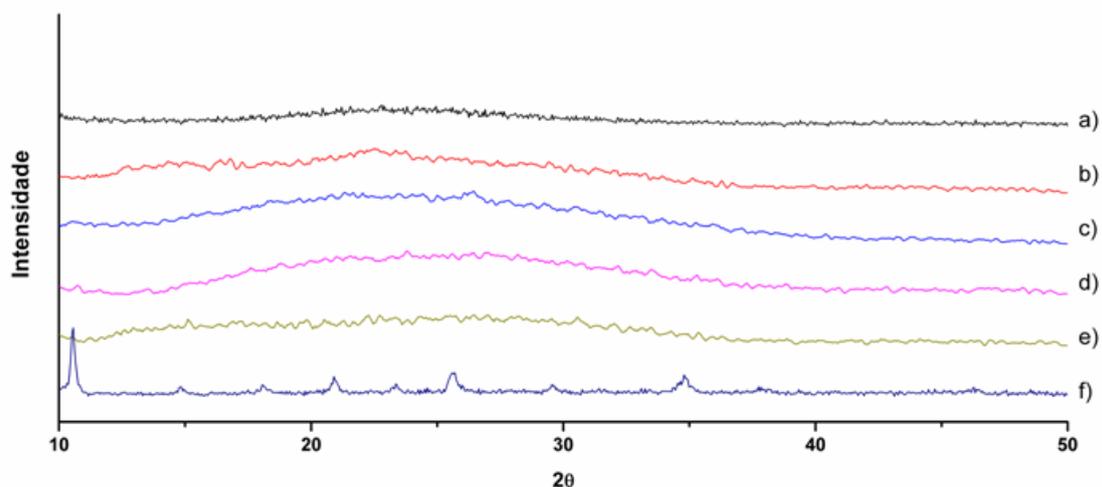


Figura 16. DRX da região de alto ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IP com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.

A Figura 17 apresenta os difratogramas das amostras preparadas por impregnação *in situ*. A região de baixo ângulo, apresentou queda de intensidade dos picos referentes à estrutura da MCM-41 e para a amostra 50%HSiW/MCM-41 verificou-se que a intensidade do pico principal da MCM-41 em $2\Theta = 2,5^\circ$ tornou-se praticamente nula, sugerindo-se que ocorreu um colapso da estrutura da MCM-41. A possível justificativa para isso baseou-se no maior tempo que a MCM-41 ficou no tratamento hidrotérmico em solução ácida. As amostras preparadas por impregnação simples permaneceram sob o tratamento até a completa evaporação do solvente, enquanto as amostras preparadas por impregnação *in situ*, além do tempo de evaporação do solvente, permaneceram em solução durante a síntese do HPA. Khder *et al.*

mostraram que quando a MCM-41 é mantida em solução ácida a estrutura é facilmente hidrolisada. ¹

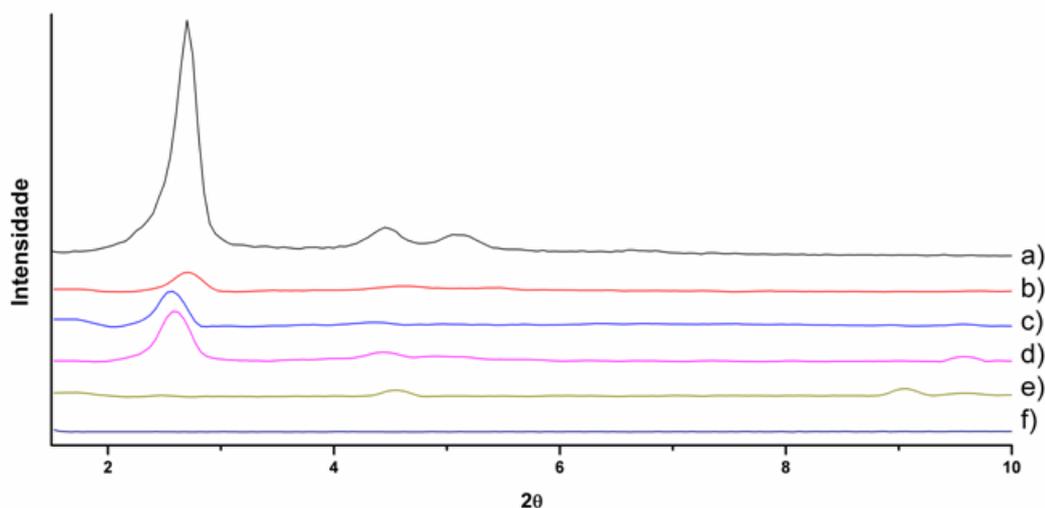


Figura 17. DRX da região de baixo ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IN com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.

Na região de $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ (Figura 18) observou-se o surgimento de picos relacionados à estrutura secundária do HSiW para as amostras com 29% e 50% de HSiW em MCM-41. Essa informação obtida pelo DRX sugeriu que o HPA foi formado e estava presente no suporte. Entretanto não pode-se constatar que houve uma boa dispersão do HSiW, já que clusters do HSiW puderam ser identificados pelo DRX. A formação de clusters de HSiW de grande tamanho no interior do suporte provavelmente contribuiu para o parcial colapso dos poros da MCM-41 e parte do HSiW formado se depositou nas paredes externas, formando clusters e possibilitando a identificação da estrutura de Keggin pelo DRX.

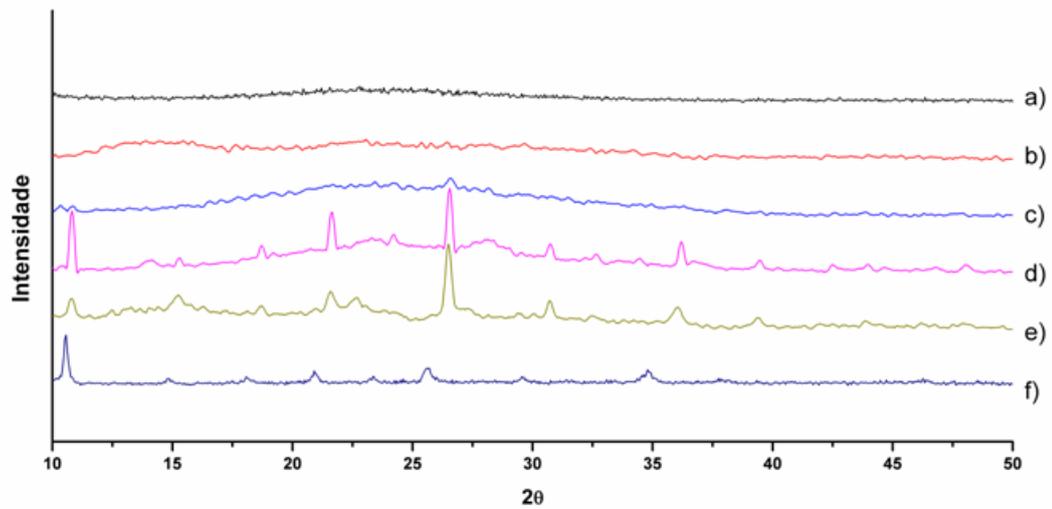


Figura 18. DRX da região de alto ângulo das amostras (a) MCM-41 calcinada e das amostras IN com; (b) 17%, (c) 23%, (d) 29%, (e) 50% de HSiW em MCM-41 e (f) HSiW comercial pós tratamento térmico.

4.1.2) ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

Essa técnica foi utilizada para observar as frequências de estiramento e deformação referentes à MCM-41. A Figura 19 mostra o espectro da MCM-41 antes e após a calcinação.

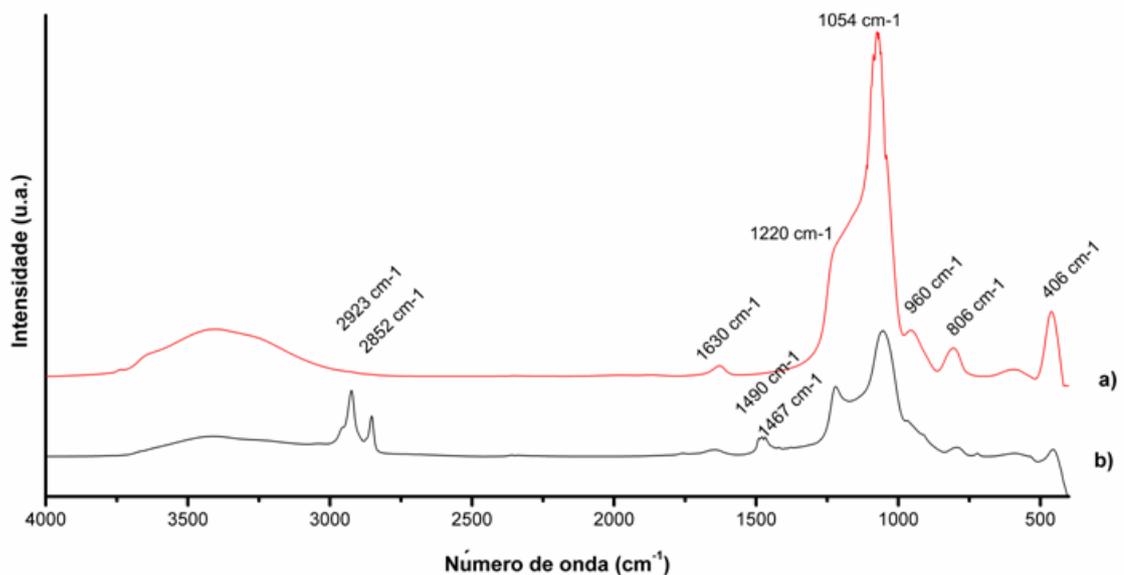


Figura 19. Espectro de infravermelho da: a) MCM-41 calcinada e b) MCM-41 sem calcinar.

A região estrutural relacionada à MCM-41 vai de 1400 a 400 cm^{-1} .⁵⁴ As bandas em 1220 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} são associadas ao estiramento assimétrico das ligações entre os tetraedros da rede mesoporosa e das pontes Si-O-Si, respectivamente. As bandas em 960 e 806 estão relacionadas, ao estiramento simétrico de Si-OH e estiramento simétrico Si-O-Si, respectivamente. Em 460 cm^{-1} observou-se uma banda referente à deformação do grupo Si-O-Si.²⁴ Por último, a região não estrutural possui ainda duas bandas (uma de 3000 a 3800 cm^{-1} e outra em 1630 cm^{-1}) referentes às vibrações de moléculas de água. A primeira banda pode ser endereçada com estiramento e a segunda com a deformação da ligação O-H da água adsorvida no material. Em adição, não foi possível identificar a banda referente ao estiramento das ligações dos grupos silanois da MCM-41, já que uma banda larga relacionada à água encobre a referida banda situada em 3730 cm^{-1} .²⁷

A técnica de FTIR apresentou-se eficaz para a verificação da remoção do agente direcionador, já que este identifica vibrações referentes à cadeia carbônica do surfactante, tornando-se possível verificar a desobstrução dos mesoporos. A MCM-41 sem calcinar apresentou bandas do direcionador (cloreto de cetiltrimetilamônio) usado para modelar a formação da MCM-41. As bandas referidas estão em 2923 e 2852 cm^{-1} relacionadas às vibrações de estiramento de CH_2 e CH_3 da cadeia carbônica, em 1490 cm^{-1} relativa à deformação de ligações (CH_3) e em 1467 cm^{-1} , relativa à deformação de ligações (CH_2).⁵⁵ O material calcinado não apresentou essas bandas do direcionador, indicando que os poros da MCM-41 foram desobstruídos.

A caracterização de heteropoliácidos com estrutura de Keggin por FTIR tem sido amplamente utilizada. As bandas situadas entre 500 e 1100 cm^{-1} correspondem à região de impressão digital dos ânions de Keggin. Essas bandas são associadas aos quatro diferentes tipos de oxigênios presentes no ânion (Figura 20). O primeiro tipo são os que se ligam ao heteroátomo central (O_a); o segundo tipo são os que formam uma ponte com tungstênios de tríades distintas (O_b); o terceiro tipo são os pertencentes à mesma tríade W_3O_{13} , compartilhados por átomos de tungstênios de octaedros diferentes (O_c); por último, o quarto tipo de oxigênio são os terminais (O_d).

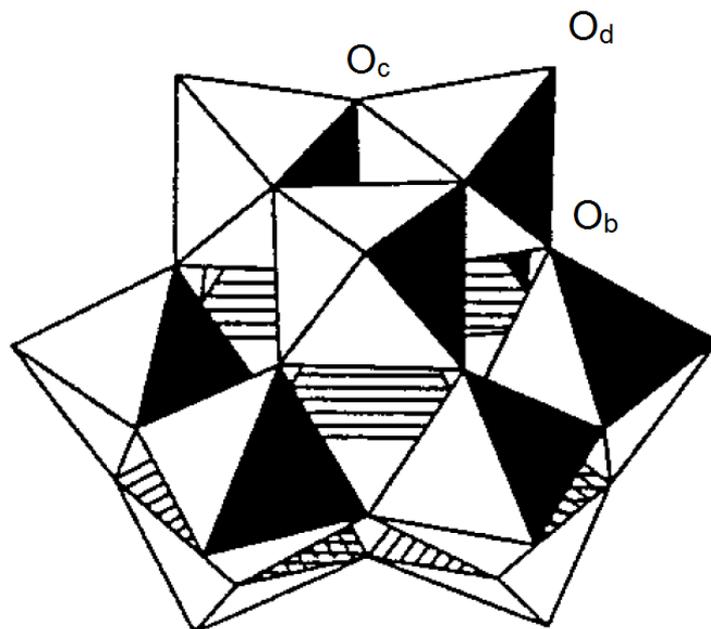


Figura 20: Tipos de oxigênios na estrutura de Keggin. ³⁹

O espectro da amostra de HSiW comercial sem nenhum tratamento prévio e das amostras impregnadas (Figura 21) apresentam as principais bandas do HPA. Todas as bandas relacionadas ao HSiW estão listadas na Tabela 2, e os valores estão coerentes com os valores encontrados na literatura. ^{56,57}

Tabela 2. Bandas de absorção no FTIR para HSiW puro sem calcinação.

Banda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
1018	ν_s (W-O ^d)
979	ν_{as} (W=O ^d)
925	ν_{as} (Si-O)
879	ν_{as} (W-O ^b -W)
779	ν_{as} (W-O ^c -W)
539	δ (Si-O)

ν_s = estiramento simétrico.

ν_{as} = estiramento assimétrico

δ = deformação

Com a sobreposição dos espectros podemos ver as modificações que ocorreram nos materiais impregnados. Não foi possível verificar a presença de todas as bandas do HSiW nos materiais modificados porque a maioria das bandas do HPA se sobrepõe às da MCM-41. Apesar da sobreposição verificou-se a presença de duas bandas em 979 e 925 cm^{-1} referentes à estrutura de Keggin.

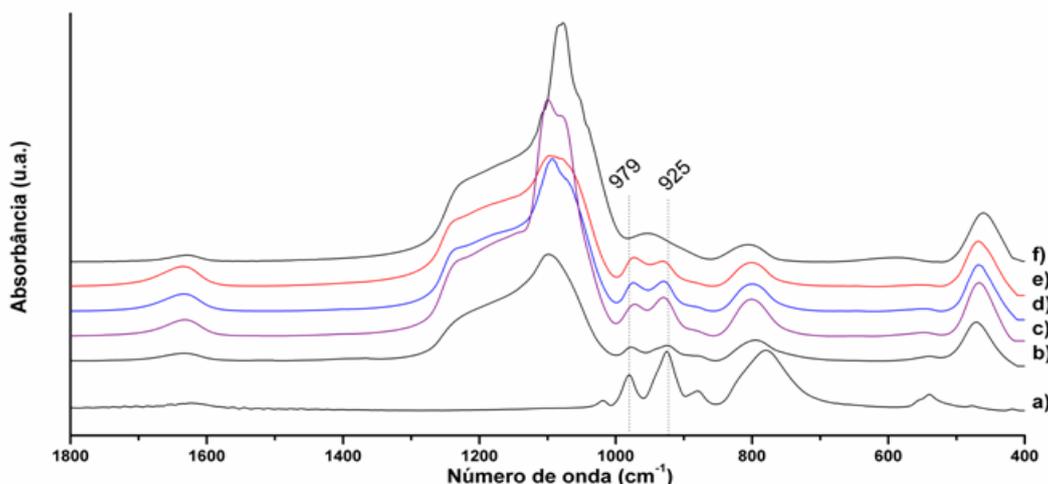


Figura 21. Padrões e amostras preparadas por impregnação: (a) HSiW comercial; (b) 50%HSiW-MCM-41; (c) 29%HSiW-MCM-41; (d) 23%HSiW-MCM-41; (e) 17%HSiW-MCM-41; (f) MCM-41 calcinada.

De modo similar o espectro de FTIR das amostras preparadas pelo método *in situ* (Figura 22) apresentou as mesmas bandas do ânion de Keggin em 979 e 925 cm^{-1} , sendo esta análise um forte indicativo da presença do HPA suportado na MCM-41. As evidências obtidas por FTIR corroboram as informações obtidas pela técnica de difração de raios X, através da identificação dos picos referente à formação do HSiW, foi confirmada. Em adição utilizou-se a técnica de ^{29}Si RMN-RAM para se observar de forma não equivocada a presença do ambiente químico do Si tetraédrico do ânion de Keggin.

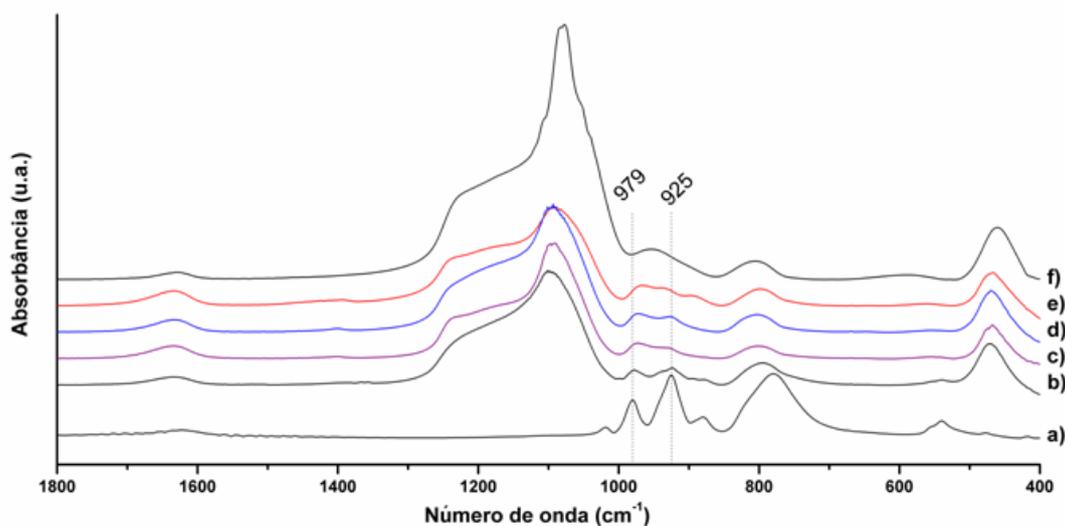


Figura 22. Padrões e amostras preparadas *in situ* a) HSiW; b) 50%HSiW-MCM-41; c) 29%HSiW-MCM-41 d) 23%HSiW-MCM-41 e) 17%HSiW-MCM-41 f) MCM-41 calcinada.

4.1.3) RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM ROTAÇÃO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN-RAM)

Com o desenvolvimento de novas técnicas e equipamentos com campos magnéticos mais potentes e disponíveis no mercado, a utilização da espectroscopia de RMN no estado sólido tornou-se uma realidade e um método rotineiro na caracterização de catalisadores sólidos. Uma das grandes vantagens da espectroscopia de RMN no estado sólido é que ela permite a investigação da estrutura dos núcleos dos sólidos cristalinos ou amorfos.⁵⁸

Um dos inconvenientes da técnica é o alargamento dos sinais, que é provocado por vários fatores, sendo um deles a anisotropia da blindagem eletrônica em diferentes locais da estrutura. Para diminuir o efeito dessas interações que provocam o alargamento dos sinais no momento da análise, a amostra é submetida à alta rotação, podendo chegar a até 30 KHz, e o porta amostra fica fixo em um ângulo de 54,74° em relação ao campo magnético.⁵⁹

A espectroscopia de RMN no estado sólido pode ser utilizada juntamente com outros métodos, como DRX, para fornecer dados estruturais, tornando assim, métodos complementares. Enquanto a técnica DRX é

adequada para investigar a ordem de longo alcance, a técnica de RMN de estado sólido fornece informações em relação aos ambientes químicos existentes.⁵⁸

A técnica é usada para confirmar a presença de materiais suportados em diversas matrizes. Esta técnica foi utilizada para análise do núcleo de ^{29}Si das amostras preparadas de HSiW em MCM-41. A Figura 23 (a) mostra o espectro da amostra MCM-41 calcinada, no qual se verifica a presença de três ambientes químicos, o ambiente Q^4 , Q^3 e Q^2 . A Figura 23 (b) mostra a análise realizada com o HSiW comercial, sem nenhum tratamento prévio.

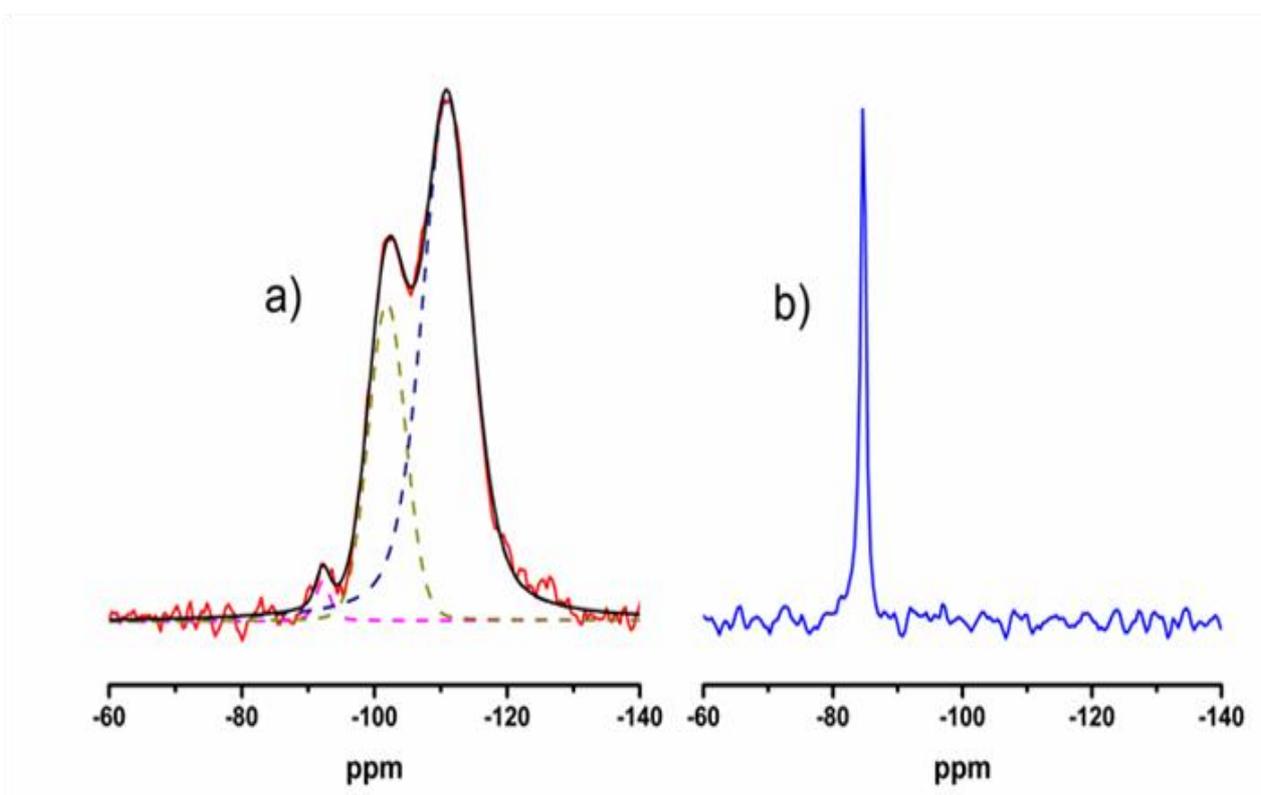


Figura 23. Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si da amostra (a) MCM-41 calcinada e (b) HSiW comercial.

Pode-se verificar que o HSiW possui um sinal intenso em -84,6 ppm que relaciona-se ao ambiente químico do silício tetraédrico central na estrutura de Keggin. Zhang e Yang incorporaram o HSiW em SBA-15 e caracterizaram o material analisando o núcleo ^{29}Si por RMN-RAM e o deslocamento químico em -84,5 ppm também foi atribuído ao silício tetraédrico do HSiW.⁶⁰ Como o sinal desse ambiente químico não coincide com os sinais Q^4 , Q^3 e Q^2 da MCM-41, a

constatação da presença do HPA na estrutura do suporte tornou-se de fácil visualização.

O sinal Q^4 é o de maior intensidade e está centrado em -110,8 ppm e este ambiente químico corresponde ao silício ligado a quatro átomos de oxigênio que também se ligam a outros átomos de silício. O sinal Q^3 está centrado em -101,7 ppm e corresponde ao silício ligado a três átomos de oxigênio que também se ligam a outros átomos de silício. O sinal Q^2 está centrado em -91,5 ppm e este ambiente químico corresponde ao silício ligado a dois átomos de oxigênios que também se ligam a outros átomos de silício. Para completar a coordenação do Si no ambiente químico Q^3 e Q^2 , outros átomos de oxigênio estão ligados a átomos de hidrogênio, formando grupos silanóis. Os ambientes químicos estão ilustrados na Figura 24.

A Figura 25 mostra os espectros das amostras preparadas por impregnação simples com diferentes quantidades de HSiW suportado na MCM-41. Nessa figura a proporção de HSiW foi aumentando gradativamente do espectro (a) para o (d). Ao passo que se aumentou a quantidade de HSiW suportado pode-se verificar o aumento da intensidade do sinal correspondente ao material suportado, por volta de -84 ppm. Também podemos verificar a presença dos ambientes químicos Q^4 , Q^3 e Q^2 da MCM-41.

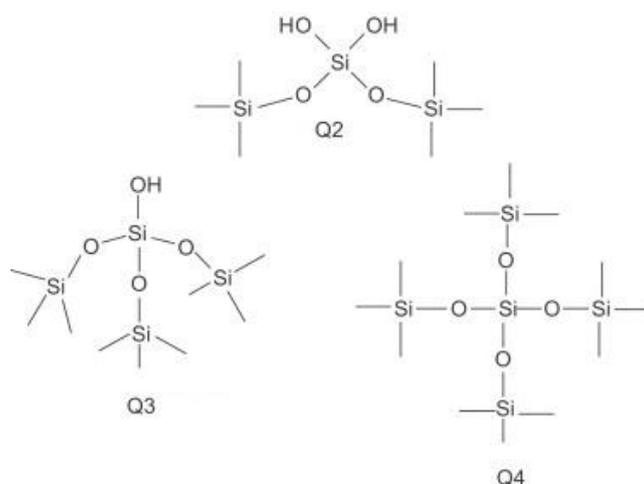


Figura 24. Representação dos ambientes químicos do Si presentes na MCM-41 (modificada da referência ⁶¹).

Pode-se observar que o espectro de HSiW puro possui um sinal muito intenso e estreito. O que se verificou nos materiais suportados foi a presença de picos estreitos em -84,6 porém com baixa intensidade. Isso pode ser explicado por causa da baixa quantidade de silício com esse ambiente químico no suporte. Para se ter uma idéia, no material com maior quantidade de HSiW suportado existe apenas 0,48%(m/m) de átomos de silício cuja origem é do HSiW.

A Figura 26 apresenta os espectros das amostras preparadas pelo método de impregnação *in situ*. Não foi possível verificar a presença do sinal do HSiW nessas amostras fazendo-se as análises nas mesmas condições de aquisição das amostras preparadas por impregnação simples. Considerando-se que o HPA foi sintetizado durante o processo de impregnação, o que pode ter ocorrido é que nem todo o silício adicionado no meio reacional foi encapsulado pelos octaedros, ou seja, o rendimento da reação de formação do HSiW foi abaixo de 100%. Devido à baixa quantidade de Si com o ambiente químico relacionado ao HSiW, não foi possível detectá-lo com 500 aquisições.

Por meio da técnica de FTIR pôde-se observar a formação da estrutura de Keggin e também pelo DRX verificou-se a presença de picos referentes ao HPA. Para comprovar a presença do HSiW suportado, o experimento de RMN-RAM foi repetido e o número de aquisições foi aumentado para 1000. A partir do novo experimento obteve-se o espectro mostrado na Figura 27 (a). Com o espectro do novo experimento com 1000 aquisições pode-se verificar a presença do sinal do HSiW, confirmando que houve a formação do HPA e que este foi suportado na MCM-41.

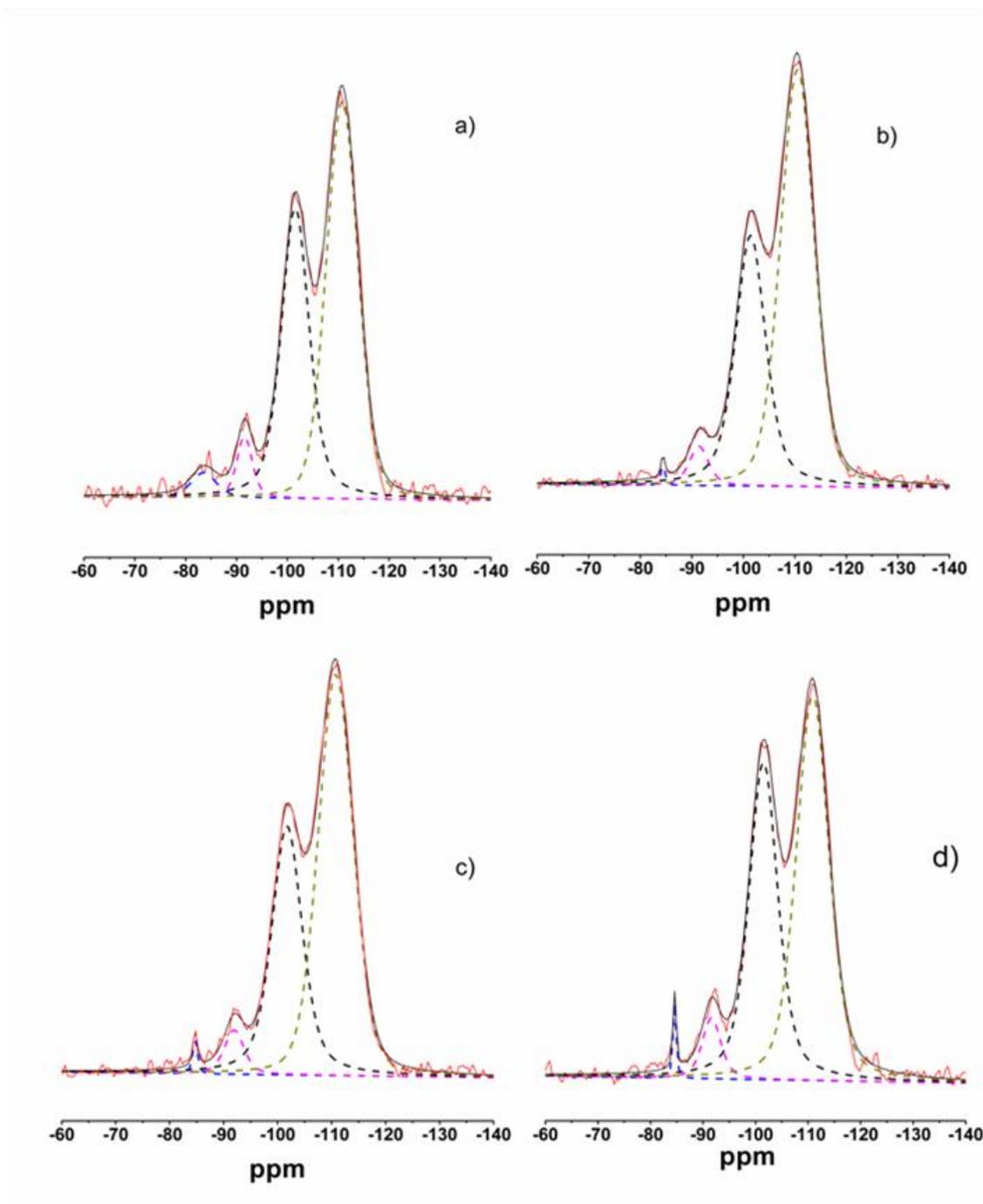


Figura 25. Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si das amostras preparadas por impregnação simples com (a) 17% (b) 23% (c) 29% e (d) 50% de HSiW em MCM-41.

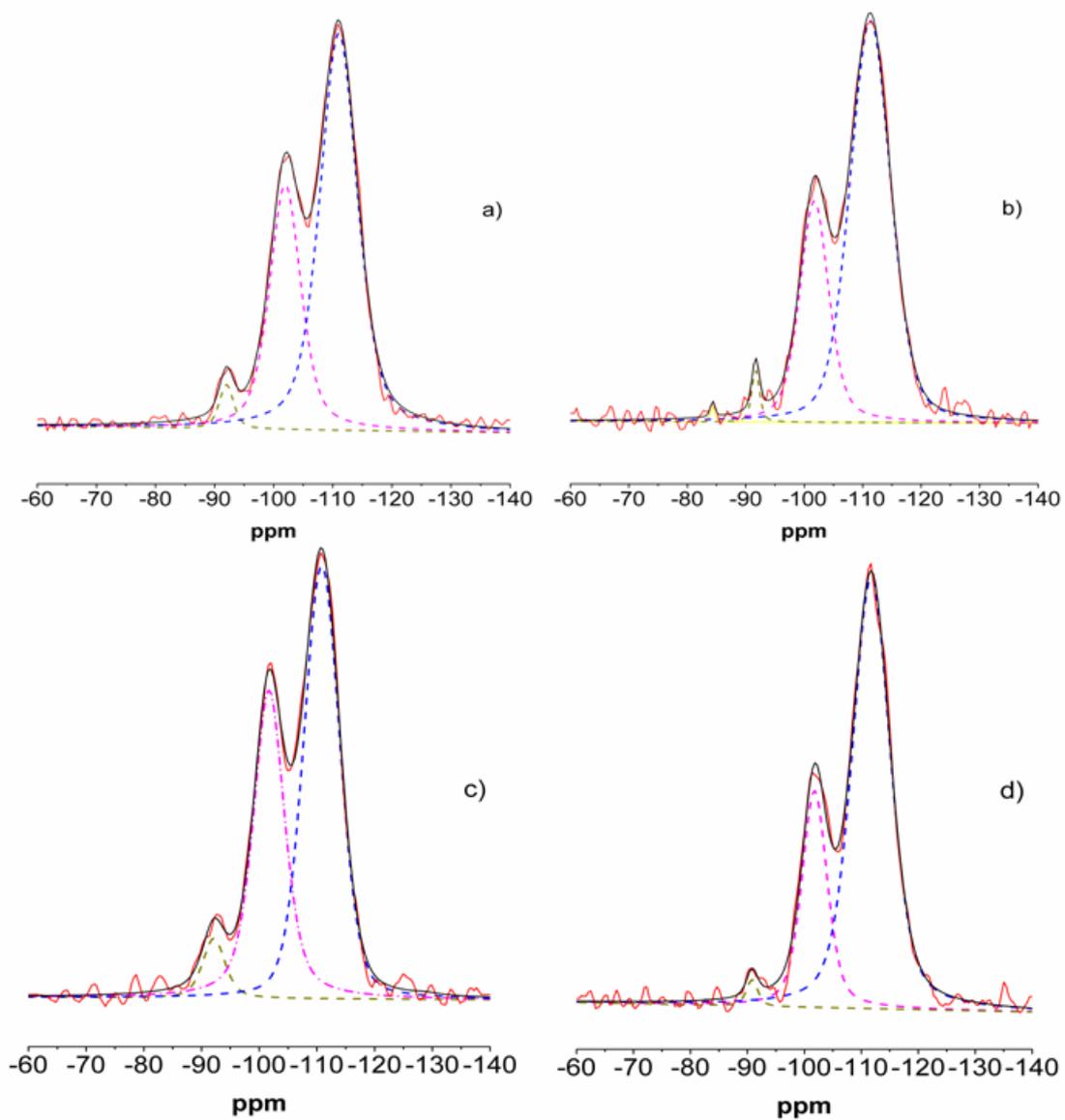


Figura 26. Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si RMN das amostras preparadas por impregnação *in situ* com; (a) 17%, (b) 23%, (c) 29% e (d) 50% de HSiW em MCM-41.

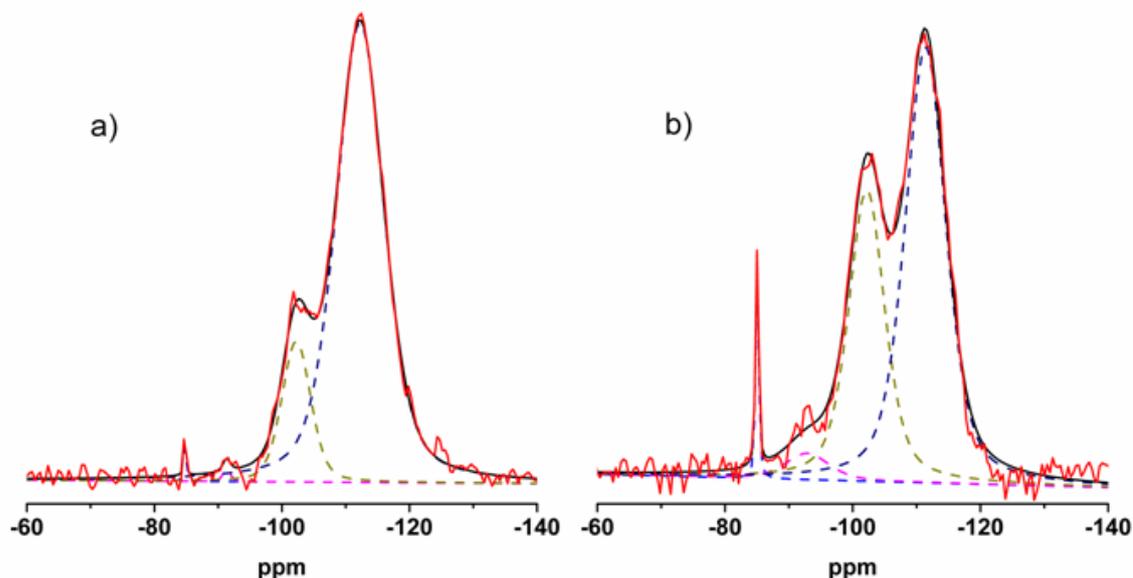


Figura 27. Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si das amostras com 50% de HSiW em MCM-41 preparadas pelo método de (a) impregnação *in situ* e (b) impregnação simples.

Por meio da análise de RMN-RAM e posterior deconvolução dos sinais obtidos foi possível calcular o grau de condensação pela Equação 6 e a % molar de grupos silanóis pela Equação 7.⁶²

$$\text{grau de condensação} = \frac{Q^2 + Q^3}{Q^4} \quad \text{Equação 6}$$

$$\% \text{molar Si-OH} = \frac{2Q^2 + Q^3}{Q^2 + Q^3 + Q^4} \quad \text{Equação 7}$$

Para as amostras preparadas por impregnação simples observou-se um aumento no grau de condensação e também na porcentagem molar de grupos silanóis (Tabela 3). Esses números mostram, mais uma vez a ocorrência da hidrólise da MCM-41, pois houve um aumento na %molar de grupos silanóis. Esses valores foram calculados utilizando a Equação 7.

Para as outras amostras foram observadas as mesmas características das preparadas por impregnação simples, exceto a amostra 50%HSiW/MCM-IN que apresentou grau de condensação e %molar de grupos silanóis menores que a MCM-41 calcinada. A queda do valor da % molar de grupos silanóis sofreu uma queda, provavelmente isso ocorreu devido à formação de sílica amorfa.

Tabela 3. Áreas relativas dos ambientes químicos, grau de condensação e %molar de Si-OH.

Amostra	Q²	Q³	Q⁴	Grau de condensação	%molar de Si-OH
MCM-41	1	17	45	0,4	30,6
17%HSiW/MCM-IP	1	9	14	0,7	44,8
23%HSiW/MCM-IP	1	11	19	0,6	40,9
29%HSiW/MCM-IP	1	9	15	0,7	44,0
50%HSiW/MCM-IP	1	9	12	0,8	49,9
17%HSiW/MCM-IN	1	12	23	0,6	38,8
23%HSiW/MCM-IN	1	16	41	0,4	31,1
29%HSiW/MCM-IN	1	7	10	0,8	49,3
50%HSiW/MCM-IN	1	19	56	0,4	27,3

4.1.4) PÂRAMETROS TEXTURAIS

A análise textural de adsorção/dessorção de N₂ apresenta grande importância permitindo o cálculo do diâmetro de poros, volume de poros e área superficial. A Figura 28 mostra uma isoterma do suporte (MCM-41) calcinado.

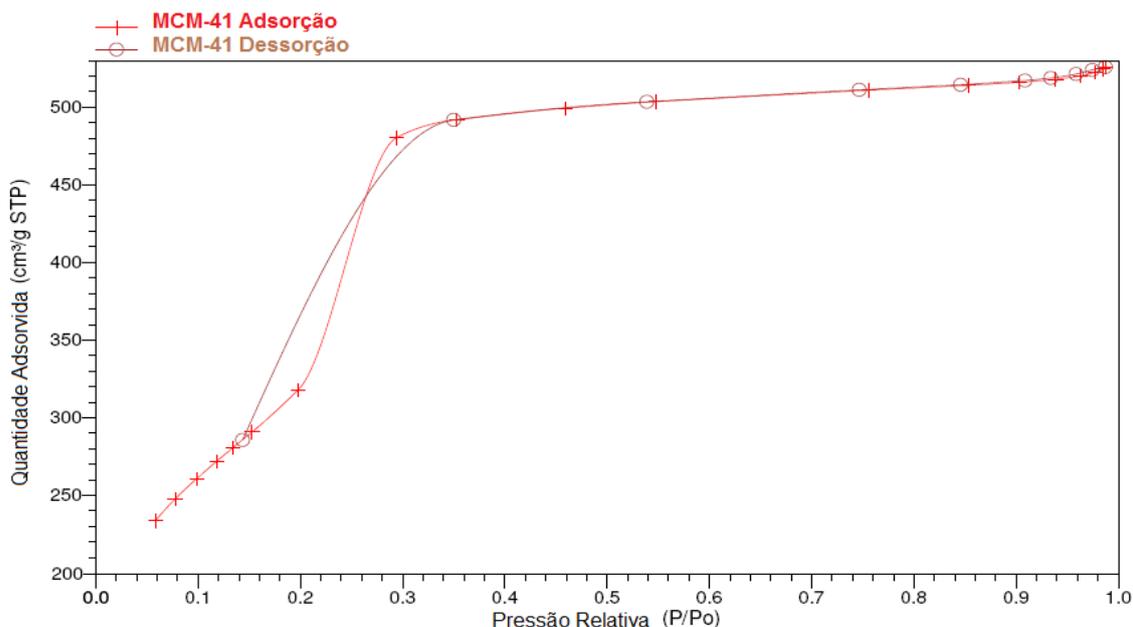


Figura 28. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra MCM-41 calcinada.

A isoterma da Figura 28 possui três estágios e é caracterizada como do tipo IV. Cada estágio representa um tipo de adsorção:

- i. o primeiro estágio, o qual a pressão relativa é menor que 0,15, está relacionado à adsorção de uma monocamada de moléculas de N₂ nas paredes dos mesoporos;
- ii. o segundo estágio, o qual a pressão relativa está entre 0,15 e 0,30, corresponde à condensação de N₂ no interior dos mesoporos, 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;⁶³
- iii. a terceira região, com pressão relativa maior que 0,30, ocorre a adsorção de múltiplas camadas na superfície externa do material, pois os mesoporos já estão todos preenchidos.⁶³

Já a Figura 29 mostra a curva da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ referente à amostra HSiW. Enquanto a curva da MCM-41 é do tipo IV, característica de material mesoporoso, a curva do HSiW é do tipo III. Esse tipo de curva é característico da adsorção em multicamadas, isto é típico de

materiais macroporosos ou que não são porosos e possuem baixa energia de adsorção ⁶⁴. As isotermas de todos os materiais preparados estão no Anexo I.

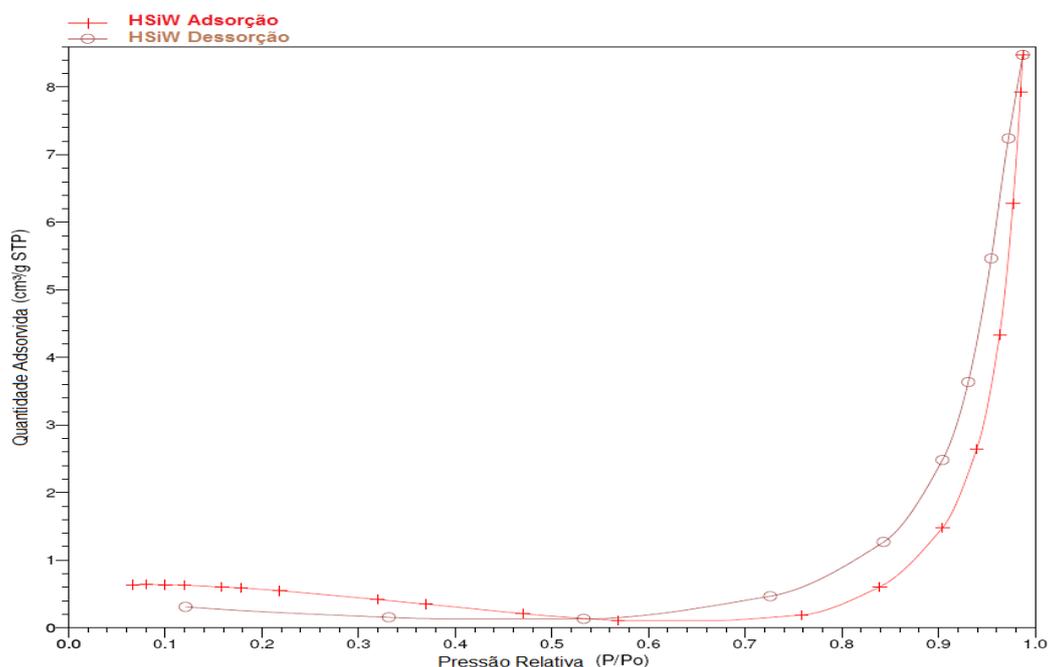


Figura 29. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra HSiW comercial.

As isotermas das amostras preparadas por impregnação simples estão no Anexo I (Figura 35 à Figura 38). Esses materiais apresentaram curvas características do tipo IV, entretanto o início da inflexão das curvas, que se relaciona ao diâmetro dos mesoporos, não ficou nítido para todas as amostras modificadas por impregnação simples. Isso indica a perda da uniformidade na distribuição do diâmetro de poro. A amostra 50%HSiW/MCM-41-IP foi a que apresentou a melhor distribuição de poros e apesar de conter a maior quantidade de HSiW em sua superfície, foi o material modificado que apresentou a segunda maior área superficial e essa amostra não apresentou histerese.

Outras informações possíveis de se obter a partir da curva de adsorção/dessorção gasosa de N₂ como área superficial, diâmetro de poro e volume de poro para os materiais modificados por impregnação simples estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados de adsorção da MCM-41, HSiW e %HSiW/MCM-41 preparados por impregnação simples.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_p (ml g^{-1}) ^b	D_p (nm) ^c
MCM-41	1168	0,81	2,78
17% HSiW/MCM-41	757	0,63	3,32
23% HSiW/MCM-41	641	0,48	2,99
29% HSiW/MCM-41	582	0,42	2,91
50% HSiW/MCM-41	742	0,43	2,30
HSiW	~2	0,00	22,86

^a Área superficial. ^b Volume de poro. ^c Diâmetro de poro.

Os resultados obtidos confirmam algumas informações observadas pelo DRX. Acrescentando o HSiW no suporte pode-se verificar uma queda na área superficial em todos os materiais preparados por impregnação simples e, provavelmente, isso ocorreu em decorrência da hidrólise provocada pela solução aquosa ácida durante o processo de impregnação. Também pode-se verificar um decréscimo do volume de poro. Possivelmente isso ocorreu pela incorporação dos anions de Keggin do HSiW no interior dos poros da MCM-41, provocando assim a diminuição no volume de poro.

O Anexo I (da Figura 39 à Figura 42) mostra as curvas de adsorção/dessorção das amostras preparadas por impregnação *in situ*. As curvas desses materiais apresentaram grandes modificações em relação à MCM-41 pura. A amostra de 50%HSiW/MCM-41 IN apresentou isoterma semelhante à do HSiW puro. A isoterma dessa amostra é mais um indício de que a estrutura da MCM-41 foi colapsada e o material obtido apresenta características de materiais macroporosos. A Tabela 5 mostra as informações adquiridas por adsorção/dessorção gasosa de N_2 para as amostras preparadas por impregnação *in situ*.

Tabela 5. Dados de adsorção da MCM-41, HSiW e %HPW/MCM-41 preparados pelo método de impregnação *in situ*.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_p (ml g^{-1}) ^b	D_p (nm) ^c
MCM-41	1168	0,81	2,78
17% HSiW/MCM-41	823	0,47	2,26
23% HSiW/MCM-41	499	0,46	3,65
29% HSiW/MCM-41	638	0,46	2,91
50% HSiW/MCM-41	134	0,31	9,26
HSiW	~2	0,00	22,86

^a Área superficial. ^b Volume de poro. ^c Diâmetro de poro.

Mais uma vez se observa a coerência entre os dados obtidos por adsorção/dessorção e por DRX. Com a inserção do HSiW observa-se a queda da área superficial, ocasionada pelo colapso parcial dos mesoporos e diminuição do ordenamento de longo alcance. A amostra 50% HSiW/MCM-41 foi a que se verificou a maior alteração de área superficial e de diâmetro de poros. A área superficial sofreu uma queda drástica e o diâmetro de poro subiu para cerca de 9 nm. O valor do volume de poro sofreu decréscimo com o aumento de material incorporado na MCM-41. Esse decréscimo pode ser relacionado à parcial obstrução dos poros pelo HSiW formado ou pelo tungstato que não reagiu no processo de impregnação *in situ*. O aumento do diâmetro de poros dos materiais pode ter ocorrido pela formação de sílica amorfa.

4.1.5) ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

O experimento de adsorção gasosa de piridina permite determinar propriedades ácidas dos materiais. A quantificação dos sítios ácidos foi possível através de análises de TG/DTG. Essa técnica permitiu estimar a quantidade de moléculas prova adsorvida, enquanto a técnica de FTIR permitiu identificar os sítios ácidos de Brønsted, Lewis e ligação hidrogênio. A região espectral de interesse foi de 1400 a 1600 cm^{-1} .

A Figura 30 apresenta o espectro de FTIR das amostras preparadas por impregnação, no qual são evidenciadas três bandas principais em 1540, 1490, 1446 cm^{-1} . De acordo com a literatura,^{8,27} essas bandas correspondem a sítios de Brønsted, interação Brønsted e Lewis, e sítios de Lewis ou ligação hidrogênio, respectivamente.

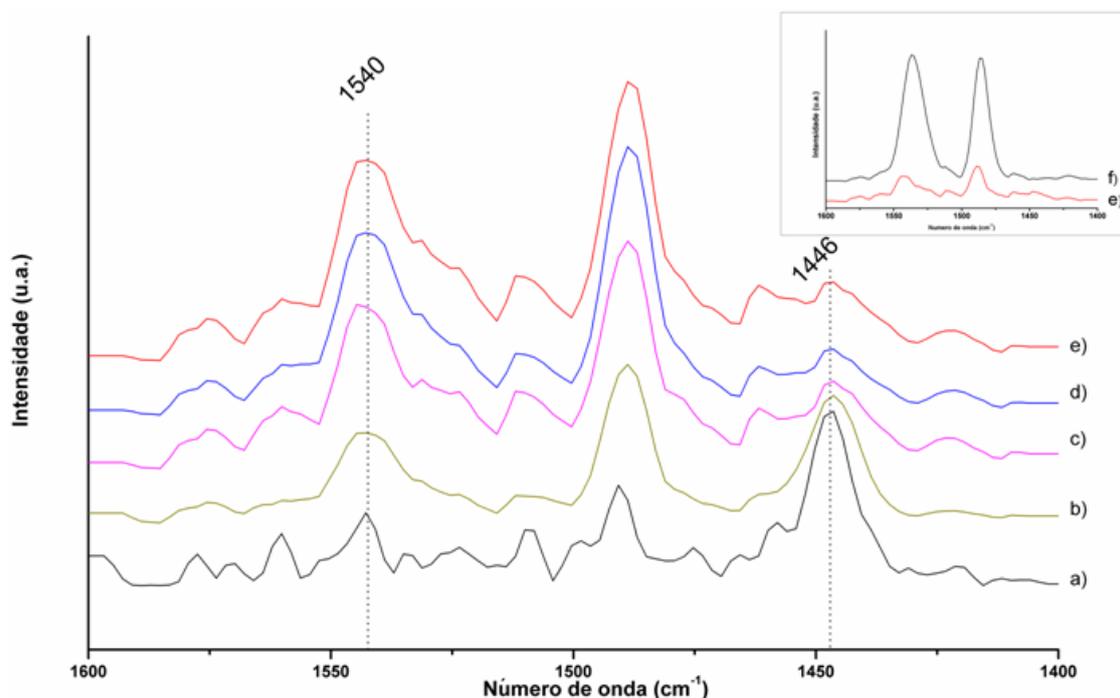


Figura 30. Espectro de FTIR das amostras preparadas por impregnação simples: (a) MCM-41; (b) 17%; (c) 23%; (d) 29%; (e) 50% de HSiW em MCM-41. No gráfico sobrescrito estão os espectros de (e) HSiW e (f) 50% de HSiW em MCM-41 calcinada.

Verifica-se pela Figura 30, que para a MCM-41 calcinada a acidez relacionada a ligação hidrogênio é predominante e a banda relacionada à acidez de Brønsted possui baixa intensidade. Com o acréscimo de HSiW na MCM-41 observa-se o surgimento de bandas relacionadas a acidez de Brønsted e a diminuição da banda em 1446 cm^{-1} . Essa tendência também foi observada na literatura ao suportar HSiW em SiO_2 ,⁶⁵ o que sugere o aumento da acidez de Brønsted.

A Figura 31 mostra os espectros das amostras preparadas por impregnação *in situ*. Observa-se que as intensidades das bandas dessas amostras são menores que a intensidade das bandas das amostras preparadas

por impregnação simples. Isso indica que o método de impregnação simples produziu materiais com maior número de sítios ácidos.

Através da integração das bandas relacionadas à acidez de Brønsted e ligação hidrogênio é possível conhecer a proporção entre esses sítios ácidos. A Tabela 6 mostra os dados dessa relação. Esse cálculo foi realizado apenas para as amostras preparadas por impregnação simples, pois os espectros das outras amostras apresentaram bandas relativas à acidez de ligação hidrogênio com intensidades muito baixas. Portanto não foi possível fazer a deconvolução dos espectros das amostras preparadas por impregnação *in situ*. Assim, considerou-se que os materiais preparados por impregnação *in situ* apresentaram apenas sítios de Brønsted.

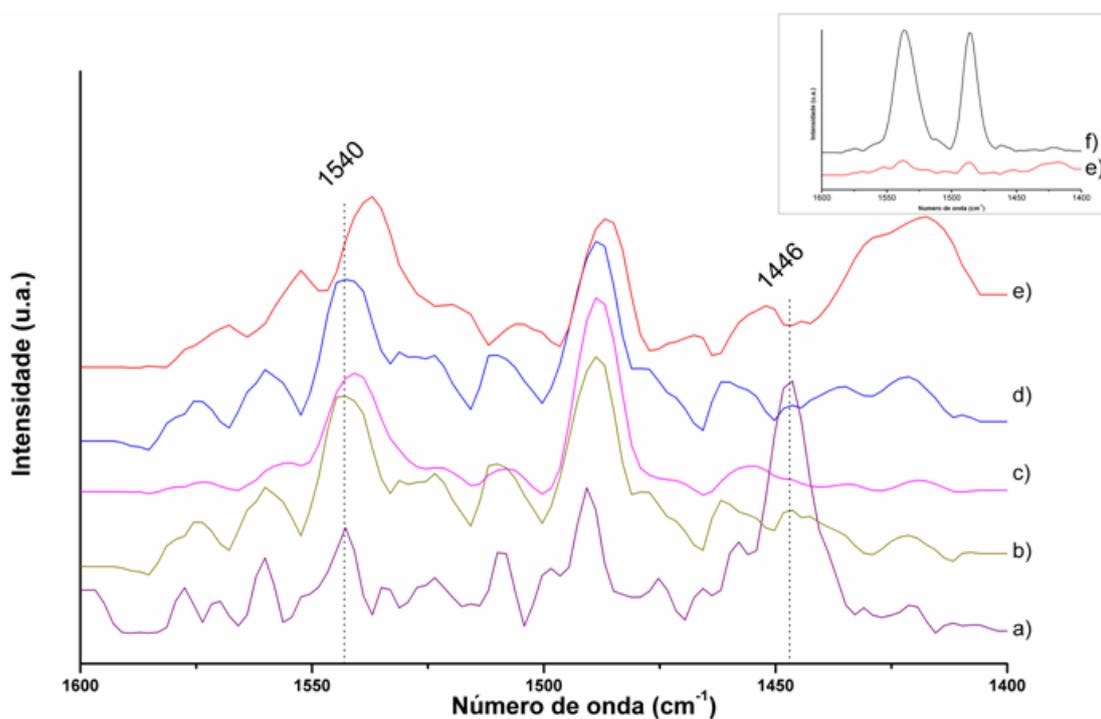


Figura 31. Espectro de FTIR das amostras preparadas *in situ*: (a) MCM-41; (b) 17%; (c) 23%; (d) 29%; (e) 50% de HSiW em MCM-41. No gráfico inserido à direita apresenta os espectros de (e) 50% de HSiW em MCM-41 calcinada e (f) HSiW.

Pode-se observar, que para as amostras IP, apenas o material com menor quantidade de HSiW suportado na MCM-41 possui quantidade de sítios ácidos de ligação hidrogênio maior do que de sítios de Brønsted, indicando que o HSiW interagiu com esses sítios e assim bloqueou-os. Como o material

suportado possui acidez de Brønsted, os dados condizem com o esperado, com o acréscimo de HSiW observou-se um aumento dos sítios de Brønsted.

Tabela 6. Relação entre sítios ácidos de Brønsted e Ligação hidrogênio.

Amostra	Relação (B/LH) ^a
17%HSiW/MCM-IP	0,99
23%HSiW/MCM-IP	3,06
29%HSiW/MCM-IP	4,01
50%HSiW/MCM-IP	3,07

^a Relação Brønsted/Ligação hidrogênio

4.1.6) ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG) PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS APÓS ADSORÇÃO GASOSA DE PIRIDINA

A quantificação dos sítios ácidos presentes nos materiais foi realizada por análises térmicas, das amostras antes e depois da adsorção gasosa de Py. Para ilustrar como os cálculos foram feitos, a Figura 32 e a Figura 33 apresentam a análise térmica e a quantidade de perda de massa da amostra de 17% de HSiW/MCM-41-IP da temperatura ambiente até 200 °C e de 200 °C até 1000 °C antes e após a adsorção gasosa de piridina.

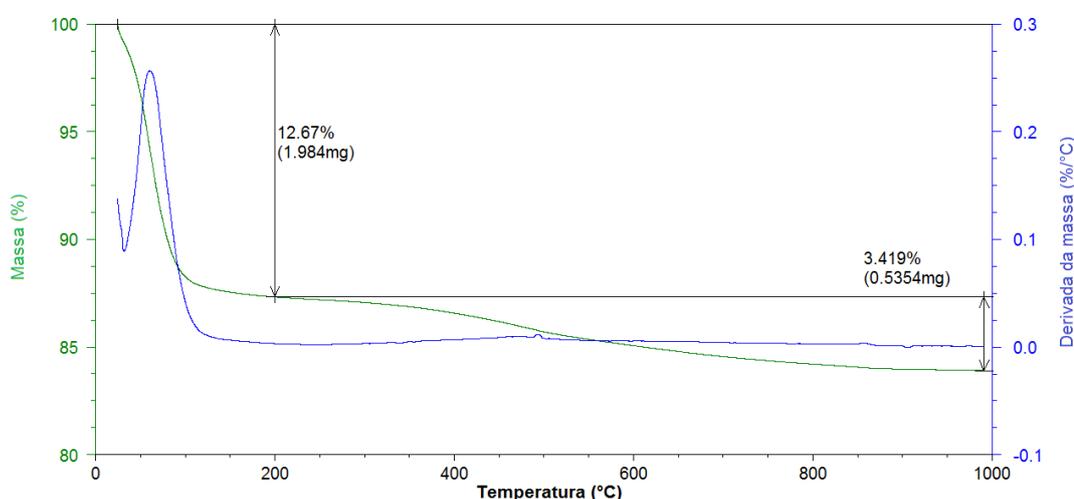


Figura 32. Análise TG/DTG da amostra 17%HSiW/MCM-IP antes da adsorção gasosa de piridina.

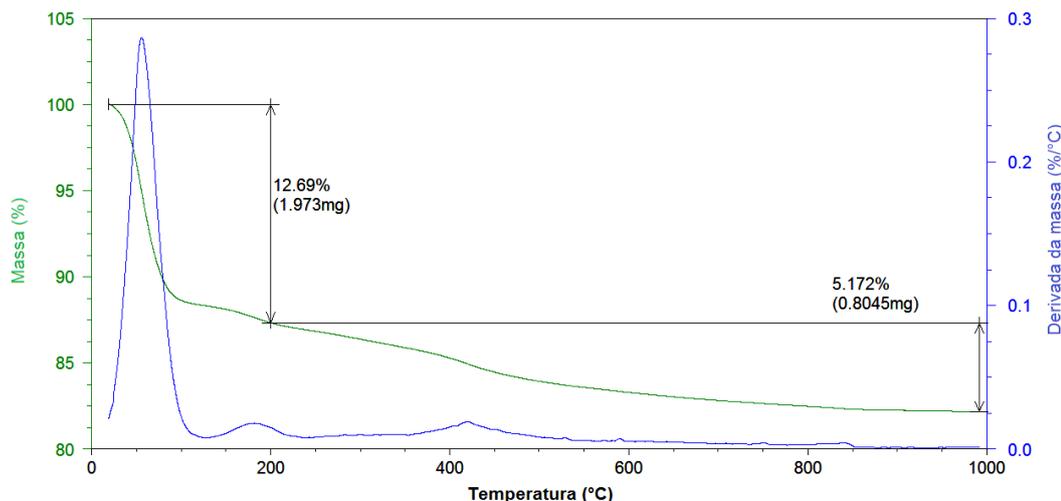


Figura 33: Análise TG/DTG da amostra 17%HSiW/MCM-IP após adsorção gasosa de piridina.

Os cálculos da quantificação de Py nos catalisadores foram baseados no trabalho de Macedo.⁴² Para essa quantificação foi utilizada a Equação 8 e o cálculo pode ser descrito em etapas.

1. Da massa total (m_{total}) da amostra com Py, analisada por TG/DTG, foi subtraída a massa perdida pela amostra até 200 °C (m_{200}). O resultado representa a massa anidra da amostra e considerou-se que o aquecimento até essa temperatura removeu a água do material e também moléculas de Py adsorvidas fisicamente.
2. A massa perdida de 200 a 1000 °C (m_{1000}) foi normalizada para um grama, ou seja, foi determinado quanto em massa foi perdido entre 200 a 1000°C por grama do material. A normalização foi feita dividindo-se a perda de massa de 200 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, essa perda corresponde também à Py adsorvida quimicamente.
3. Com a perda de massa m_{1000} normalizada, para a amostra com Py e para a amostra pura, fez-se a subtração desses valores e obteve-se o valor em massa de Py adsorvida por grama.
4. Dividindo-se o valor em massa de Py adsorvida pela massa molar da Py e multiplicando-se por 1000, obteve-se o resultado de mmols de Py adsorvida no catalisador.

$$n_{Py} (mmol) = \frac{\left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{200}} \right)_{\text{Amostra com Py}} - \left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{200}} \right)_{\text{Amostra pura}}}{MM_{Py}} \times 1000 \quad \text{Equação 8}$$

A Tabela 7 apresenta os valores dos números de mmols de piridina adsorvida por grama de cada catalisador, o número esperado de prótons provenientes do HSiW por grama de catalisador e a relação entre o número de sítios ácidos encontrado pelo número de sítios ácidos esperado. O cálculo do número de sítios ácidos esperado se baseou no número de prótons que cada grama de HSiW possui, que é 1,39 mmol g⁻¹.⁴⁹ Conhecendo-se a porcentagem de HSiW presente em cada material, foi possível encontrar a quantidade prevista de prótons por grama de cada catalisador.

Tabela 7. Quantidade de piridina adsorvida nos catalisadores em mmol, concentração de prótons (H⁺) no HSiW para cada catalisador e porcentagem de neutralização dos prótons H⁺.

Amostras	n de Py (mmol g ⁻¹)	[H ⁺] mmol g ⁻¹ ^a	%de neutralização ^b
MCM pura	0,29	-	-
HSiW puro	1,22	1,39	88%
17%HSiW/MCM-IN	0,19	0,24	79%
23%HSiW/MCM-IN	0,35	0,32	109%
29%HSiW/MCM-IN	0,09	0,40	23%
50%HSiW/MCM-IN	0,04	0,69	6%
17%HSiW/MCM-IP	0,26	0,24	108%
23%HSiW/MCM-IP	0,32	0,32	100%
29%HSiW/MCM-IP	0,21	0,40	53%
50%HSiW/MCM-IP	0,47	0,69	68%

^a Número esperado de prótons provenientes da incorporação de HSiW nos materiais.

^b Relação entre n de Py (mmol g⁻¹) e [H⁺] mmol g⁻¹.

Através dos resultados, pode-se constatar que nem todos os prótons do HSiW puro foram neutralizados pela Py, provavelmente porque as moléculas de Py não conseguiram acessar alguns sítios ácidos do HSiW. Alguns materiais apresentaram elevadas porcentagens de neutralização, provavelmente pela boa dispersão do HPA nas paredes do suporte, sendo os

maiores valores de porcentagem de neutralização os das amostras com até 23% de HSiW suportado. O cálculo de neutralização não se levou em consideração sítios ácidos de ligação hidrogênio, portanto em alguns materiais a porcentagem de neutralização ultrapassou 100%.

4.2) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA

Ao final da caracterização dos materiais analisados foram realizados testes com os catalisadores para verificar a eficiência das modificações. A reação para avaliação catalítica dos materiais foi a conversão de ácido acético e n-butanol em acetato de butila. As reações foram acompanhadas por CG-FID e as análises foram realizadas através das áreas dos sinais dos cromatogramas. O teste de lixiviação foi realizado através de análise dos sobrenadantes das reações utilizando-se um equipamento de espectrofotometria de absorção atômica para verificação da presença do HSiW.

4.2.1) ATIVIDADE CATALÍTICA

A reação de esterificação é uma reação de equilíbrio ⁴³ e, por isso, alguns pesquisadores utilizam um dos reagentes em excesso para provocar o deslocamento do equilíbrio químico, além de utilizarem algum tipo de armadilha para remoção da água formada no decorrer da reação, ⁹ como por exemplo, o sistema Dean Stark. No presente trabalho, optou-se por não utilizar nenhum aparato para remoção de água e também foi utilizada a quantidade estequiométrica dos reagentes para todas as reações.

Ao término das reações, o sobrenadante foi analisado por cromatografia gasosa e os cromatogramas do primeiro ciclo reacional das amostra IP podem ser visualizados no Anexo III. Observa-se que a seletividade em todas as reações foi de 100% pois não se verificou a presença de nenhum pico nos cromatogramas que não estivesse relacionado ou aos reagentes ou ao produto. O tempo de retenção do acetato de butila, do n-butanol e do ácido acético foram 2,48 min, 2,89 min e 5,09 min, respectivamente.

Como descrito na parte experimental, o rendimento das reações foi calculado baseando-se nas áreas dos picos do acetato de butila e do n-butanol obtidas dos cromatogramas. A Tabela 8 apresenta os resultados para os rendimentos obtidos para os catalisadores utilizados até o quarto ciclo para as amostras preparadas por impregnação simples e para os catalisadores preparados por impregnação *in situ* até o terceiro ciclo. A reutilização dos catalisadores foi realizada até o momento em que se verifica a desativação desses materiais.

Tabela 8. Dados da conversão de ácido acético e n-butanol a acetato de butila do primeiro ao quarto ciclos catalíticos.

Ciclo	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Catalisador				
17%HSiW/MCM-IP	73%	62%	37%	29%
23%HSiW/MCM-IP	76%	75%	44%	31%
29%HSiW/MCM-IP	77%	84%	40%	28%
50%HSiW/MCM-IP	77%	87%	48%	32%
17%HSiW/MCM-IN	38%	33%	32%	-
23%HSiW/MCM-IN	38%	35%	32%	-
29%HSiW/MCM-IN	33%	33%	32%	-
50%HSiW/MCM-IN	35%	33%	34%	-
HSiW	78%	-	-	-
MCM-41	28%	-	-	-
Branco^b	32%	-	-	-

^aAs condições reacionais foram: 1 h, 8% de catalisador em relação à massa de n-butanol, temperatura de ~110-115 °C e proporção de 1:1 de ácido acético para n-butanol. Os catalisadores utilizados foram secos em uma estufa e ativados a 300 °C/1 h e reutilizados. ^b Mesmas condições reacionais sem catalisador.

Alguns trabalhos na literatura aplicaram catalisadores para a mesma reação de esterificação estudada no presente trabalho. ^{9,43} Braga *et al.* obtiveram resultado de 87,6% de conversão utilizando a estequiometria de 2:1 (n-butanol:ácido acético) a temperatura de ~115 °C, com um período reacional de 8 h. ⁴³ Li *et al.* também utilizaram a mesma reação para teste catalítico e obtiveram 90,5% de conversão com as seguintes condições reacionais: estequiometria da reação 3:1 (ácido acético:n-butanol), temperatura de 115 °C e tempo reacional de 5 h. ⁹

No presente trabalho, os testes foram realizados buscando condições reacionais mais amenas. Utilizou-se a estequiometria de 1:1 (ácido acético:n-butanol), tempo reacional de 1 h e temperatura de ~110-115 °C. Os catalisadores preparados por impregnação simples apresentaram atividade catalítica com os melhores resultados para as condições escolhidas. Na primeira e segunda utilização foram apresentados rendimentos razoáveis, já na terceira e quarta utilização obteve-se rendimentos próximos aos das reações sem catalisador ou apenas catalisadas com a MCM-41 calcinada. O valor do rendimento das reações foi próximo aos valores encontrados na literatura,^{9,43} e com a vantagem de condições mais brandas, pois o tempo reacional foi reduzido em várias horas e, também, a quantidade de catalisador utilizada na reação.

As análises de FTIR para as amostras pós adsorção de Py mostram o surgimento de sítios ácidos de Brønsted e com o aumento da quantidade de HSiW observou-se o desaparecimento dos sítios de ligação hidrogênio (presentes na MCM-41). Com isso pode-se deduzir que são os sítios de Brønsted que catalisam a reação de esterificação, pois a MCM-41 calcinada apresentou rendimento abaixo ao da reação sem catalisador.

As amostras preparadas por impregnação *in situ* apresentaram rendimentos baixos. Isso pode ser explicado pelo fato da estrutura da MCM-41 ter sofrido grandes alterações, como mostrado por DRX e adsorção/dessorção gasosa de N₂. Por meio do experimento de adsorção gasosa de Py pode-se observar a baixa quantidade de sítios ácidos presente nesses materiais. Somente a amostra 23%HSiW/MCM-IN mostrou valores altos (0,19 mmol g⁻¹) de quantidade de sítios ácidos. A área superficial desse material foi de apenas 499 m² g⁻¹ e no padrão de DRX observou-se uma grande modificação na estrutura da MCM-41 o que pode explicar um rendimento da reação de esterificação tão baixo. Outro fator que pode ter contribuído para o baixo rendimento desses materiais foi a baixa formação de HSiW no método de impregnação *in situ*.

A Figura 34 mostra a queda do rendimento das reações das amostras preparadas por impregnação simples com a evolução do uso dos catalisadores.

Fica evidente que até a segunda utilização dos catalisadores o rendimento é favorável e a partir desse momento observa-se uma queda brusca.

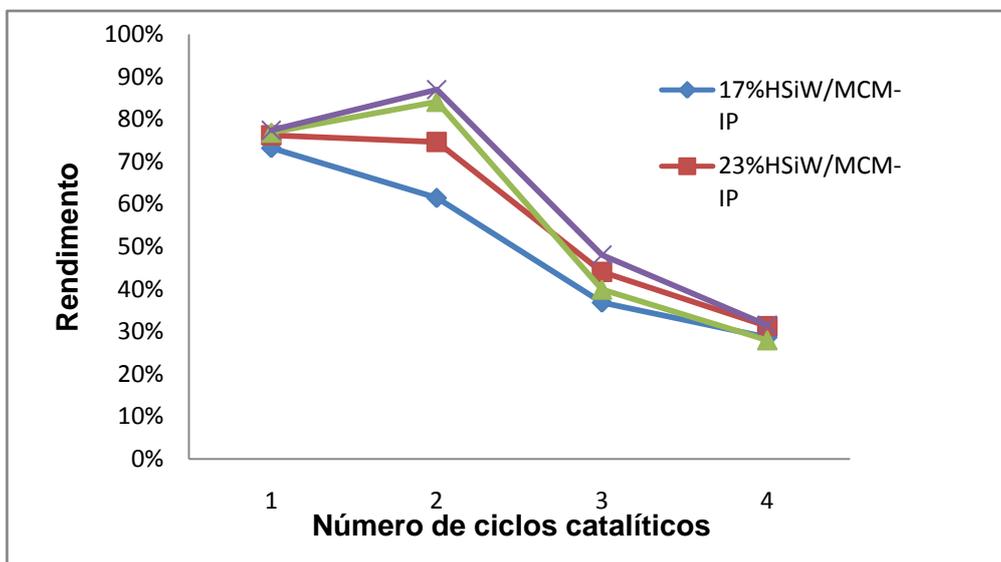


Figura 34. Evolução do rendimento reacional em função do número de ciclos catalíticos.

A queda no rendimento das reações de reciclo provavelmente ocorreu pela obstrução dos mesoporos dos catalisadores, provocando a desativação dos sítios ácidos. Também, outro motivo da queda dos rendimentos pode ter sido provocada pela lixiviação do HSiW inserido na MCM-41.

4.2.2) TESTE DE LIXIVIAÇÃO

O teste de lixiviação foi realizado analisando-se o sobrenadante das reações de esterificação. Análises por espectrometria de absorção atômica quantificou os átomos de Si solúveis no sobrenadante da reação. Os dados obtidos no equipamento foram passados para porcentagem de lixiviação utilizando as equações 2 a 5 descritas na parte experimental. Os resultados são mostrados na Tabela 9 para as amostras preparadas por impregnação simples e na Tabela 10 para as amostras preparadas por impregnação *in situ*.

Tabela 9. Lixiviação para amostras preparadas por impregnação simples.

Amostra	% lixiviada				
	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo	%total
17%HSiW/MCM-IP	31	40	6	2	79
23%HSiW/MCM-IP	57	22	11	3	93
29%HSiW/MCM-IP	35	27	5	1	78
50%HSiW/MCM-IP	22	12	5	1	40

A amostra que ocorreu maior porcentagem de lixiviação foi a 23%HSiW/MCM-IP na qual o total de 93% do HSiW inserido no suporte foi lixiviado. Os materiais que apresentaram menor lixiviação foram as amostras 29%HSiW/MCM-IP e 50%HSiW/MCM-IP com lixiviação total de 78% e 40%, respectivamente. Os maiores valores de rendimentos obtidos foram no primeiro e no segundo ciclo catalítico e foi nesses dois primeiros ciclos que ocorreu maior lixiviação. Isso sugere que houve contribuição da catálise homogênea nos dois primeiros ciclos.

Tabela 10. Lixiviação para amostras impregnadas *in situ*.

Amostra	% lixiviada			
	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	%total
17%HSiW/MCM-IN	43	26	0	69
23%HSiW/MCM-IN	32	15	0	47
29%HSiW/MCM-IN	24	14	2	38
50%HSiW/MCM-IN	13	15	2	30

As amostras preparadas por impregnação *in situ* tiveram menor lixiviação que os outros materiais. O material que apresentou maior lixiviação total foi o catalisador 17%HSiW/MCM-IN com 69%.

A Tabela 11 mostra a quantidade absoluta de HSiW lixiviada para cada 0,1 g de catalisador utilizado. Para os materiais IP, a amostra 17%HSiW/MCM-41, por ter uma quantidade menor de HPA suportado, apresentou a menor quantidade de absoluta de lixiviação. A amostra 50%HSiW/MCM-41-IP apresentou o melhor resultado, pois é a amostra que possui maior quantidade de HSiW e foi a que apresentou a segunda menor

lixiviação, considerando os valores absolutos. A lixiviação dos materiais IN permaneceu constante em aproximadamente 0,0110 g, e a amostra 50%HSiW/MCM-41-IN apresentou maior lixiviação. Este resultado sugere que, mesmo com maior quantidade de HSiW suportado, houve uma maior interação entre o HPA e MCM-41 para a amostra 50%HSiW/MCM-41-IP.

Tabela 11. Massa de HSiW lixiviada para cada 0,1 g de catalisador utilizado.

Amostra	massa lixiviada^a(g)
17%HSiW/MCM-IP	0,0134
23%HSiW/MCM-IP	0,0214
29%HSiW/MCM-IP	0,0226
50%HSiW/MCM-IP	0,0200
17%HSiW/MCM-IN	0,0117
23%HSiW/MCM-IN	0,0108
29%HSiW/MCM-IN	0,0110
50%HSiW/MCM-IN	0,0150

^a considerando a massa total de 0,1 g de catalisador utilizado.

5) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Pode-se verificar a boa formação dos poros e ordenamento de longo alcance para a MCM-41 por análises de adsorção/dessorção de N₂ e por DRX. As análises mostraram a elevada área superficial e os picos característicos dos planos da estrutura da MCM-41, comprovando que o suporte para a incorporação do HSiW foi sintetizado com êxito.

A impregnação simples do HSiW em MCM-41 produziu os melhores materiais, possivelmente devido ao menor tempo de exposição desses materiais em solução ácida, o que provocou menores danos à estrutura do suporte. Após a inserção do HSiW por impregnação simples os materiais apresentaram bons resultados estruturais e morfológicos. Resultados de DRX indicaram que a estrutura do suporte foi mantida e a análise textural mostrou bons resultados para área superficial. Os espectros de FTIR e os espectros de RMN-RAM de ²⁹Si comprovaram a presença do HSiW suportado, um mostrando as bandas características de vibrações de ligações do heteropoliácido e outro mostrando o ambiente químico do Si tetraédrico da estrutura de Keggin.

As amostras preparadas por impregnação *in situ* apresentaram as seguintes características: o ordenamento de longo alcance sofreu danos que indicaram uma possível destruição da estrutura da MCM-41, onde algumas amostras apresentaram uma queda de área superficial de 1168 para 134 m² g⁻¹ e a análise por DRX corroborou tais resultados através da baixa intensidade dos picos de longo alcance. Os espectros de FTIR mostraram a presença de bandas características do HPA com estrutura de Keggin e os espectros de RMN-RAM de ²⁹Si com 500 aquisições não apresentaram o sinal do Si tetraédrico da estrutura de Keggin. Somente experimentos com 1000 aquisições indicaram o sinal do Si tetraédrico do HSiW. Comparando a intensidade do sinal das duas amostras com 50% de HSiW suportado pode-se inferir que o rendimento para a reação de formação do HSiW, no preparo das amostras impregnadas *in situ*, foi baixo.

Os resultados de análise térmica mostraram o incremento de sítios ácidos para algumas amostras e a análise de FTIR das amostras após adsorção de Py evidenciou a formação de sítios ácidos de Brønsted para todas as amostras.

Assim como os parâmetros texturais e morfológicos, as amostras preparadas por impregnação simples apresentaram melhores resultados. Enquanto os catalisadores preparados por impregnação simples precisaram de quatro utilizações para a completa desativação e para mostrarem baixos rendimentos, as outras amostras apresentaram baixos rendimentos desde a primeira utilização. Em relação à reação de esterificação do n-butanol com ácido acético, os parâmetros reacionais foram otimizados e a quantificação dos produtos foi realizada com sucesso por cromatografia gasosa.

As amostras 29%HSiW/MCM-IP e 50%HSiW/MCM-IP mostraram bons resultados e apresentaram-se como os materiais mais promissores. Esses materiais apresentaram os menores valores de lixiviação e também os melhores resultados no teste catalítico.

Para efeito de comparação, os testes catalíticos poderão ser repetidos nas mesmas condições estequiométricas de alguns trabalhos da literatura. No presente trabalho, as reações foram realizadas na proporção de 1:1. O HSiW é solúvel em solventes polares e como o n-butanol é menos polar que o ácido acético, o aumento de n-butanol no meio reacional pode diminuir a lixiviação do HSiW.

Outro estudo interessante a se realizar é o estudo cinético da reação. Para isso é necessário realizar vários testes catalíticos variando-se o tempo reacional e verificando o rendimento da reação para cada experimento.

Catalisadores preparados por impregnação simples geralmente apresentam o efeito de lixiviação. Para contornar este problema, a incorporação do material suportado pode ser realizada de forma direta, ou seja, na síntese da MCM-41 onde é adicionado um precursor do material a ser suportado. Esse método pode ter alguns inconvenientes, pois o direcionador do material precisa ser removido para liberar os poros do suporte e, quando isso é

realizado por tratamento térmico, o material suportado deve resistir às condições impostas no tratamento de calcinação. A calcinação geralmente é realizada a 550 °C, superando a temperatura que os HPA são degradados. Para resolver este impasse, pode-se realizar testes de calcinação em temperaturas mais brandas e, mesmo com a remoção parcial do direcionador, realizar testes catalíticos. Testes de remoção do direcionador por solventes também podem ser realizados.

REFERÊNCIAS

1. Khder, A. E. R. S.; Hassan, H. M. a.; El-Shall, M. S. *Appl. Catal., A* **2012**, *411-412*, 77.
2. Santen, R. *Catalysis: an integrated approach*; Delmon, B.; Yates, J. ., Eds.; Second, re.; Elsevier Science & Technology Books: Amsterdam, 1999; pp. 448–449.
3. IUPAC Gold Book <http://goldbook.iupac.org/C00876.html> (accessed Mar 28, 2013).
4. Wilson, K.; Clark, J. H. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1313.
5. Xia, Q. H.; Wee, C. H.; Hidajat, K.; Kawi, S. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 2004; Vol. 154, pp. 2915–2922.
6. Liu, Y.; Xu, L.; Xu, B.; Li, Z.; Jia, L.; Guo, W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *297*, 86.
7. Thomas, A.; Dablemont, C.; Basset, J.-M.; Lefebvre, F. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1969.
8. 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**.
9. Li, B.; Ma, W.; Han, C.; Liu, J.; Pang, X.; Gao, X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *156*, 73.

10. Juan, J. C.; Zhang, J.; Yarmo, M. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 265.
11. Derouane, E.; Roberts, S. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Volume 4, Microporous and Mesoporous Solid Catalysts*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006; p. 243.
12. Taguchi, A.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
13. Di Renzo, F.; Cambon, H.; Dutartre, R. *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 283.
14. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
15. Selvam, P.; Bhatia, S.; Sonwane, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3237.
16. Ma, L.; Ji, J.; Yu, F.; Ai, N.; Jiang, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 6.
17. Linssen, T.; Cassiers, K.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *103*, 121.
18. Büchel, G.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L.; Rouquerol, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 589.
19. Santen, R. *Catalysis: an integrated approach*; 1999.

20. Colon, G.; Ferino, I.; Rombi, E.; Selli, E.; Forni, L. *Appl. Catal., A*: **1998**, *101*, 117.
21. Dapurkar, S. E.; Selvam, P. *Appl. Catal., A* **2003**, *254*, 239.
22. Chen, C.; Li, H.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
23. Polarz, S. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; Singh Nalwa, H., Ed.; American Scientific Publishers, 2004; Vol. 8, pp. 239–258.
24. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
25. Yang, H.; Deng, Y.; Du, C.; Jin, S. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 351.
26. Chen, C.-Y.; Xiao, S.-Q.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 1.
27. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; De Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; De Souza, M. P.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 74.
28. Corma, A.; Grande, M. *J. Catal.* **1996**, *382*, 375.
29. Tsoncheva, T.; Ivanova, L.; Dimitrova, R.; Rosenholm, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321*, 342.
30. Oberhagemann, U.; Jeschke, M.; Papp, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 165.
31. Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Rego, A. M.; Ribeiro, M. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *310*, 1.

32. Lee, D.; Jung, G. S.; Lee, H. C.; Lee, J. S. *Catal. Today* **2006**, 111, 373.
33. Lan, B.; Huang, R.; Li, L.; Yan, H.; Liao, G.; Wang, X.; Zhang, Q. *Chem. Eng. J* **2013**.
34. Wojcieszak, R. *Appl. Catal., A* **2004**, 268, 241.
35. Gallo, J.; Pastore, H.; Schuchardt, U. *J. Catal.* **2006**, 243, 57.
36. Bielański, A.; Lubanska, A.; Pozniczek, J.; Micek-Ilnicka, A. *Appl. Catal., A* **2003**, 256, 153.
37. Trong On, D.; Giscard-Desplantier, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S. *Appl. Catal., A* **2003**, 253, 545.
38. 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.
39. Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
40. Moffat, J. *Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2001.
41. Kozhevnikov, I. *Catalysts for fine chemical synthesis, Volume 2, Catalysis by polyoxometalates*; 2002.
42. Lemos de Macedo, J. *Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise*, Universidade de Brasília, 2007.

43. Braga, V. S.; Barros, I. C. L.; Garcia, F. a. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. *Catal. Today* **2008**, 133-135, 106.
44. Blagov, S.; Parada, S.; Bailer, O.; Moritz, P. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 753.
45. Dash, S. S.; Parida, K. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 266, 88.
46. Mitran, G.; Pavel, O.-D.; Marcu, I.-C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 370, 104.
47. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. In *Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, INC., 2011; pp. 797–800.
48. He, J.; Yang, X.; Evans, D. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 77, 270.
49. Caliman, E. Síntese e caracterização do ácido 12-silicotungstico, Universidade de Brasília, 2001, p. 2001.
50. Chatterjee, M.; Iwasaki, T.; Onodera, Y.; Nagase, T.; Hayashi, H.; Ebina, T. *Chem. Mater.* **2000**, 1654.
51. Second, C.; Ertl, G.; Knözinger, H. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd: Weinheim, 2008; Vol. 1, pp. 179–214.
52. Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199.
53. Chen, G.; Li, J.; Yang, X.; Wu, Y. *Appl. Catal., A* **2006**, 310, 16.

54. Geidel, E.; Lechert, H.; Döbler, J.; Jobic, H.; Calzaferri, G.; Bauer, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 31.
55. Ghiaci, M.; Abbaspur, a.; Kia, R.; Belver, C.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. a. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 49.
56. Meng, F.; Aieta, N.; Dec, S.; Horan, J.; Williamson, D.; Frey, M.; Pham, P.; Turner, J.; Yandrasits, M.; Hamrock, S. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1372.
57. Miyaji, A.; Echizen, T.; Nagata, K.; Yoshinaga, Y.; Okuhara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *201*, 145.
58. Chester, A.; Derouane, E. *Zeolite characterization and catalysis*; Springer Netherlands, 2009; pp. 65–82.
59. Kenneth, J.; Mark, E. *Pergamon Materials Series, Vol. 6 Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon: Amsterdam - Boston - London - New York- Oxford - Paris San Diego - San Francisco - Singapore - Sydney - Tokyo, 2002; pp. 1–18.
60. Zhang, R.; Yang, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2691.
61. Cataldo, F.; Capitani, D.; Proietti, N.; Ragni, P. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 267.
62. Souza, M. P. de Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 modificada por nióbio, Universidade de Brasília, 2005, p. 85.

63. Braga, P. R. S. Desenvolvimento de catalisadores para a utilização em química industrial, Universidade de Brasília, 2011.
64. Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*; Elsevier, 2006; p. 15.
65. Jin, H.; Yi, X.; Sun, X.; Qiu, B.; Fang, W.; Weng, W.; Wan, H. *Fuel* **2010**, *89*, 1953.

Anexo I. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO

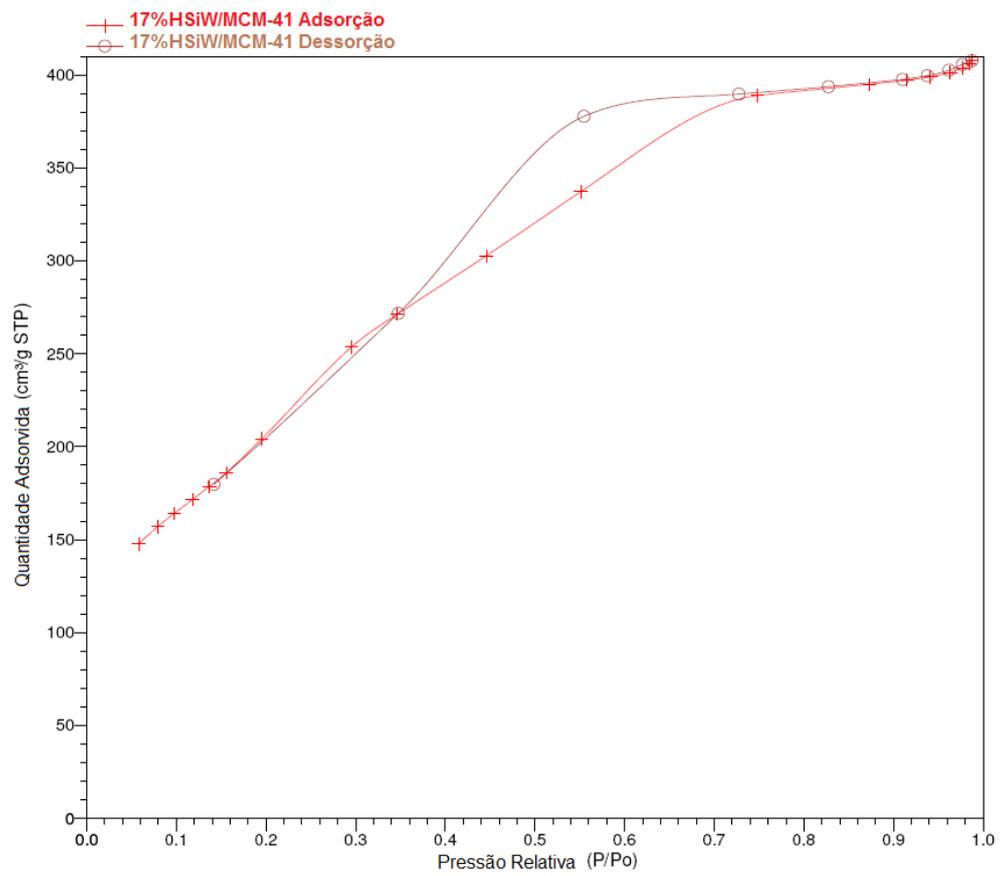


Figura 35. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 17%HSiW/MCM-41 IP.

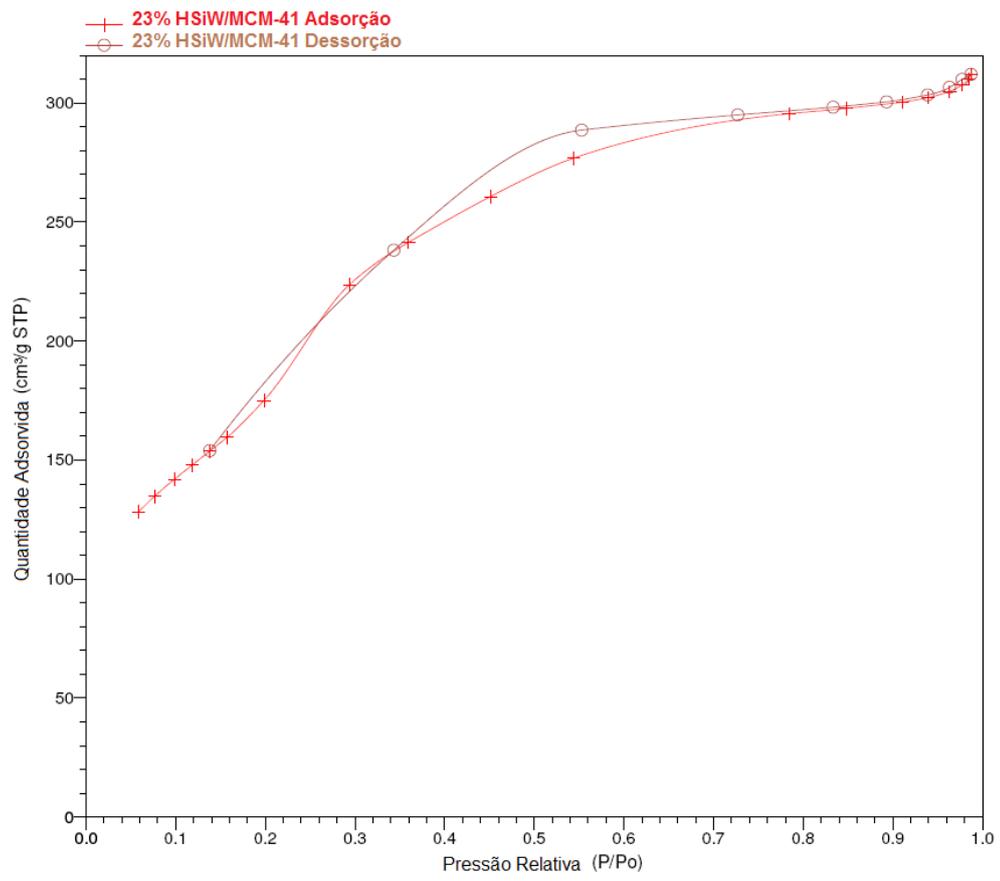


Figura 36. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 23%HSiW/MCM-41 IP.

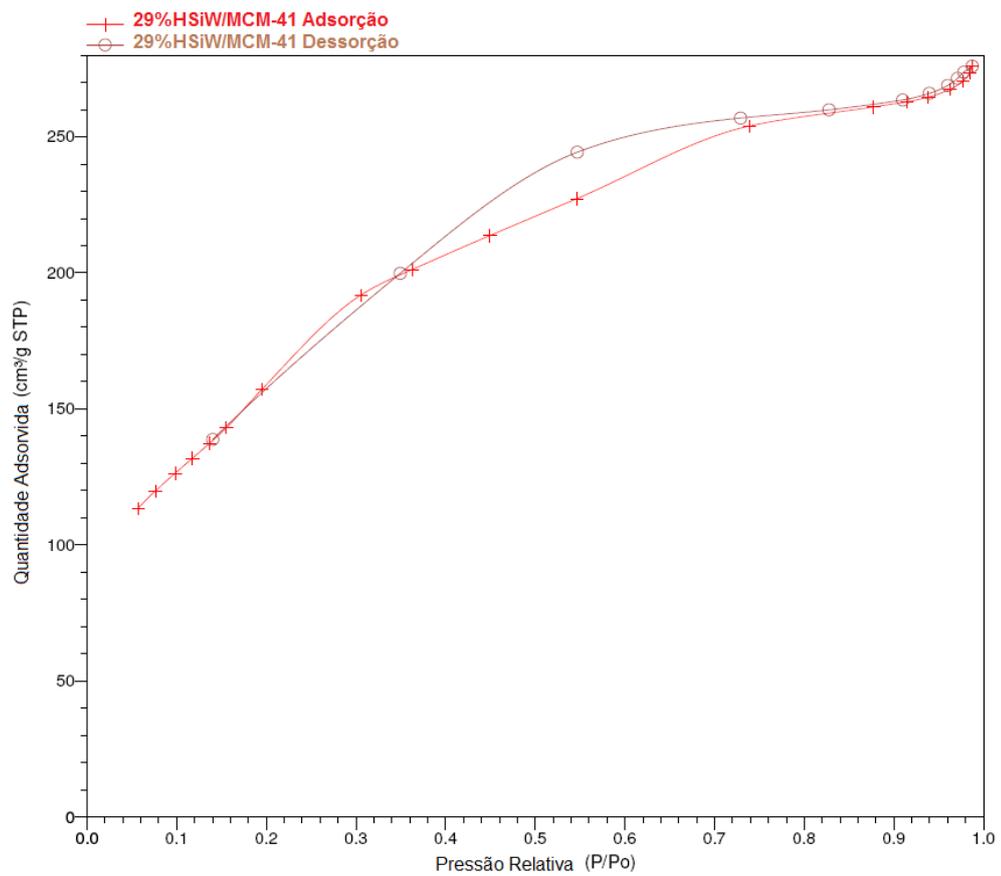


Figura 37. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 29%HSiW/MCM-41 IP.

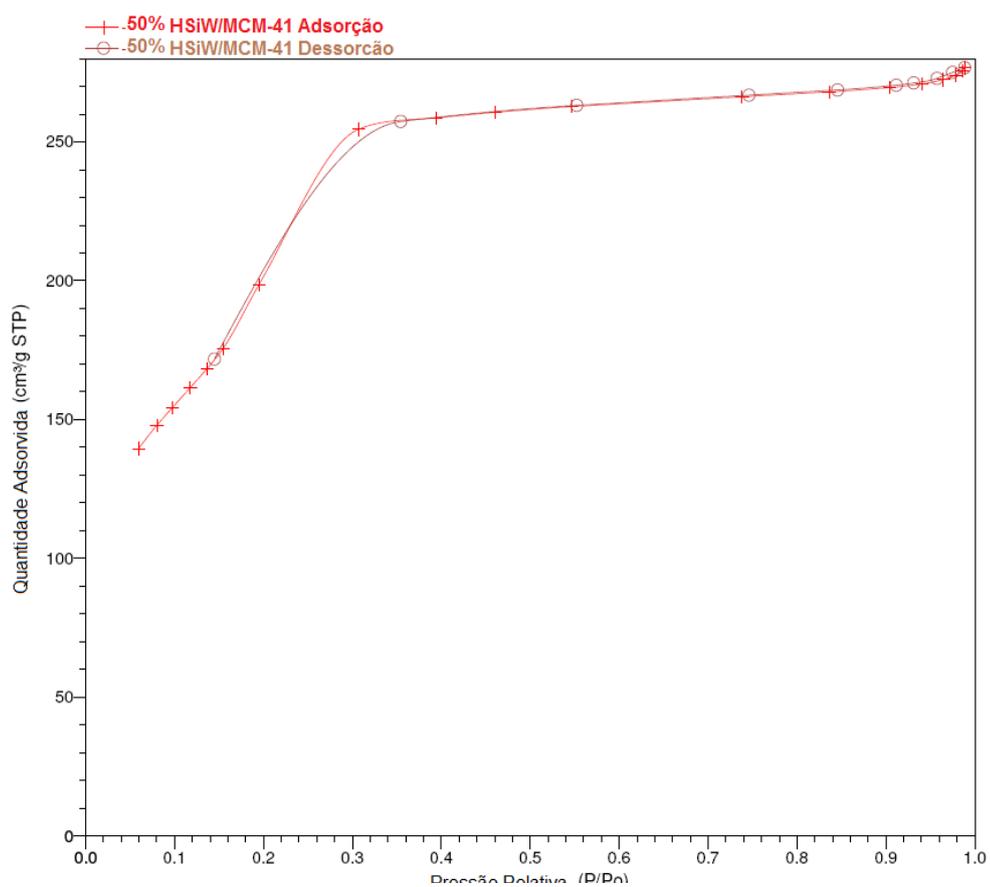


Figura 38. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 50%HSiW/MCM-41 IP.

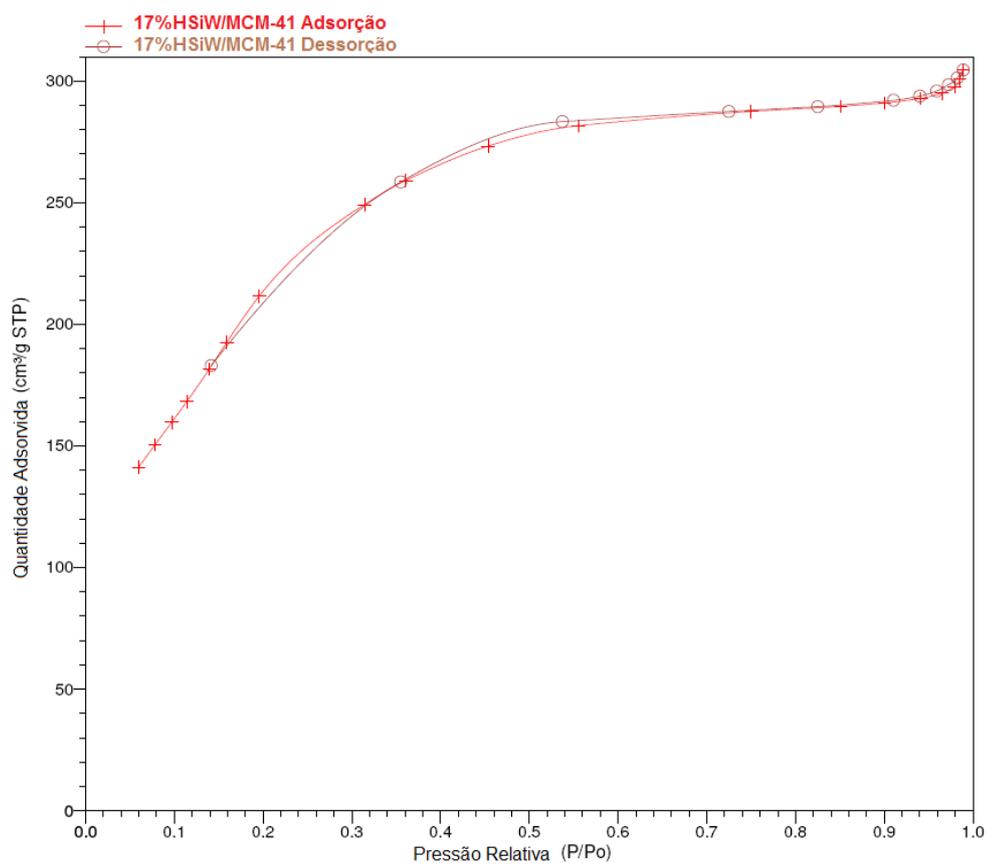


Figura 39. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 17%HSiW/MCM-41 IN.

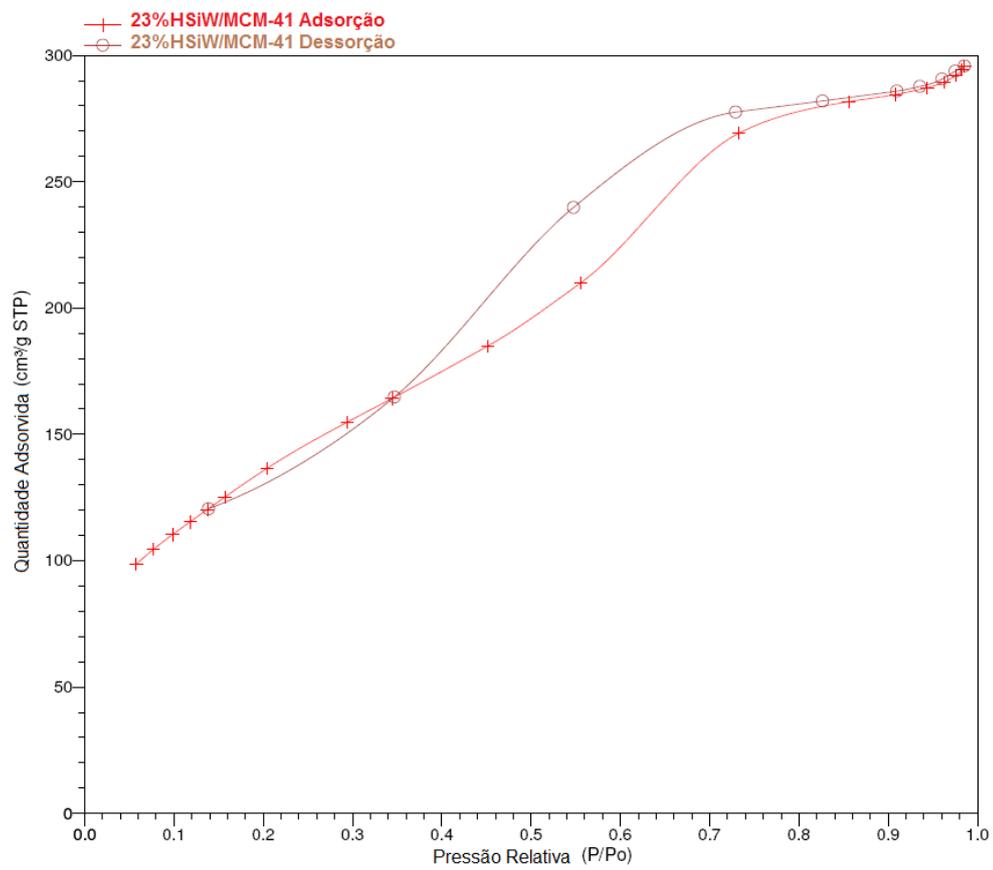


Figura 40. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 da amostra 23%HSiW/MCM-41 IN.

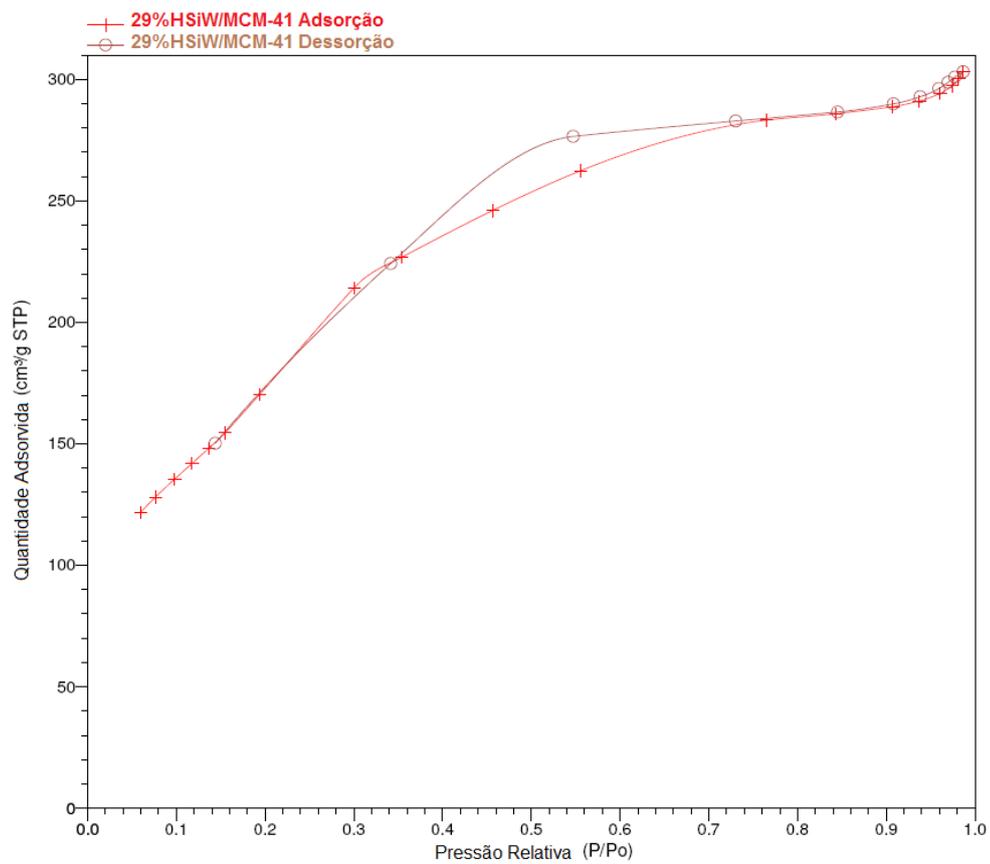


Figura 41. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 29%HSiW/MCM-41 IN.

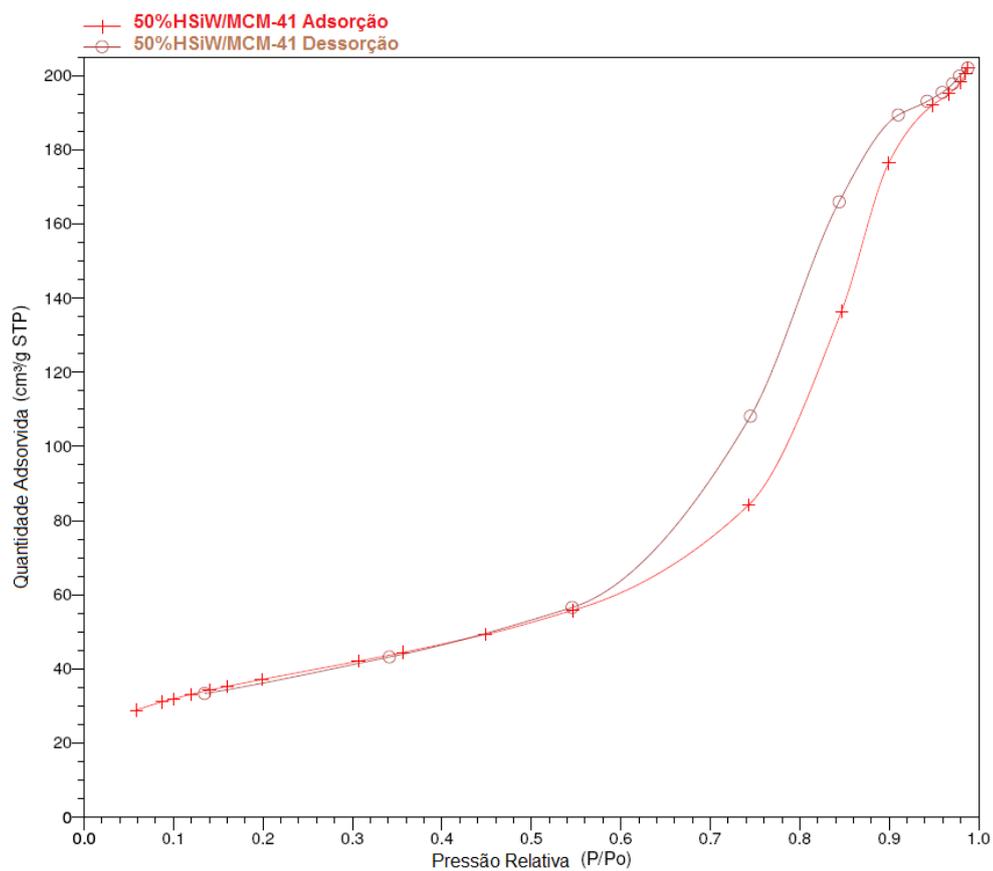


Figura 42. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra 50%HSiW/MCM-41 IN.

Anexo II. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

TGA-DTA

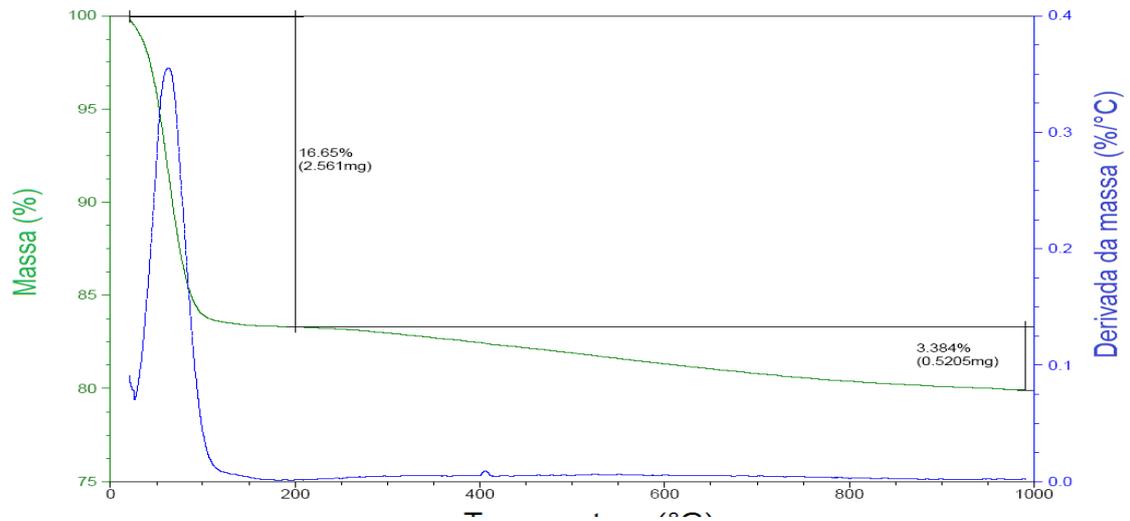


Figura 43. Curvas de TG/DTG da MCM-41 calcinada.

TGA-DTA

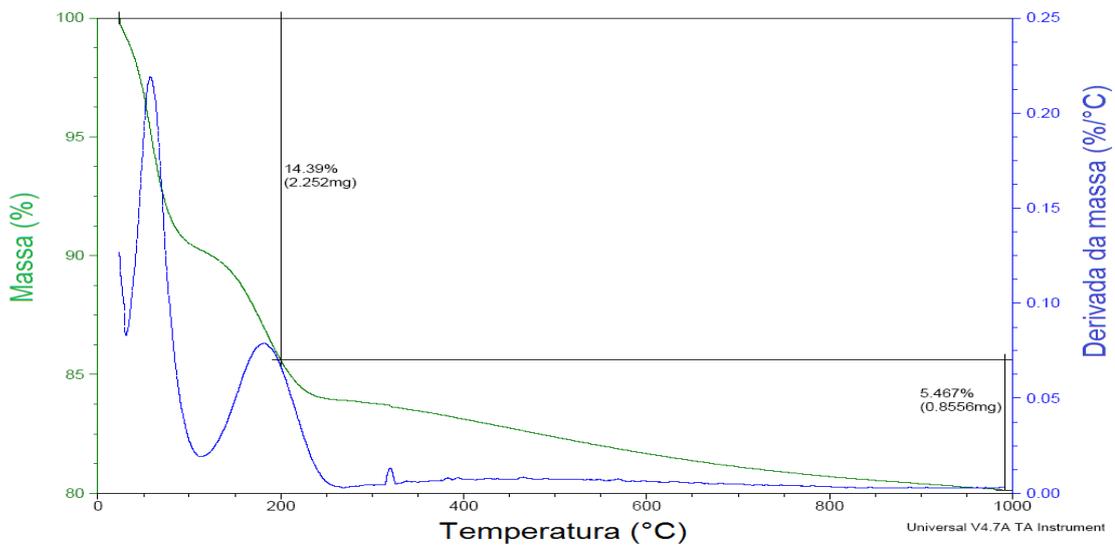


Figura 44. Curvas de TG/DTG da MCM-41 calcinada submetida à adsorção gasosa de piridina.

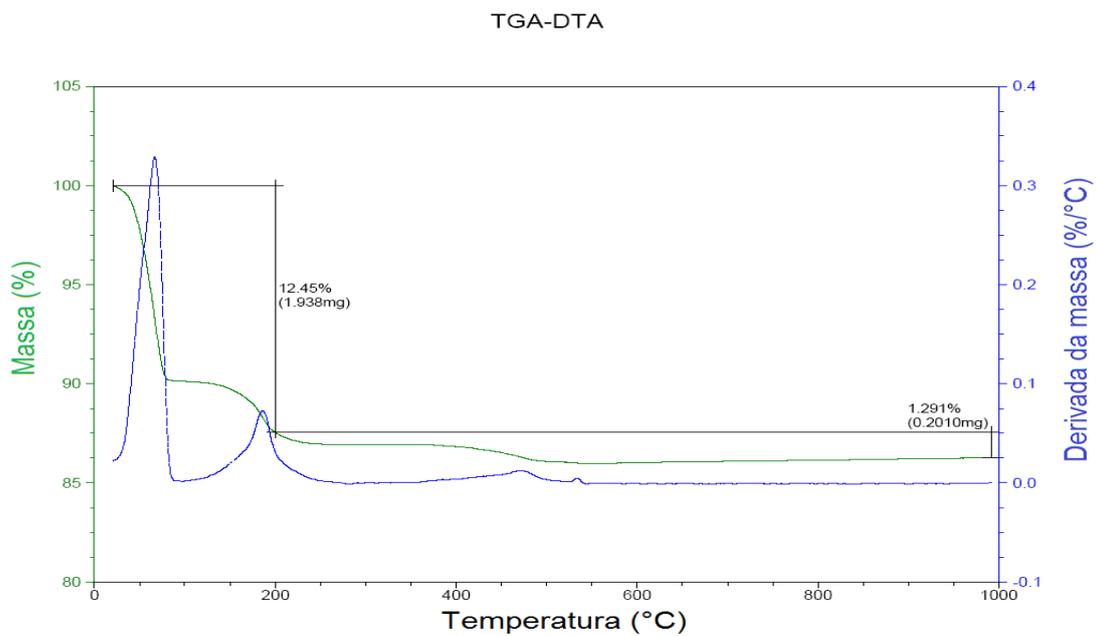


Figura 45. Curvas de TG/DTG do HSiW comercial.

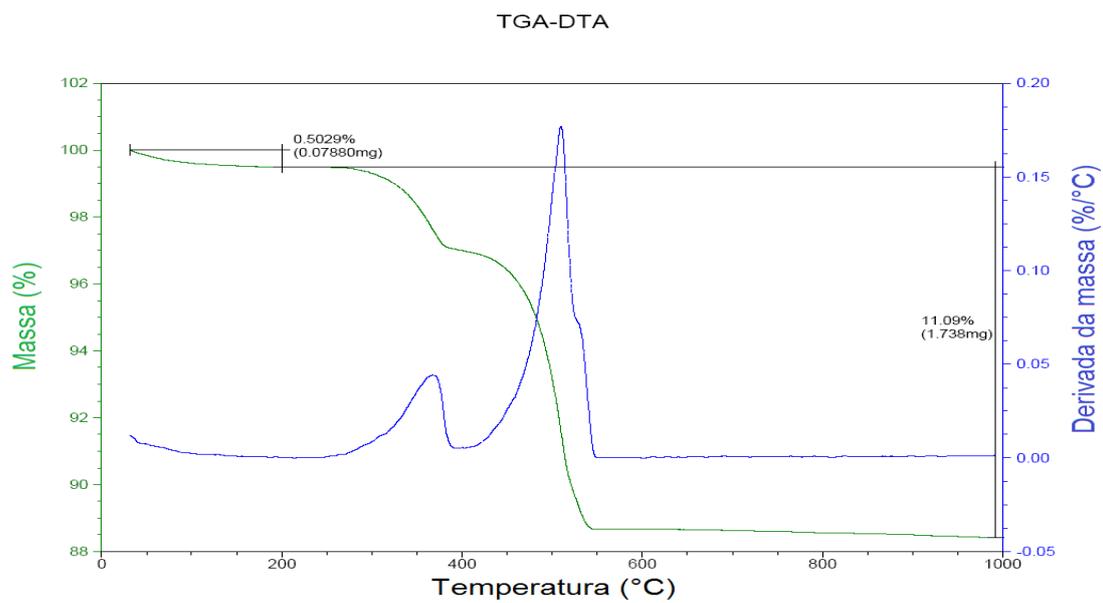


Figura 46. Curvas de TG/DTG do HSiW submetido à adsorção gasosa de piridina.

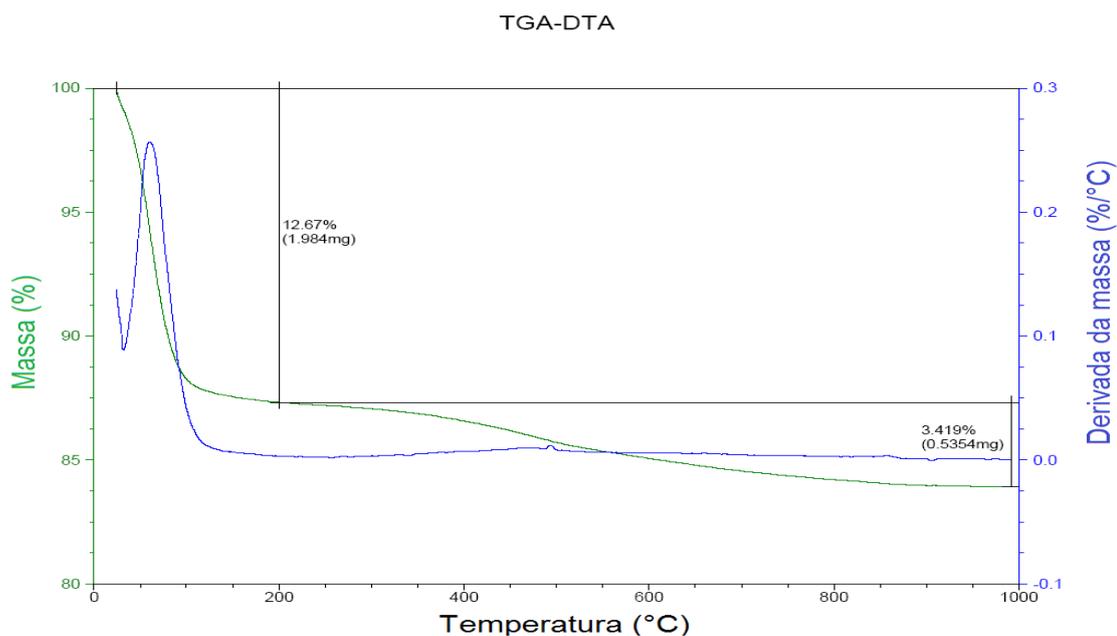


Figura 47. Curvas de TG/DTG do material 17% HSiW/MCM-IP.

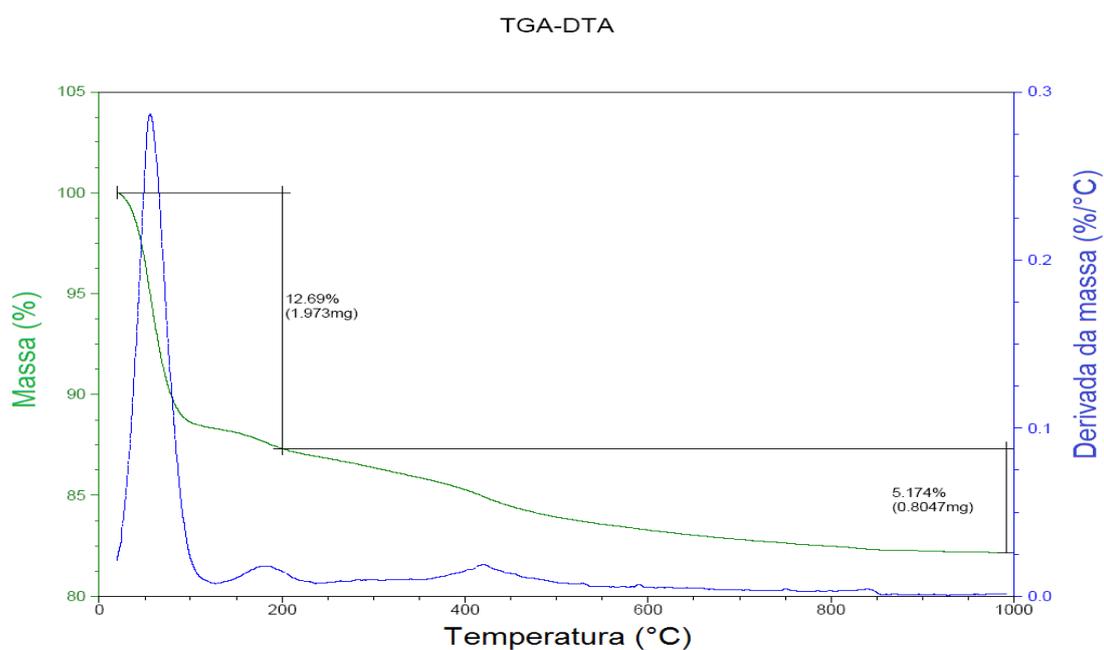


Figura 48. Curvas de TG/DTG do material 17% HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.

TGA-DTA

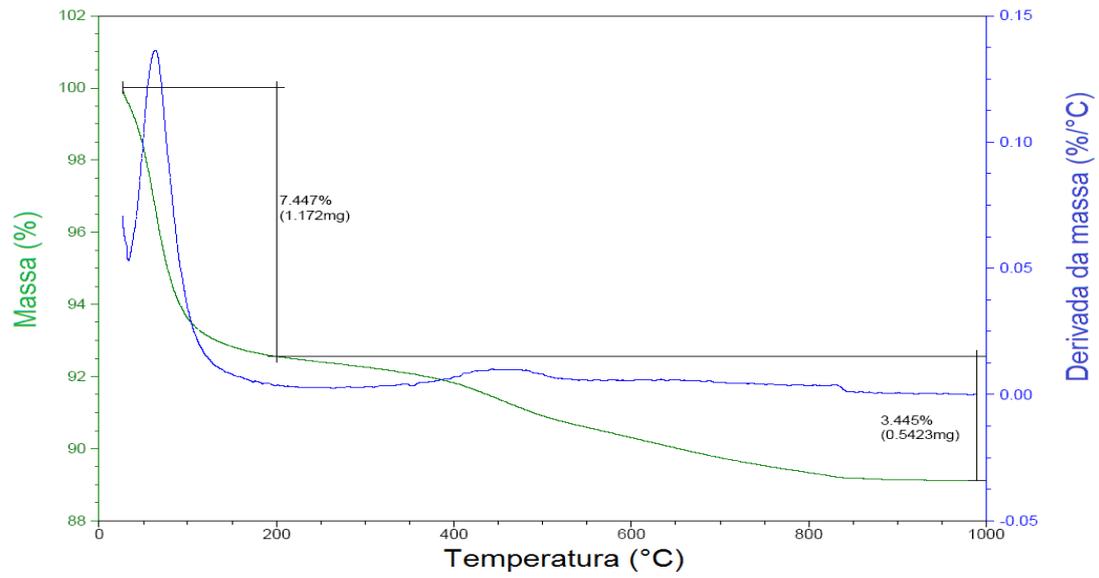


Figura 49. Curvas de TG/DTG do material 23% HSiW/MCM-IP.

TGA-DTA

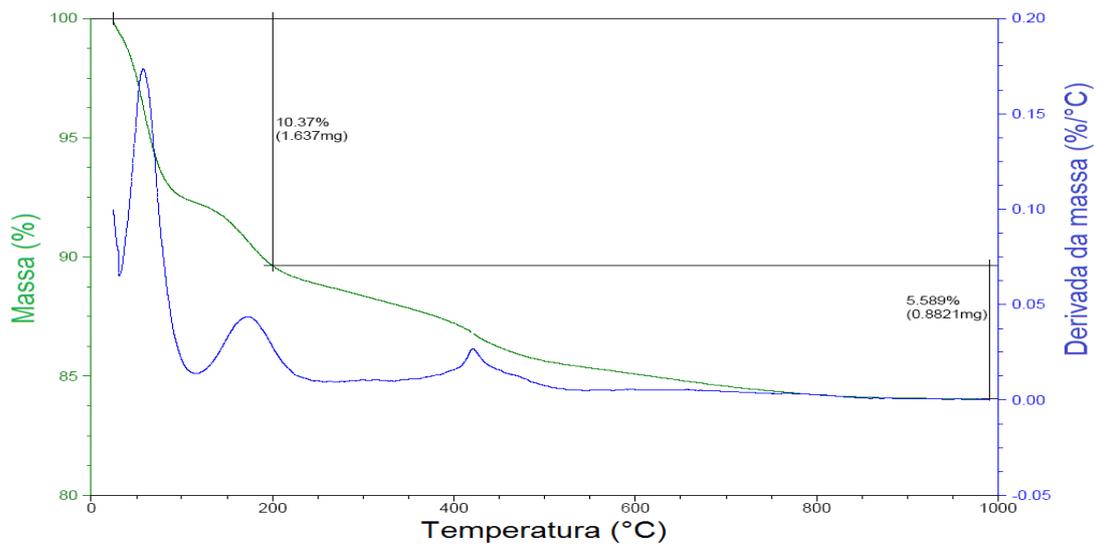


Figura 50. Curvas de TG/DTG do material 23% HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.

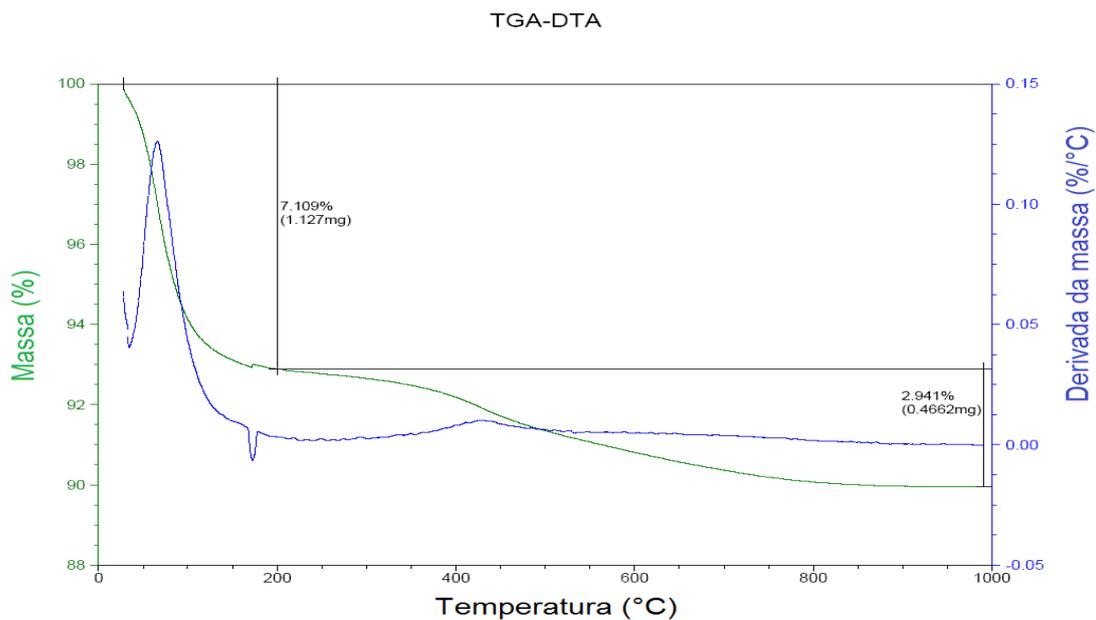


Figura 51. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IP.

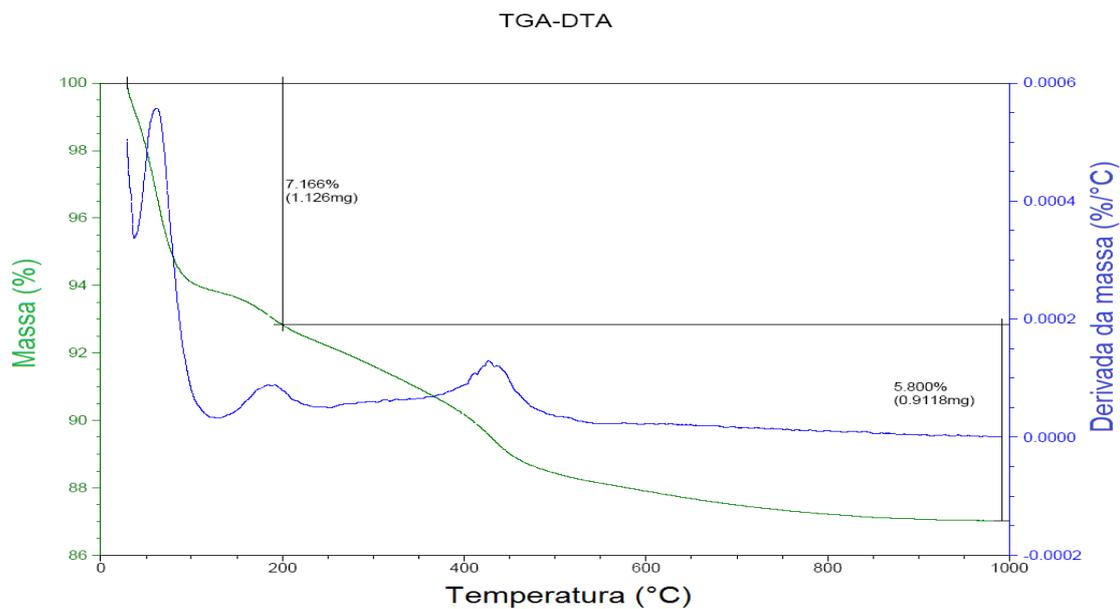


Figura 52. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.

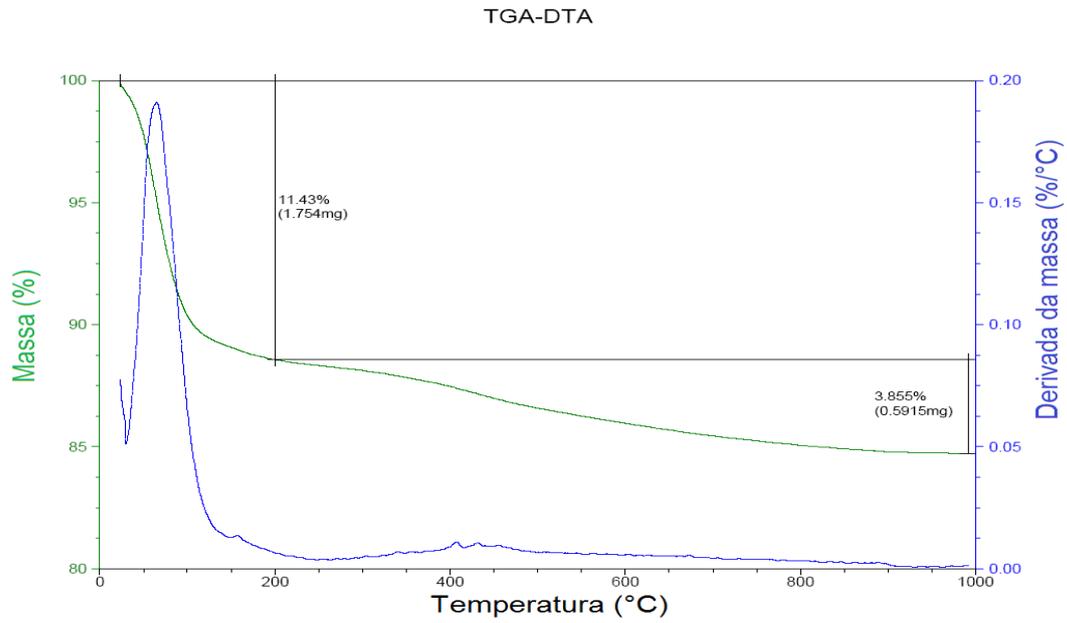


Figura 53. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IP.

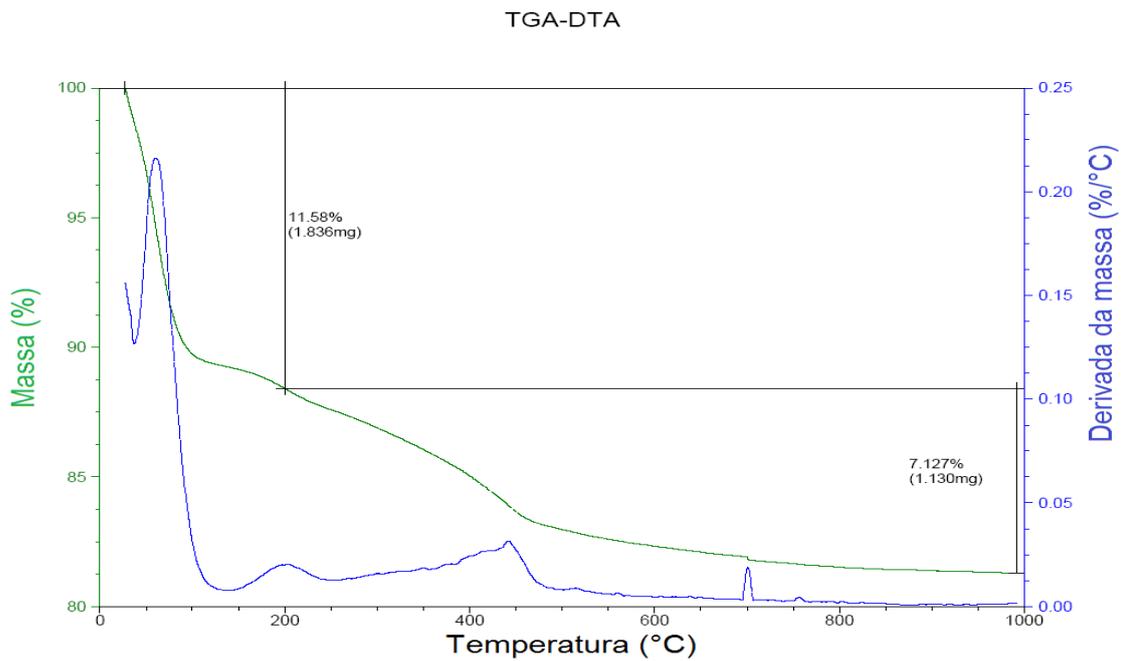


Figura 54. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IP submetido à adsorção gasosa de piridina.

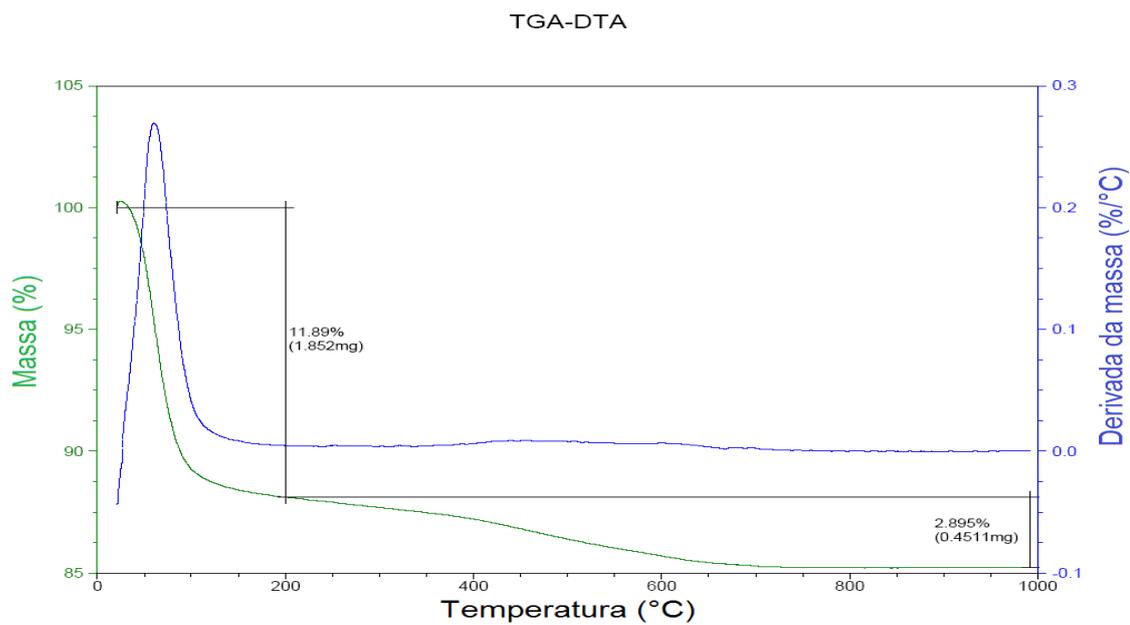


Figura 55. Curvas de TG/DTG do material 17%HSiW/MCM-IN.

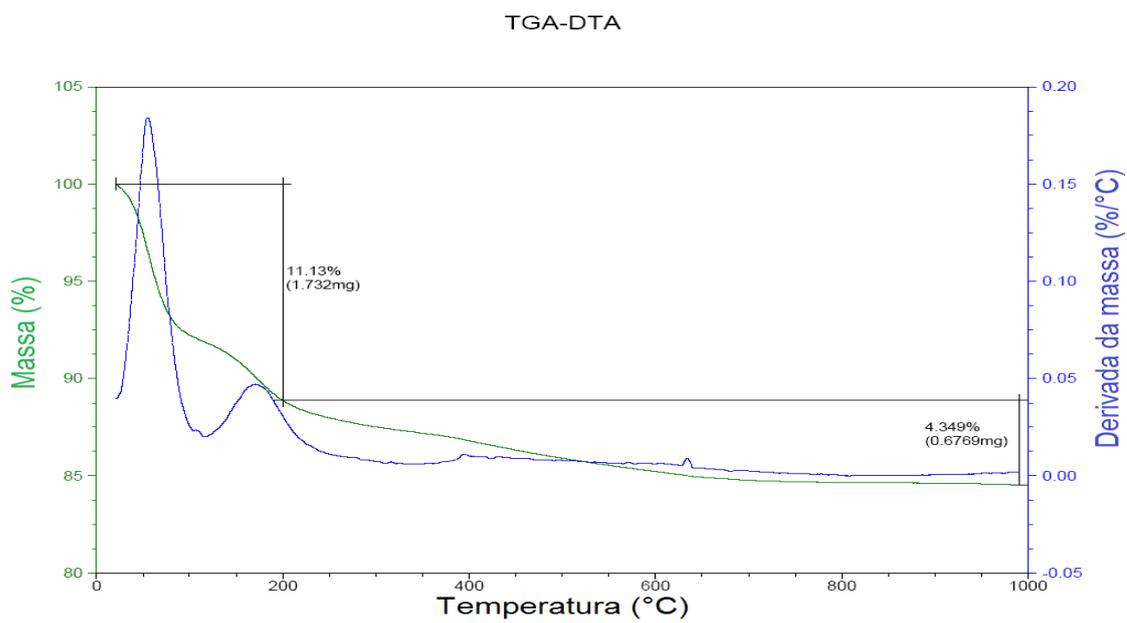


Figura 56. Curvas de TG/DTG do material 17%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.

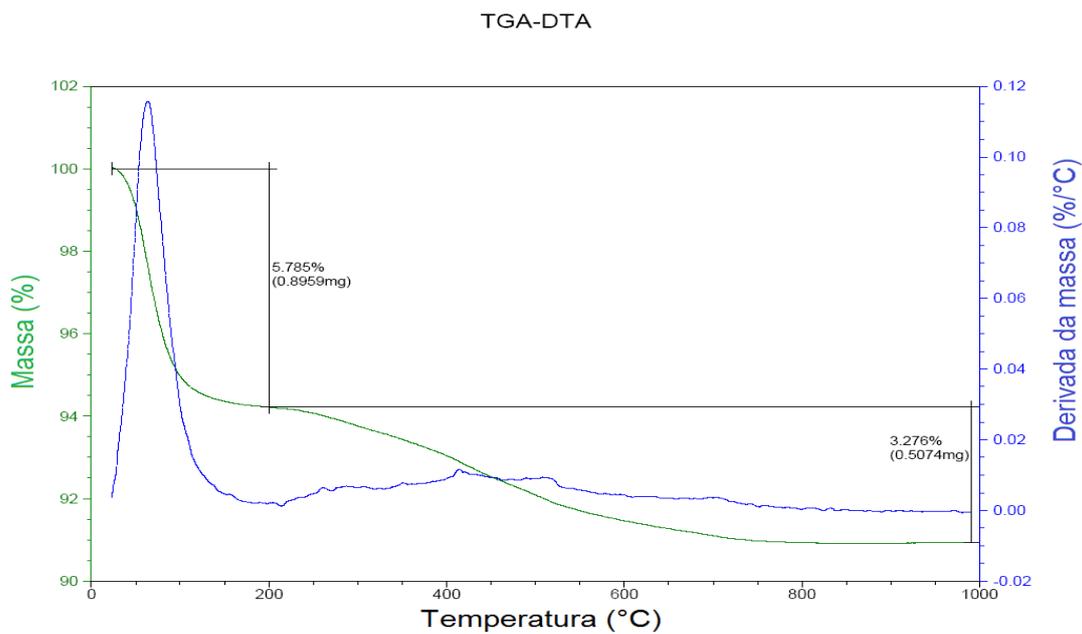


Figura 57. Curvas de TG/DTG do material 23%HSiW/MCM-IN.

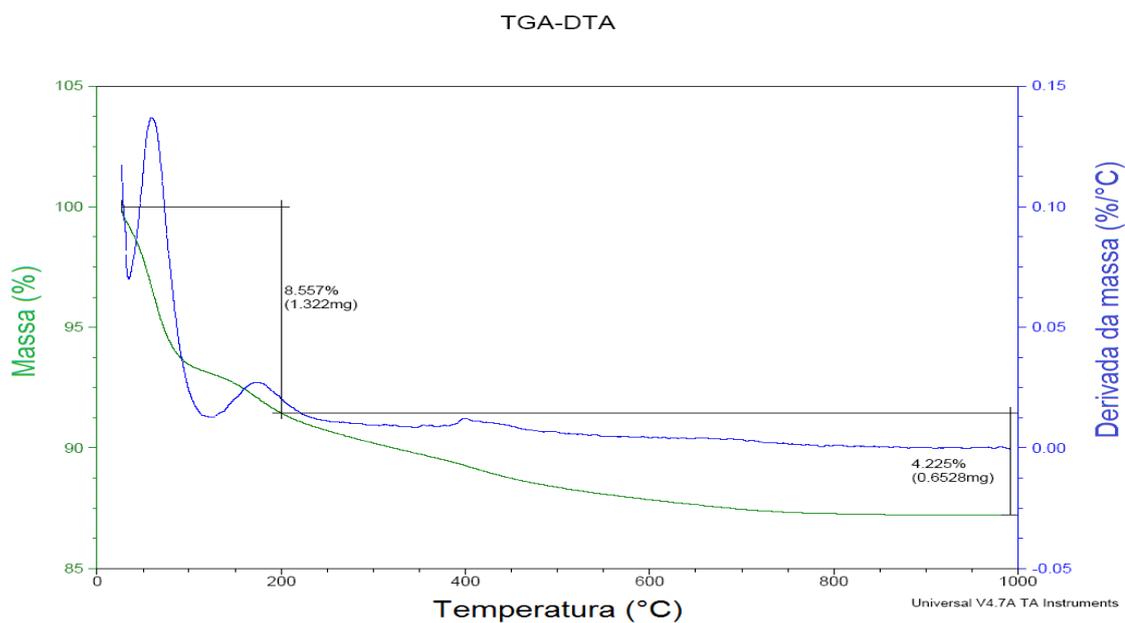


Figura 58. Curvas de TG/DTG do material 23%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.

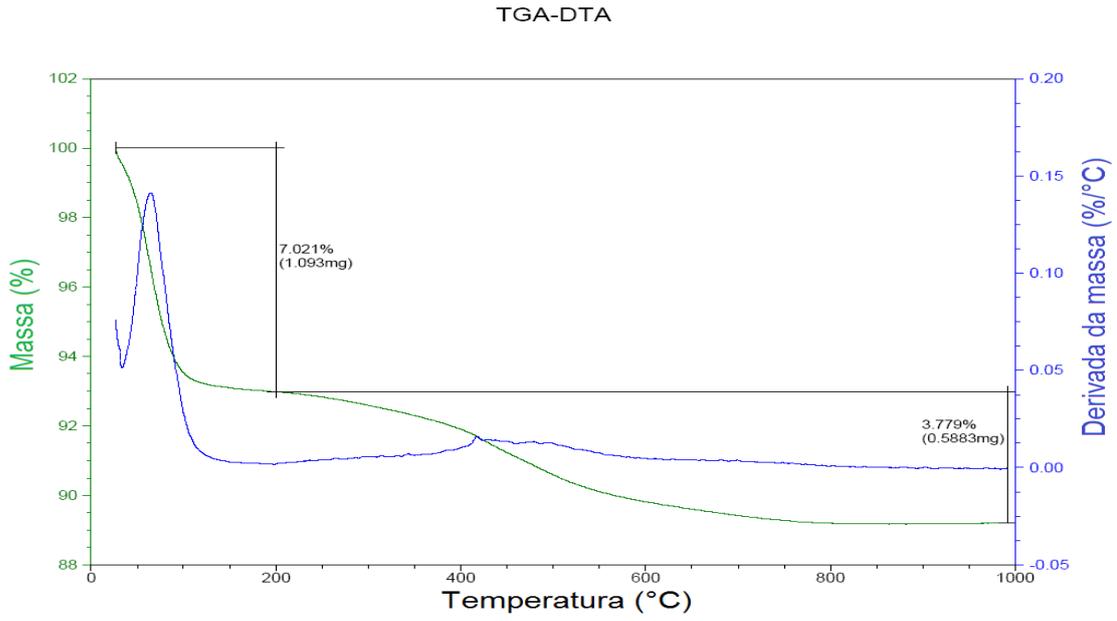


Figura 59. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IN.

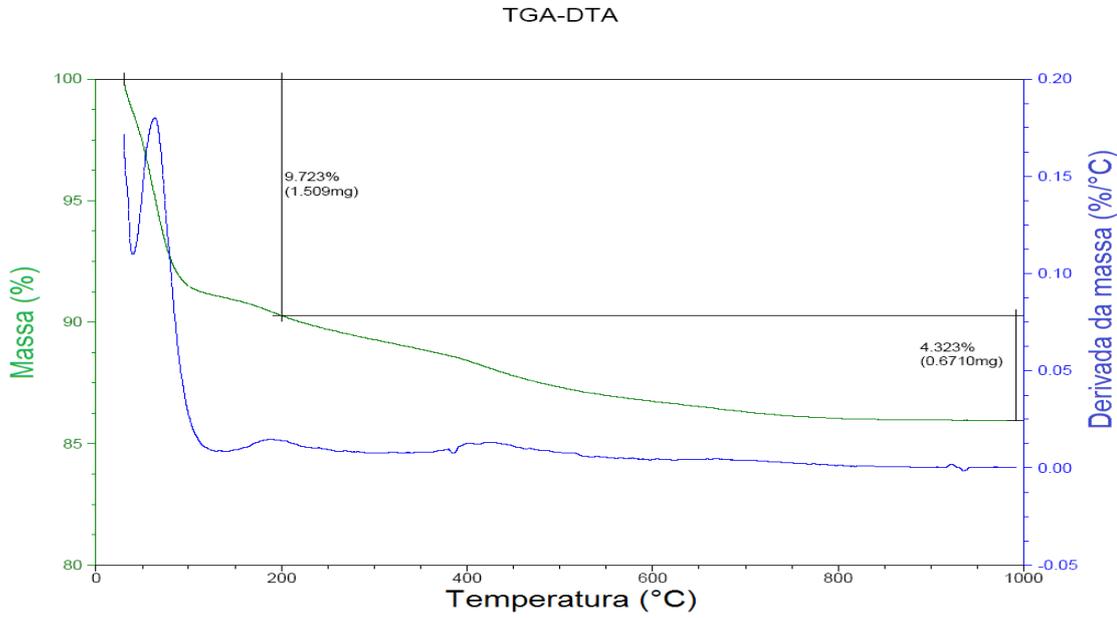


Figura 60. Curvas de TG/DTG do material 29%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.

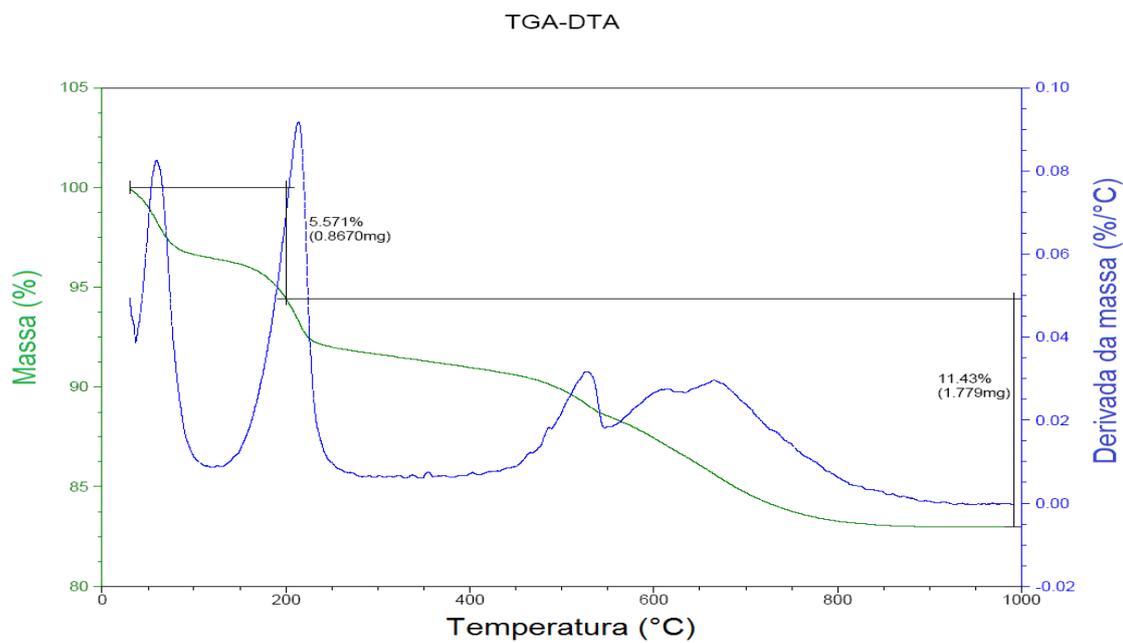


Figura 61. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IN.

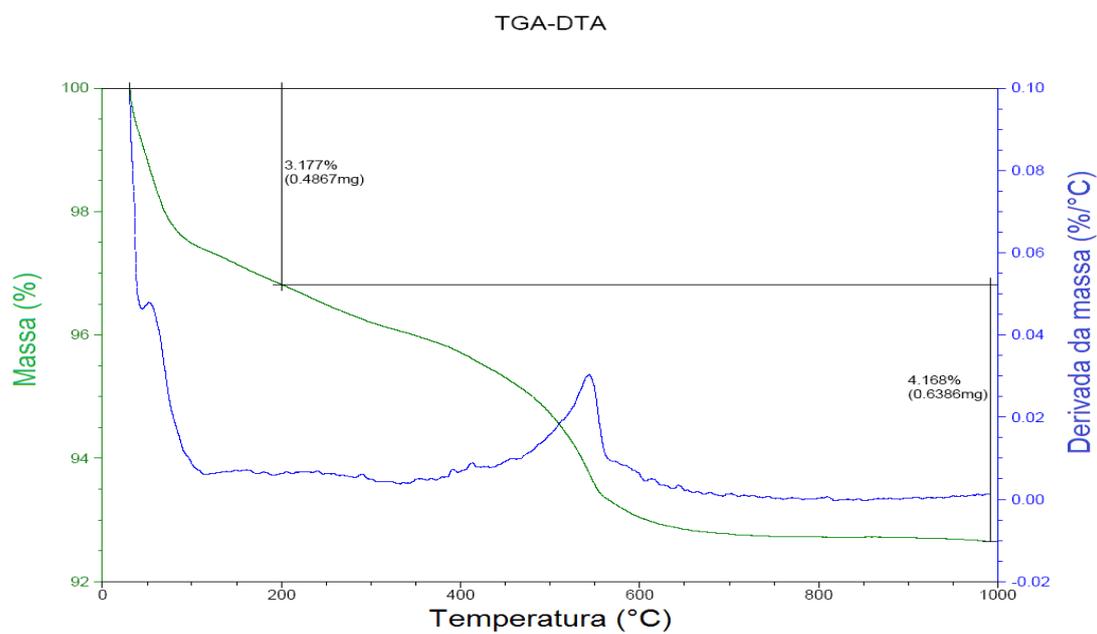


Figura 62. Curvas de TG/DTG do material 50%HSiW/MCM-IN submetido à adsorção gasosa de piridina.

Anexo III. CROMATOGRAMAS

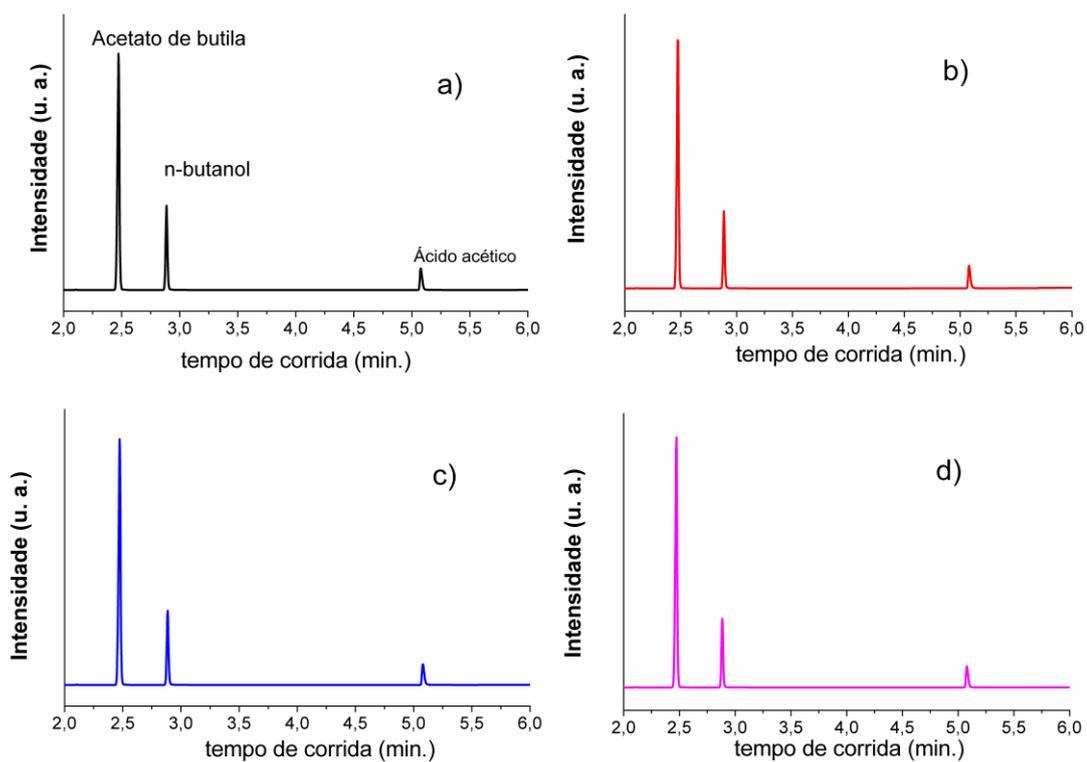


Figura 63. Cromatogramas do primeiro ciclo catalítico das reações de esterificação com o uso dos catalisadores (a) 17%HSiW/MCM-41 (b) 23%HSiW/MCM-41, (c) 29%HSiW/MCM-41, (d) 50%HSiW/MCM-41.

Anexo IV. CURRÍCULO *LATTES*



Elon Ferreira de Freitas

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/8516075356145257>
Última atualização do currículo em 06/04/2013

Possui graduação em Química pela Universidade de Brasília (2010). , atuando principalmente nos seguintes temas: heteropoliácidos e materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15. (Texto informado pelo autor)

Identificação

Nome	Elon Ferreira de Freitas
Nome em citações bibliográficas	FREITAS, E. F.;DE FREITAS, ELON F.

Endereço

Endereço Profissional	Universidade de Brasília, Instituto de Química. Campus Darcy Ribeiro Gleba A Asa Norte 70910900 - Brasília, DF - Brasil Telefone: (61) 37994547
------------------------------	---

Formação acadêmica/titulação

2011 - 2013	Mestrado em Química (Conceito CAPES 5). Universidade de Brasília, UNB, Brasil. Título: Síntese caracterização e aplicação de H4SW12040 suportado em MCM-41, Ano de Obtenção: 2013. Orientador: ☺ Sílvia Cláudia Loureiro Dias. Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
2006 - 2011	Graduação em Licenciatura em Química. Universidade de Brasília, UNB, Brasil. Título: O Ensino de Química Geral no Contexto do REUNI: Um estudo de Caso. Orientador: Roberto Ribeiro da Silva.
2006 - 2010	Graduação em Química. Universidade de Brasília, UNB, Brasil. Bolsista do(a): Universidade de Brasília, UNB, Brasil.

Formação Complementar

2012 - 2012	Desenvolvimento da Técnica de Espectrometria de FRX. (Carga horária: 24h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.
2012 - 2012	Tópicos em espectroscopia. (Carga horária: 10h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.
2010 - 2010	Extensão universitária em Química Forense. (Carga horária: 2h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.
2010 - 2010	Extensão universitária em Ciências Forenses. (Carga horária: 8h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.
2010 - 2010	Extensão universitária em Técnicas Analíticas Aplicadas à Área Forense. (Carga horária: 2h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.
2010 - 2010	Extensão universitária em Armas Químicas. (Carga horária: 4h). Universidade de Brasília, UNB, Brasil.

2004 - 2004 Extensão universitária em Matéria Orgânica do Solo em Regiões Tropicais.
(Carga horária: 8h).
Centro Federal de Educação Tecnológica de Urutaí.

Atuação Profissional

Universidade de Brasília, UNB, Brasil.

Vínculo institucional

2008 - 2009 Vínculo: Bolsista de graduação, Enquadramento Funcional: Bolsista, Carga horária: 15

Projetos de pesquisa

2009 - 2010 Programa Bolsa de Permanência
Descrição: Trabalho em síntese de catalisadores no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília..
Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Ebn Ferreira de Freitas - Integrante / Sílvia Cláudia Loureiro Dias - Coordenador.
Financiador(es): Universidade de Brasília - Bolsa.

2008 - 2009 Programa Bolsa de Permanência
Descrição: Trabalho em síntese de catalisadores no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília..
Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Ebn Ferreira de Freitas - Integrante / Sílvia Cláudia Loureiro Dias - Coordenador.

Áreas de atuação

Idiomas

Inglês Lê Bem

Produções

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

Ordenar por

Ordem Cronológica



1. ★ BRAGA, PATRICIA R.S. ; ARAUJO, ANTONIO S. ; DIAS, SÍLVIA C.L. ; DE FREITAS, ELON F. ; COSTA, ANDRÉIA A. ; DE MACEDO, JULIO L. ; ROCHA, RAFAELO. ; DIAS, JOSÉ A. . Intramolecular cyclization of (+)-citronellal using supported 12-tungstophosphoric acid on MCM-41. Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical (Print) **JCA**, v. 358, p. 99-105, 2012.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. ★ SILVA, J. C. M. ; GARCIA, F. A. C. ; FREITAS, E. F. ; MELO, D. M. ; OLIVEIRA, V. P. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. ; R. FILHO, G. N. . Caracterização de Materiais do tipo Ce-MCM-41 preparados via troca iônica do Direcionador e Coprecipitação. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação Búzios. 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. ★ BRAGA, P. R. S. ; COSTA, A. A. ; SILVA, R. A. ; MULLER, J. M. ; FREITAS, E. F. ; OLIVEIRA, R. M. B. A. ; ROCHA, R. O. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, J. A. ; DIAS, S. C. L. . Utilização Das Peneiras Moleculares Si-MCM-41 e Al-MCM-41 Na Reação de Ciclização Intramolecular Do (+)Citronelal. In: 8º ENCAT - Regional 1, 2010, Natal. 8º ENCAT - Regional 1, 2010.

Resumos publicados em anais de congressos

1. ★ DIAS, J. A. ; FREITAS, E. F. ; BRAGA, P. R. S. ; COSTA, A. A. ; OLIVEIRA, R. M. B. A. ; ROCHA, R. O. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. . Síntese e Caracterização de Catalisadores de HPW/BEA Aplicados Na Reação de Ciclização do Citronelal. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

2. SILVA, R. A. ; BRAGA, P. R. S. ; FREITAS, E. F. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Influência da Incorporação de Gálio na Estrutura de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo MCM-41. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

3. FREITAS, E. F. ; SOBRAL, P. R. S. ; COSTA, A. A. ; OLIVEIRA, R. M. B. A. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, J. A. ; DIAS, S. C. L. . Síntese e Caracterização de Catalisadores de HPW Suportados na Zeólita BEA. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

4. ★ COSTA, A. A. ; BRAGA, P. R. S. ; ROCHA, R. O. ; MULLER, J. M. ; OLIVEIRA, R. M. B. A. ; FREITAS, E. F. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Estudo da Influência Do HPW na Seletividade ao Isopulegos Utilizando Catalisadores Mesoporosos Modificados. In: XLIX Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2009, Porto Alegre. XLIX Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2009.

Apresentações de Trabalho

1. DE FREITAS, E. F. ; BRAGA, P. R. S. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Síntese e Caracterização do Ácido 12-Sílicotungstico suportado em MCM-41. 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

2. BRAGA, P. R. S. ; COSTA, A. A. ; FREITAS, E. F. ; ROCHA, R. O. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, J. A. ; DIAS, S. C. L. . Application of HPW/MCM-41 in the intramolecular cyclization of (+)-citronellal. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Eventos

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese e Caracterização de Catalisadores de HPW/BEA Aplicados Na Reação de Ciclização do Citronelal. 2010. (Congresso).

2. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Influência da Incorporação de Gálio na Estrutura de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo MCM-41. 2010. (Congresso).

3. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese e Caracterização de Catalisadores de HPW Suportados na Zeólita BEA. 2009. (Congresso).

Anexo V. ARTIGO PUBLICADO



Intramolecular cyclization of (+)-citronellal using supported 12-tungstophosphoric acid on MCM-41[☆]

Patricia R.S. Braga^a, Andréia A. Costa^a, Elon F. de Freitas^b, Rafael O. Rocha^{c,1}, Julio L. de Macedo^{b,*,4}, Antonio S. Araujo^{d,2}, José A. Dias^b, Sílvia C.L. Dias^{b,4}

^a Universidade de Brasília – Faculdade UnB– Cama – Engenharia de Energia, Brasília-DF, 72405-610, Brazil

^b Universidade de Brasília – Campus Darcy Ribeiro – Asa Norte – Instituto de Química – Laboratório de Catálise (A1-62/21), caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

^c Universidade de Brasília – Campus Darcy Ribeiro – Asa Norte – Instituto de Química – Laboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas (LITMO), caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

^d Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Instituto de Química, Natal-RN, 59078-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 September 2011

Received in revised form 24 February 2012

Accepted 4 March 2012

Available online 12 March 2012

Keywords:

Cyclization of (+)-citronellal
Supported heteropolyacid on MCM-41
12-Tungstophosphoric acid
Brønsted acidity
Molecular sieve MCM-41

ABSTRACT

Supported heteropolyacids (HPAs) have been used as catalysts by fine-tuning their heterogeneous and Brønsted acidic properties. In this work, supported $H_2PW_{12}O_{40}$ (HPW) on MCM-41 was prepared (2–40 wt%) and applied in the intramolecular cyclization of (+)-citronellal. The synthesized materials were characterized by ³¹P MAS NMR, XRD, FTIR, pyridine gaseous adsorption, low temperature nitrogen adsorption and thermal analysis. The impregnation of 20% HPW on the surface of MCM-41 decreased the characteristic crystallographic reflections of the support, suggesting that HPW modifies the long-range order. The results show that the HPW was deposited preferentially inside the mesopores of the support and affected the acid strength of the supported catalyst. FTIR studies of pyridine adsorption confirmed the presence of Brønsted and hydrogen bonded acid sites. All synthesized materials were active in the cyclization reaction, but the 20%HPW/MCM-41 sample was the most active. This catalyst showed about 96% conversion and 65% selectivity to the most important stereoisomer (–)-isopulegol, under 1 h reaction. This catalyst was reused four times with a fair degree of deactivation. The decreased activity was attributed to the formation of small agglomerates in the channels of MCM-41.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The intramolecular cyclization of (+)-citronellal has been attracting attention due to the importance of this reaction in the fine chemical industry. The industrial synthesis of (–)-menthol is well known [1,2] and starts with the acid-catalyzed isomerization of citronellal resulting in a mixture of isopulegol intermediate isomers, followed by the metal-catalyzed hydrogenation of the (–)-isopulegol. The formation of many isomers may lead to poor selectivity and become the limiting step in (–)-menthol synthesis.

Trasarti et al. [3] performed consecutive cyclization of citronellal on different solid acids. The data indicated that citronellal may be

converted to isopulegols on catalysts containing exclusively Lewis or strong Brønsted acid sites but can also be obtained with more selectivity using solids containing Brønsted/Lewis acidity. Mertens et al. [1] reported the use of the Pt/H-BEA catalyst, which also contains both acid sites. Therefore, the literature is controversial, and a wide range of materials can fit the challenge to obtain (–)-isopulegol with high selectivity [3,4].

The reported heterogeneous acid catalysts generally present a low stereoselectivity to the desired isomer. Neatu et al. [2] compared the behavior of three zeolites (mordenite ZM510, mordenite CBV-20A and beta) and showed that heterogeneous catalysts did not favor the thermodynamic equilibrium toward (–)-isopulegol. According to the authors, in most catalysts used, such as zirconia, zeolites and mesoporous materials, the yields were around 4:1 (isopulegol:other isomers).

Among the materials available with strong Brønsted acidity, heteropolyacids (HPAs) have occupied a distinguished position due to their unique properties and catalytic results. Although its activity is remarkable, the small surface area limits the direct use of HPAs with Keggin structure in several reactions. For that reason, supported HPAs [5–8] over classical porous materials (e.g., silica gel [9,10], carbon [11], alumina [12–16] and mesoporous silica [7,17,18]) are

[☆] Contribution from Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-970, Brazil, <http://www.unb.br/ig/labcatálise>.

* Corresponding authors. Tel.: +55 61 3107 3846; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail addresses: sobral.patricia@gmail.com (P.R.S. Braga), andreiaacosta@gmail.com (A.A. Costa), rafaelrocha@unb.br (R.O. Rocha), julio@unb.br (J.L. de Macedo), araujo.ufm@gmail.com (A.S. Araujo), sdias@unb.br (S.C.L. Dias).

¹ Tel.: +55 61 3107 3857.

² Tel.: +55 84 3211 9240.