



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADO EM ZIRCÔNIA

Claudinei Fabiano de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

**Brasília
Dezembro - 2007**

UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



CLAUDINEI FABIANO DE OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADO
EM ZIRCÔNIA**

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. Dr. José Alves Dias

Brasília

Dezembro - 2007

“Em ciência, certeza mesmo só existe duas: a dos impostos e a da morte”.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela infinita graça de proporcionar luz, vida, tamanha natureza e amor que é o bem maior de todos.

A minha família da querida Alexandrita: mãe, irmãos, irmã e meus parentes. Em especial ao meu pai Waldomiro e ao meu primo Genebaldo, a quem dedico esse trabalho, exemplo de bondade, companheirismo e honestidade, deixaram muitas lembranças e saudades em nossos corações.

Ao prof. José Alves, por acreditar, dedicar e se empenhar na orientação desse trabalho.

A prof.^a Sílvia, pela dedicação, sugestões e apoio na manutenção do equilíbrio emocional.

A prof.^a Inês, pelas aulas de química orgânica e colaborações pelos espectros de RMN e interpretações dos mesmos.

A prof.^a Edi Guimarães, do Instituto de Geociências/UnB, pelos difratogramas de raios-X.

Ao Sr. Wilson pelos espectros de FTIR e sua atenção para com o grupo de catálise.

Ao grupo de colegas do laboratório: Kayne, Julio, Joicy, Fillipe, Andréia, Valdeilson, Júnia, Patrícia, Ivoneide, Marcos, Liana, Solange, Grace, Eduardo, Esdras ..., pela parceria durante este trabalho.

Aos funcionários do IQ: Júnior e Inocência, pelo apóio e dedicação para com a parte burocrática da pesquisa.

Este trabalho não teve apóio financeiro na forma de bolsa, mas teve o principal, oportunidade e credibilidade do IQ/UnB para com um pesquisador e prestador de serviço da área de educação. Obrigado a todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

Claudinei,
Dezembro 2007

RESUMO

O ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$ ou HPW) é um heteropoliácido com ampla utilização em catálise homogênea e heterogênea. Neste trabalho, esse catalisador foi suportado utilizando-se como matriz a zircônia (ZrO_2) por meio de impregnação em solução aquosa de HCl 0,1 mol/L em diferentes proporções (5, 10, 15, 20, 25, 40 e 60% em massa). Foram utilizadas nas caracterizações: FTIR, DRX, FT-Raman e MAS-RMN de ^{31}P . Os resultados obtidos mostraram que, nas condições e proporções utilizadas, não houve decomposição da estrutura de Keggin na preparação. Os dados de DRX indicaram uma alta dispersão do ácido no suporte, sendo a cobertura da monocamada na zircônia próxima a 20% em massa de HPW. O ZrO_2 apresentou apenas a fase monoclínica em todos os casos. Estudou-se a estabilidade térmica dos materiais, onde se observou que o início da decomposição da estrutura de Keggin se deu a partir de 500 °C quando submetido a um período de aquecimento de 4 h. Estes resultados também foram comprovados pela diminuição da atividade catalítica nas reações estudadas. Estes catalisadores, uma vez preparados e caracterizados, foram submetidos a testes catalíticos por meio de um estudo cinético das reações de transesterificação de óleo de soja com etanol e esterificação de ácido oléico com etanol. As condições testadas foram: proporções variadas de ácido/suporte, álcool/ácido, álcool/óleo em função do tempo com o objetivo de aperfeiçoar a capacidade catalítica e fazer correlações com suas propriedades químicas. Os resultados obtidos mostraram uma conversão satisfatória para a esterificação (88% em 4 h) e para a transesterificação o rendimento foi mais baixo (10,5% em 24 h). Além disso, estes catalisadores ácidos apresentam vantagens por serem de fácil manuseio, transporte e estocagem em função de ser um sólido. Em ambas as reações os catalisadores apresentaram uma desativação significativa quando reutilizados diretamente (isto é, sem tratamento), devido a uma possível lixiviação do HPW ou adsorção de moléculas orgânicas nos sítios ativos do catalisador suportado.

ABSTRACT

12-tungstophosphoric acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or HPW) is a heteropolyacid largely used for homogeneous and heterogeneous catalysis. In this work, HPW was supported on zirconia (ZrO_2) by impregnation in acidic (HCl 0.1 mol/L) aqueous solution at different ratios (5, 10, 15, 20, 25, 40 and 60 mass %). The solids were characterized by FTIR, XRD, FT-Raman, and ^{31}P MAS-NMR. The results demonstrated that under the experimental conditions, no decomposition of the Keggin structure was observed. XRD powder diffractions indicated high dispersion of HPW over the support, and only a monoclinic phase was present for ZrO_2 . The monolayer for supported HPW on zirconia was about 20%. The study of the thermal stability showed that Keggin anion starts to decompose at 500 °C, when heated for 4 h, which is attested by its decrease of catalytic activity. Once prepared and characterized, the supported catalysts were used for kinetics studies of the transesterification of soybean oil with ethanol and esterification of oleic acid with ethanol. The experimental conditions tested were: different ratios of HPW/support, ethanol/acid, ethanol/oil and time, in order to optimize the catalytic performance of this material as well as to correlate with the chemical properties of the catalysts. The results showed a satisfactory conversion (88% for 4 h) for the esterification, but lower conversion (10.5% for 24 h) for the transesterification. In addition, the main advantages of these acidic catalysts are easy operation, transport and stocking because of the solid nature. For both reactions, the catalysts deactivated when reused directly (i.e., without any treatment) due to either leaching of HPW or adsorption of organic molecules on the active sites of the supported catalyst.

Índice

Folha de rosto.....	i
Folha de aprovação.....	ii
Folha de citação.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	x
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Figuras.....	xi

CAPÍTULO 1 - Introdução

1. Introdução.....	2
1.1. Ácido 12-tungstofosfórico $H_3[PW_{12}O_{40}]$	2
1.1.1. Origem e contexto histórico.....	3
1.2. Aspectos gerais dos polioxometalatos.....	5
1.3. Caracterização estrutural dos heteropoliácidos.....	8
1.3.1. Espectroscopia no infravermelho.....	8
1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P	9
1.3.3. Espectroscopia FT-Raman.....	10
1.3.4. Difratometria de raios-X (DRX).....	11
1.4. Propriedades catalíticas dos heteropoliácidos.....	11
1.4.1. Catálise de superfície.....	11
1.4.2. Catálise de <i>Bulk</i> (volume) tipo I.....	12
1.4.3. Catálise de <i>Bulk</i> (volume) tipo II.....	12
1.5. Aplicações dos heteropoliácidos em reações orgânicas.....	13
1.6. Heteropoliácidos suportados.....	13
1.7. Propriedades do suporte zircônia (ZrO_2).....	14

1.8. Produção de biodiesel via transesterificação e esterificação.....	15
1.8.1. Transesterificação.....	16
1.8.2. Esterificação.....	20
1.9. Objetivos e justificativas.....	22

CAPÍTULO 2 - Experimental

2. Metodologia.....	24
2.1. Materiais.....	24
2.2. Preparação dos catalisadores.....	24
2.3. Técnicas de caracterização das amostras.....	25
2.3.1. Medidas no Infravermelho (FTIR).....	25
2.3.2. Processos de adsorções.....	25
2.3.3. Difração de raios-X (DRX).....	26
2.3.4. FT-Raman.....	26
2.3.5. Tratamento térmico.....	26
2.3.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	26
2.3.7. Procedimento para reação de esterificação e transesterificação.....	27
2.3.8. Análise quantitativa das reações de esterificação e transesterificação....	28

CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão

3. Resultados e discussão.....	33
3.1. Características texturais do suporte e do heteropoliácido.....	33
3.2. Análises estruturais.....	33
3.2.1. Espectroscopia de FTIR e FT-Raman.....	33
3.2.2. Natureza dos sítios ácidos usando FTIR por adsorção de piridina em fase líquida.....	36
3.2.3. Espectroscopia de RMN em estado sólido (MAS-RMN).....	39
3.2.4. Difratometria de raios-X.....	40
3.2.5. Efeitos da calcinação na estabilidade térmica do HPW suportado.....	44
3.3. Testes catalíticos.....	47
3.3.1. Resultados da transesterificação de óleo de soja com etanol.....	48

3.3.2. Esterificação do ácido oléico com etanol.....	49
--	----

CAPÍTULO 4 – Conclusões

Conclusões.....	59
Referências bibliográficas.....	61

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- ANP – agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
- CCC – cúbica de corpo centrado
- DRX – difração de raios-X
- DTA – análise térmica diferencial
- DTG – termogravimetria derivada
- DTGS – sulfato de triglicina deuterada
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- FT-Raman – espectroscopia Raman com transformada de Fourier
- HPAs – heteropoliácidos
- HPMo – ácido 12-molibdofosfórico
- HPW – ácido 12-tungstofosfórico
- IUPAC – união internacional de química pura e aplicada
- MAS – rotação no ângulo mágico (magic angle spinning)
- O_h – octaédrico
- POMs – polioxometalatos
- ppm – parte por milhão
- Py – piridina
- RMN de ¹H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- RMN de ³¹P – ressonância magnética nuclear de fósforo
- T_d – tetraédrico
- TEM – microscopia eletrônica de transmissão
- TMS – tetrametilsilano
- UV-Vis – ultravioleta-visível
- v_{as} – vibração assimétrica
- v_s – vibração simétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais estruturas de polioxometalatos.....	6
Tabela 1.2 – Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos.....	13
Tabela 3.1 – Regiões Espectrais típicas do Infravermelho.....	36
Tabela 3.2 – Resultados da conversão de óleo de soja por transesterificação com etanol utilizando diferentes catalisadores e condições.....	49
Tabela 3.3 – Resultados da reação de esterificação de ácido oléico com etanol em diferentes condições.....	50
Tabela 3.4 – Resultados da conversão do ácido oléico em oleato de etila obtido para o catalisador 20HPW/ZrO ₂	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Localização do HPW dentro das classificações dos polioxometalatos.....	4
Figura 1.2 – Estrutura primária de Keggin.....	7
Figura 1.3 – Estrutura secundária (A) CCP; (B) HPW . 6H ₂ O.....	7
Figura 1.4 – Estrutura terciária de heteropoliácido.....	8
Figura 1.5 – Ânion de Keggin mostrando os quatros (4) tipos de ligações dos oxigênios	9
Figura 1.6 – Espectro MAS-RMN de ³¹ P do H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] . 6H ₂ O (hidratado) e H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] anidro.....	10
Figura 1.7 – Os três tipos de reações de HPAs como catalisadores em sistemas de reações na fase líquida ou gasosa.....	12
Figura 1.8 – As fases da zircônia em relação à temperatura e pressão.....	15
Figura 1.9 – Reação de transesterificação.....	17
Figura 1.10 – Mecanismo da reação de transesterificação via catálise básica.....	18

Figura 1.11 – Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida....	19
Figura 1.12 – Mecanismo proposto para esterificação via catálise ácida.....	21
Figura 2.1 – Preparação do HPW suportado em ZrO_2	25
Figura 2.2 – Sistema utilizado para a reação, onde (a) Placa de aquecimento e agitação, (b) banho de óleo, (c) termômetro, (d) balão de fundo redondo, (e) condensador.....	28
Figura 2.3 – Espectros de RMN de 1H de: Ácido oléico (a) e do oleato de etila (b).....	29
Figura 2.4 – Espectros de RMN de 1H de óleo de soja (a) e éster etílico (b).....	31
Figura 3.1 – Espectros de FTIR do ZrO_2 puro (a); HPW/ ZrO_2 nas proporções em massa de: 5 (b); 10 (c); 15 (d); 20 (e); 25 (f); 40 (g); 60% de HPW (h) e HPW puro (i). Amostras calcinadas a 200 °C/4 h.....	35
Figura 3.2 – Espectros de FT-Raman de zircônia pura (a); de HPW/ ZrO_2 com: 5 (b); 10 (c); 20% de HPW (d) e HPW puro (e). Sólidos calcinados a 200 °C/4h...35	35
Figura 3.3 – FTIR de 20HPW/ ZrO_2 antes (a) e depois de adsorção com Py (b).....	38
Figura 3.4 – Espectros de MAS-RMN de ^{31}P para HPW/ ZrO_2 com; 5 (a); 15 (b); 20 (c); 25 (d); 40% em massa de HPW (e). Sólidos obtidos por impregnação e evaporação do solvente a 100 °C	40
Figura 3.5 – DRX de ZrO_2 puro (a) e HPW/ ZrO_2 com: 5 (b); 10 (c); 15 (d); 20 (e); 25% de HPW (f) e HPW puro (g). Amostras calcinada a 200°C/4h.....	41
Figura 3.6 – DRX da mistura mecânica do HPW(20%) + ZrO_2 (a) e 20% de HPW suportado em ZrO_2 (20HPW/ ZrO_2) (b).....	42
Figura 3.7 – Espectros de MAS-RMN de ^{31}P do 20HPW/ ZrO_2 calcinado em: 300; 400; 500; 600 e 700°C/4 h.....	45
Figura 3.8 – Espectros de FT-Raman de WO_3 puro (a); do 20HPW/ ZrO_2 calcinado no período de 4 h a: 700 (b); 600 (c); 500 (d); 400 (e) e 300 °C (f).....	46
Figura 3.9 – Difractogramas de raios-X do catalisador 20HPW/ ZrO_2 calcinado no período de 4 horas a: 300 (a); 400 (b); 500 (c); 600 (d) e 700 °C (e).....	47

Figura 3.10 – Monitoramento da reação de transesterificação com 10% do catalisador 20HPW/ZrO ₂ em relação a massa de óleo e razão molar etanol/óleo igual a 30.....	48
Figura 3.11 – Conversões para biodiesel do ácido oléico em função da quantidade em massa de HPW suportado em zircônia na reação de esterificação decorrida 4 horas.....	51
Figura 3.12 – Conversões da reação de esterificação em função do tempo, usando razão molar álcool/ácido igual a 6, para o catalisador 20HPW/ZrO ₂	52
Figura 3.13 – Estudo cinético da esterificação do ácido oléico com razão molar álcool/óleo igual a 6, usando 10% em massa do catalisador 20HPW/ZrO ₂ em relação ao ácido.....	54
Figura 3.14 – Resultado da reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do 20HPW/ZrO ₂ , usando razão molar álcool/ácido igual a 6 e 10% em massa de catalisador em relação ao óleo. O tempo de reação foi de 4 horas.....	55
Figura 3.15 – Resultado da reação de esterificação com vários ciclos de reutilização do catalisador 20HPW/ZrO ₂ . As condições de reação foram: razão molar álcool/ácido igual a 6 e 10% em massa do catalisador em relação ao ácido.....	56

Introdução

1. INTRODUÇÃO

No cotidiano é fundamental entendermos as vantagens de obtenção dos catalisadores suportados e a sua importância no processo de produção, seja essa produção em escala industrial ou de química fina.

No cenário atual o mercado está cada vez mais exigente na busca de catalisadores que tenham atividades prolongadas, sejam reutilizados e que sejam ecologicamente corretos.

No caso dos catalisadores como heteropoliácidos suportados, a metodologia usada na síntese pode influenciar diretamente nas propriedades e características das espécies formadas. Um material com propriedades químicas e físicas próprias pode ser gerado, tornando-o mais atrativo caso ele mantenha suas atividades catalíticas, possa atuar de maneira heterogênea para reações em meios polares e tenha menor custo de produção. Para se obter informações sistemáticas das estruturas e propriedades dos materiais sólidos suportados, são necessárias técnicas de caracterizações cada vez mais sofisticadas, pois a estrutura da superfície desse sólido é notoriamente complexa e com muitas imperfeições.

1.1. Ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}]$)

É um dos heteropoliácidos mais conhecidos, sendo um ácido forte com características exclusivas de sítios de Brønsted e utilizado extensivamente como catalisador ácido^{1,2}, seja (suportado ou na forma protônica). Sua estrutura apresenta uma razão heteroátomo/poliátomo igual a 1/12, simetria T_d , a qual faz parte do grupo especial da tabela de caracteres.

A nomenclatura adotada é baseada na IUPAC³, sistematizada para os polioxometalatos em geral, onde os átomos metálicos, e às vezes os de oxigênios, são rotulados juntamente. Para a fórmula apresentada nesse tipo de heteropoliácido, o heteropoliânion é colocado entre chaves e, assim, separado dos cátions de compensação.

Numa forma simplificada (porém não sistemática e oficial), os átomos de oxigênios, os cátions de compensação e a carga do poliânion muitas vezes são omitidos. Por exemplo, $H_3[PW_{12}O_{40}]$ pode ser abreviado para H_3PW , HPW ou PW .⁴

1.1.1. Origem e contexto histórico

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é uma substância química que faz parte da classe dos polioxometalatos (POMs). Os POMs são de grande representatividade e tiveram início em 1826 por Jöns Jakob Berzelius, quando descreveu a formação de um precipitado de coloração amarela após adicionar molibdato de amônio a ácido fosfórico em condições favoráveis. O composto é conhecido como 12-molibdofosfato de amônio $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$. A partir daí foi grande o interesse de vários pesquisadores na síntese desse tipo de composto. Em 1910, já havia sido reportado cerca de 60 diferentes tipos de heteropoliânions, possibilitando a produção de 100 tipos de heteropolissais.⁵

Os POMs são distinguidos com base na sua composição química – isopoliânions e heteropoliânions, os quais devem ser representados pelas fórmulas gerais:



Onde M é o poliátomo e X o heteroátomo, localizado no centro do poliânion. De modo geral, M pode ser tungstênio, molibdênio, vanádio, nióbio ou misturas desses elementos nos mais altos estados de oxidação (d^0 , d^1) e X pode ser um elemento dos grupos 1 ao 17 da tabela periódica.⁵⁻⁷

POMs são formado a partir da condensação de oxoânions em solução aquosa e a forma ácida dessas espécies é chamada de heteropoliácidos (HPAs) como exemplificado na equação (1).



A Figura 1.1 mostra resumidamente um diagrama do HPW dentro das classificações dos polioxometalatos, que pode ser dividido em: isopoliânion, sendo as espécies que não possuem heteroátomos e heteropoliânion, aquelas constituídas de heteroátomos. Por sua vez, este é dividido em heteropoliácido, que são as espécies de formas ácida (abreviado por HPAs) e heteropolissais.

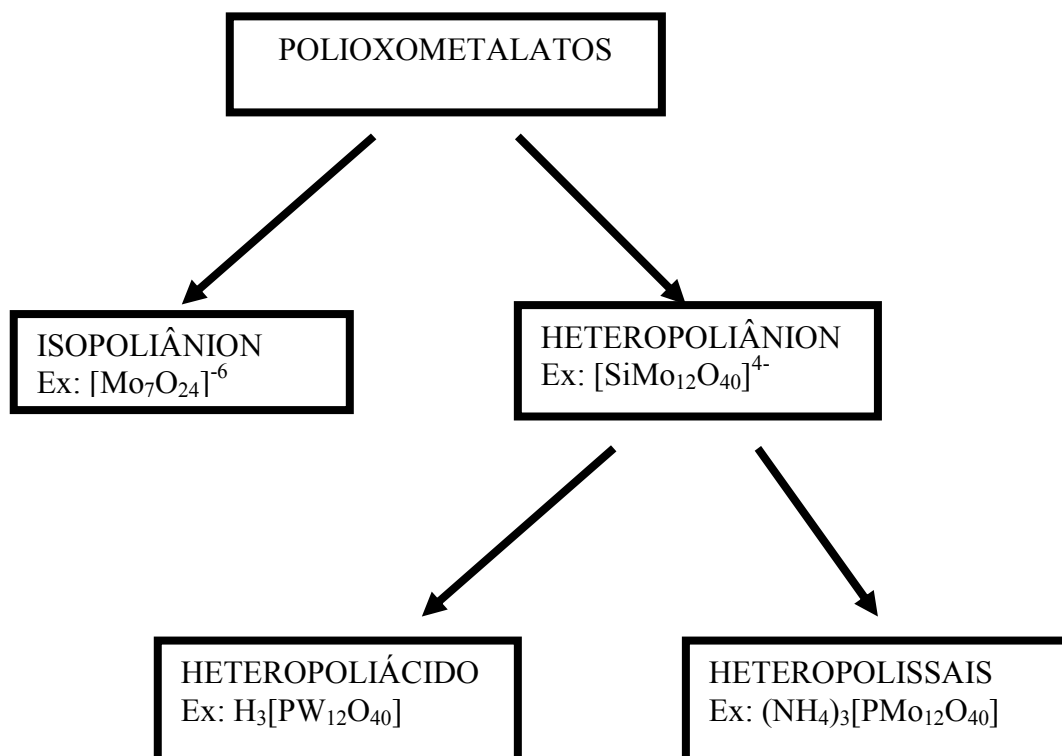


Figura 1.1 – Colocação do HPW dentro das classificações dos polioxometalatos.

Em 1893, Werner fez os primeiros estudos para entender a formação e estabilidades dos heteropoliânions, baseados na teoria de coordenação. Mais tarde, surgiu a contribuição fundamental da teoria de Miolati-Rosenheim, onde os heteropoliânions eram baseados em heteroátomos hexacoordenados com MO_4^{2-} ou $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ atuando como grupos ligantes ou pontes.⁸ As fórmulas de 12-heteropoliácido e ácido metatungstico foram descritas como $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde o

átomo central, ou o H_2 no caso do ácido metatungstico, seriam hexacoordenados, possibilitando a generalização para muitos outros casos de complexos inorgânicos.⁹

Em 1929, Linnus Pauling apresentou um trabalho teórico sobre as propriedades dos heteropoli compostos. ele sugeriu que três octaedros do tipo MO_6 eram compartilhados pelas arestas formando uma tríade $M_3O_{13}^{8-}$ e o heteroátomo estaria ligado a quadro tríades, coordenado tetraedricamente por quatro oxigênios. por exemplo, no PO_4^{3-} , cada um dos quadro átomos de oxigênio seria substituído por um grupo das tríades, e cada uma destas compartilharia os três outros átomos de oxigênio com as outras tríades vizinhas.⁹

Em 1933 Keggin obteve definitivamente o padrão de difração de raios-X do ácido 12-tungstofosfórico, confirmando assim, a sugestão feita por Pauling. Os octaedros de WO_6 são compartilhados pelas arestas formando os grupos $W_3O_{13}^{8-}$ que por sua vez estão localizados nos vértices do átomo de fósforo tetraedricamente coordenado. Em outras determinações de amostras similares, incluindo o ácido metatungstico, foi encontrado a mesma estrutura dos átomos de tungstênio.¹⁰

1.2. Aspectos gerais dos polioxometalatos

Existem várias estruturas de polioxometalatos com diferentes fórmulas. Alguns exemplos incluem as estruturas de Keggin, Dawson, Waugh e Anderson. Os heteropoli compostos podem ser classificados de acordo com a razão entre o número de heteroátomos e de poliátomos. Algumas estruturas típicas estão listadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Principais estruturas de polioxometalatos.⁵

Razão X:M	Estrutura	Heteroátomo (X)	Poliátomo (M)	Fórmula
1:12	Keggin	P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV)	Mo, W	$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
2:18	Dawson	P(V), As(V)	Mo, W	$[X_2^{5+}M_{18}O_{62}]^{6-}$
1:9	Waugh	Mn(IV), Ni(V)	Mo	$[X^{4+}M_9O_{32}]^{6-}$
1:6	Anderson	Te(IV), I(VII)	Mo, W	$[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$

Dos vários polioxometalatos, os com estrutura de Keggin são os mais conhecidos e mais usados como catalisadores. A estrutura completa é descrita por partes como: primária, secundária e terciária. A estrutura primária ilustrada na Figura 1.2 consiste no poliânion, a qual é baseada em um heteroátomo tetraédrico. A simetria global é tetraédrica (T_d), formada pelo tetraedro central XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 . Os doze octaedros são divididos em quatro grupos M_3O_{13} (tríade), quais apresentam os três octaedros MO_6 ligados através de arestas. Cada tríade M_3O_{13} se liga através do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central.¹¹⁻¹³

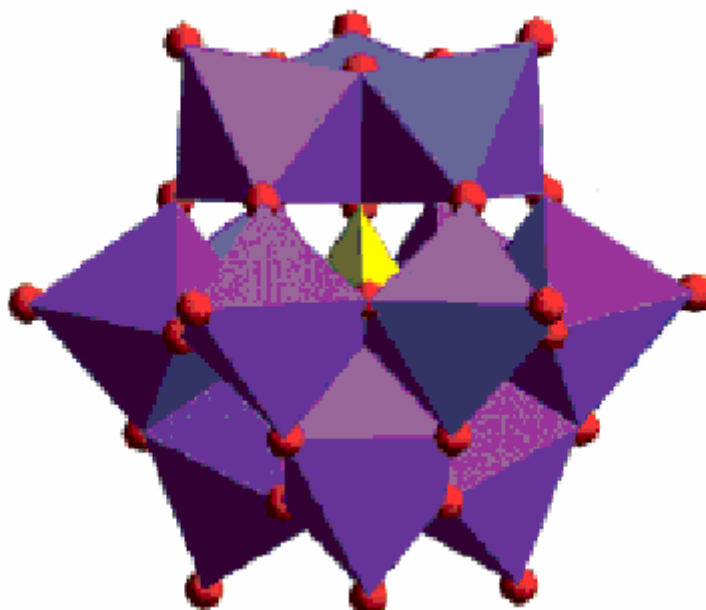


Figura 1.2 - Estrutura primária (Keggin), adaptada da referência 11.

A estrutura secundária consiste em uma estrutura tridimensional a qual engloba os poliânions, os cátions, água de cristalização e outras moléculas, sendo classificada de acordo com o grau de hidratação do composto. A rede cristalina é formada pelo empacotamento do poliânion numa estrutura (CCC) Cúbica de Corpo Centrado (Figura 1.3A). Na estrutura, o próton apresenta-se coordenado a duas moléculas de água (Figura 1.3B), formando a espécie $H_5O_2^+$, ligada a quatro ânions vizinhos por ligações de hidrogênio aos oxigênios terminais dos ânions.¹¹

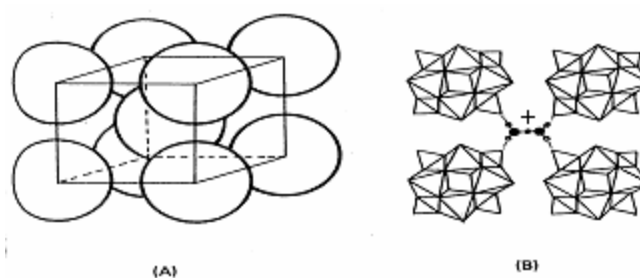


Figura 1.3 - Estrutura secundária¹¹ (A) CCC; (B) HPW . 6H₂O.

A estrutura terciária ilustrada na Figura 1.4 consiste da estrutura completa do sólido, isto é, suas partículas iônicas que definem o tamanho e distribuição dos poros, originando assim a área superficial da estrutura. Os

compostos podem ser classificados em dois grupos: (Grupo A) o de menor área superficial ($1\text{--}15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), formados por íons metálicos pequenos (e.g., Na^+ , Cu^{2+}) e (Grupo B) o de maior área superficial ($50\text{--}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), compostos formados por íons grandes (e.g., Cs^+ , NH_4^+).¹¹

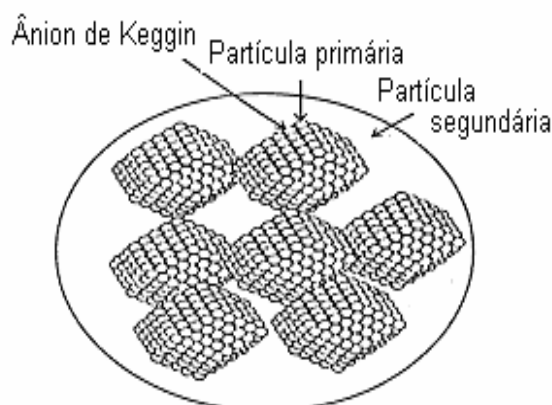


Figura 1.4 – Estrutura terciária de heteropoliácido, adaptada da referência 11.

1.3. Caracterização estrutural dos heteropoliácidos

1.3.1. Espectroscopia no infravermelho

O ânion de Keggin apresenta bandas características bastante intensas na região entre 600 e 1200 cm^{-1} no infravermelho (FTIR). Estas bandas estão associadas à existência de quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura: quatro átomos de oxigênio comuns ao tetraedro central MO_4 e aos três octaedros de um mesmo grupo W_3O_{13} ; doze átomos de oxigênio (O_D) ligados em pontes M-O-M entre duas unidades W_3O_{13} diferentes; doze átomos de oxigênio (O_C) ligados em pontes M-O-M de um mesmo grupo M_3O_{13} ; e doze átomos de oxigênio (O_B) com ligações duplas $\text{M}=\text{O}$ terminais. A posição de cada um destes átomos de oxigênio na estrutura de Keggin está ilustrada na Figura 1.5.

Para o ácido 12-tungstofosfórico as bandas observadas são: $\nu_{as}(P-O)$ em 1080 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W=O_B)$ em 983 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W-O_C-W)$ em 797 cm^{-1} e $\nu_{as}(W-O_D-W)$ em 898 cm^{-1} .¹⁴

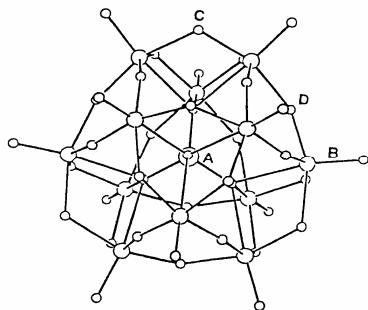


Figura 1.5 - Ânion de Keggin mostrando os quatros (4) tipos de ligações dos oxigênios.⁵

1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P

Esta técnica apresenta-se como uma ferramenta fundamental na caracterização de heteropoliácidos. No caso específico do $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, o deslocamento químico (δ) no espectro de RMN em estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) de ^{31}P fornece informações importantes como grau de hidratação, decomposições e até distorções na sua estrutura primária, seja na forma protônica ou suportada. O deslocamento químico isotrópico no espectro de MAS-RMN de ^{31}P é fortemente dependente do grau de hidratação no $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$, o qual pode variar de $-16,5\text{ ppm}$ para $n = 6$ até $-11,0\text{ ppm}$ para $n = 0$, ilustrado na Figura 1.6. Esta diferença se deve ao fato de que, no sólido hidratado o próton solvatado pela água, $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, está conectado ao heteropoliânion por ligações de hidrogênio com os oxigênios terminais e, no $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ anidro, os prótons estão diretamente ligados aos átomos de oxigênio do poliânion.

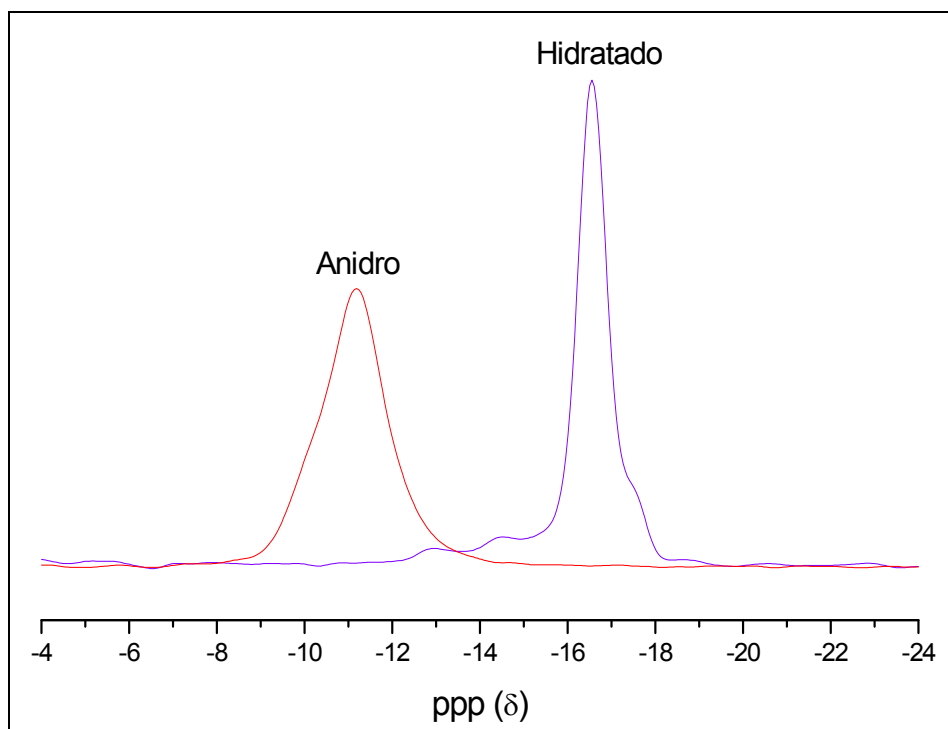


Figura 1.6 – Espectros de MAS-RMN de ^{31}P do $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hidratado) e $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ anidro. Dados adquirido no LabCat/UnB, com adaptações.

1.3.3. Espectroscopia FT-Raman

A espectroscopia FT-Raman é uma ferramenta fundamental na caracterização de HPAs hidratados, uma vez que as bandas de estiramentos relativas ao OH são ativas e bem resolvidas. O $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentam vibrações relacionadas suas respectivas ligações estruturais: 1011 cm^{-1} ν_s (W-O_d), 996 cm^{-1} ν_{as} (W-O_d), 536 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$, 522 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$, 217 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$, 205 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$, 156 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$, 144 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$ e 101 cm^{-1} $\nu(\text{W-O-W})$. A vibração P-O é inativa, devido à simetria T_d do tetraedro central PO_4 . O $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ apresenta bandas em 3570, 3525, 3490, 3450, 3205 e 3140 cm^{-1} , que correspondem às seguintes distâncias de O-H: 2,94; 2,89; 2,86; 2,84; 2,72 e 2,65 Å, respectivamente.⁸

1.3.4. Difractometria de raios-X (DRX)

A estrutura e a localização dos sítios ácidos de um HPA representam um papel importante, pois muitas das caracterizações de um catalisador dependem do mapeamento destas propriedades. A difração de raios-X é uma ferramenta de grande importância na obtenção de informações da estrutura cristalina de um catalisador sólido. No caso de catalisadores sólidos suportados, o tamanho dos cristalitos indica a dispersão e a interação do material com o suporte. No $H_3[PW_{12}O_{40}]$, o padrão de DRX característico de sua estrutura e a intensidade dos principais picos característicos¹⁵ está centrado em $2\theta = 10,3; 25,3$ e $34,6^\circ$.

1.4. Propriedades catalíticas dos heteropoliácidos

Os HPAs têm sido amplamente utilizados em uma grande variedade de reações por possuírem propriedades catalíticas ácida e de oxi-redução. Os HPAs mais importantes em catálise são os de Keggin, sendo o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) o mais utilizado por apresentar características de alta acidez, boa estabilidade térmica e baixo potencial oxidativo, se comparado com HPAs de molibdênio. Além disso, HPAs são ácidos de Brønsted fortes e sua acidez é maior do que a de sólidos ácidos tradicionais como muitas zeólitas, incluindo ZSM-5 e muitos óxidos mistos.^{11,16} Além disso, eles são considerados superácidos¹⁷ por muitos pesquisadores.

Existem vários tipos de reações catalíticas em fase sólido-líquida envolvendo HPAs, conforme mostra a Figura 1.7. Há muitos registros de processos catalíticos envolvendo heteropoliácidos sólidos em fase líquida.¹⁸

1.4.1. Catálise de superfície

Catálise de superfície é aquela que ocorre apenas na superfície externa do catalisador. Esse tipo de catálise é basicamente do tipo heterogênea, e tem sido, por exemplo, muito utilizado em alquilação de

aromáticos. A taxa de reação é proporcional à área superficial do catalisador, como está ilustrado na Figura 1.7(a).

1.4.2. Catálise de *bulk* (volume) tipo I

A catálise de *bulk* tipo I, chamada pseudolíquida, mostrada na Figura 1.7(b), envolve também um sistema heterogêneo em fase gasosa ou líquida. Nesse processo, ocorre a difusão das moléculas reagentes para o interior do retículo cristalino, ou seja, entre os poliânions. Há substituição das moléculas de água de cristalização ou expansão da estrutura secundária, onde acontece a reação. Nesse tipo de processo, o HPW tem apresentado alta atividade catalítica tanto na forma protônica como em forma de sais derivados, em geral, utilizando alcalinos e alcalinos terrosos.¹ A taxa de reação é proporcional ao volume do catalisador.

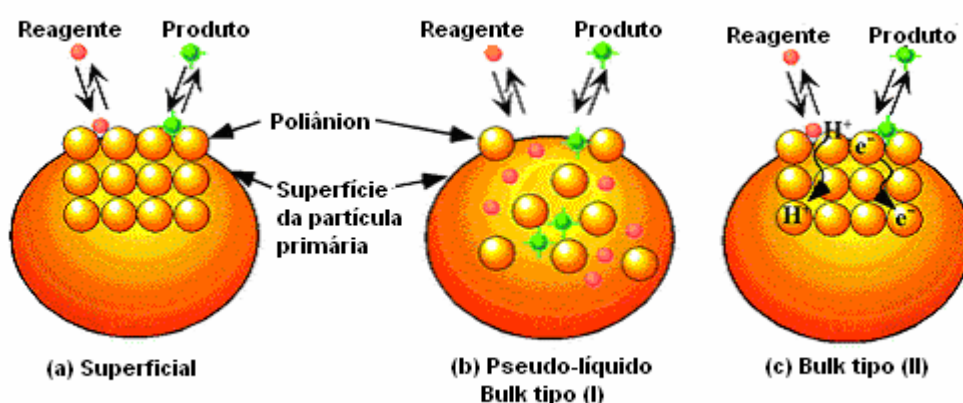


Figura 1.7 – Os três tipos de reações de HPAs como catalisador em sistemas de reações na fase líquida ou gasosa, adaptada da referência 1.

1.4.3. Catálise de *bulk* (volume) tipo II

A Figura 1.7(c) mostra a catálise de *bulk* tipo II, a qual é um processo onde a reação principal ocorre na superfície do catalisador, mas todo o interior do sólido participa, ocorrendo uma migração tanto de prótons como

de elétrons dentro do retículo cristalino.¹ Um exemplo típico é a reação de desidrogenação oxidativa e a oxidação do hidrogênio que ocorre a altas temperaturas. A taxa de reação também pode ser proporcional ao volume do catalisador, quando se considera uma reação ideal.

1.5. Aplicações dos heteropoliácidos em reações orgânicas

Os heteropoliácidos, por apresentarem vantagens multifuncionais como forte acidez e caráter oxi-redutor, mostram alta atividade catalítica e seletividade, e, portanto são muito utilizadas como catalisadores em reações orgânicas em escala de química fina ou industrial. Na Tabela 1.2 estão classificadas algumas reações usando heteropoliácidos homogêneos e/ou heterogêneos, suportados e/ou não suportados e usualmente em fase gasosa.¹⁹⁻²²

Tabela 1.2 – Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos.²⁰

Reações	Substrato
Isomerização	1-buteno, <i>m</i> -xileno, <i>p</i> -xileno
Hidratação	Propeno, isobuteno, cicloexeno
Desidratação	2-propanol, cicloexanol, butanol
Formação de éter	Metanol + isobuteno, epóxi + álcool
Esterificação	Ácido carboxílico + álcool (alquenos)
Decomposição	Ácido carboxílico, éster, éter
Fridel-Crafts	Alquilação, acilação
Polimerização	Tetraidrofurano

1.6. Heteropoliácidos suportados

HPAs podem ser usados diretamente ou na forma suportada, sendo esta forma preferível por aumentar sua área superficial e dar melhor

acessibilidade para o reagente aos sítios ativos.²³ A pequena área superficial dos HPAs de Keggin ($1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) limita suas aplicações em reações de fase gás-sólido, principalmente envolvendo substratos não polares.^{24,25} Essa desvantagem pode ser superada por meio da dispersão dos HPAs em um suporte com alta área superficial. A atividade catalítica do HPW suportado depende principalmente da quantidade utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte. Suportes ácidos ou neutros como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,²⁶ SiO_2 , MCM-41, carbono ativado, resina ácida de troca iônica e TiO_2 são bastante utilizados.²⁷⁻³² Por outro lado, suportes com propriedades básicas, como Al_2O_3 e MgO , tendem a decompor os HPAs, o que pode ser evitado em alguns casos utilizando condições adequadas de preparação.³³

1.7. Propriedades do suporte zircônia (ZrO_2)

Recentemente, a zircônia tem atraído muita atenção, tanto como catalisador quanto como suporte, em razão de sua alta estabilidade térmica e do caráter anfótero da superfície de seus grupos hidroxilas quando hidratada.^{34,35}

O zircônio (Zr) é um elemento de transição (IVB), número atômico 40, massa atômica 91,2 e eletronegatividade igual a 1,4. Considerado relativamente raro, sendo o décimo oitavo elemento mais abundante da crosta terrestre, pode ser encontrado em pequena quantidade na natureza associado ao oxigênio, formando óxido de zircônio (ZrO_2), chamado zircônia ou baddeleyita.³⁶ Dentre as fases da zircônia, a mais estável é a monoclinica e para obter estabilidade na fase tetragonal é necessária à adição de estabilizantes (e.g., ítrio).

A Figura 1.8 mostra um diagrama de fase hipotético da zircônia.³⁷ Pode ser observado, para pressão ambiente (10^{-4} GPa), que a transição de fase estrutural monoclinica para tetragonal acontece a temperatura de 1200 °C.

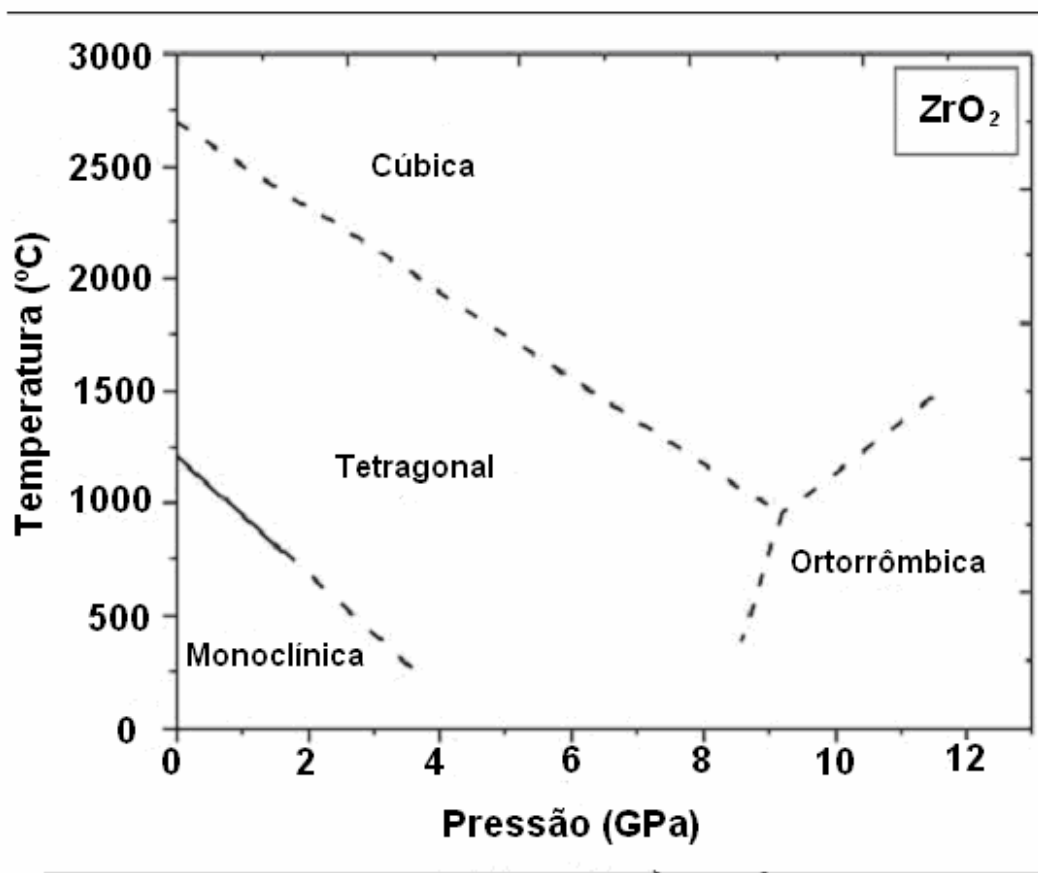


Figura 1.8 - As fases da zircônia em relação à temperatura e pressão, adaptada da referência 37.

1.8. Produção de biodiesel via transesterificação e esterificação

Biodiesel é composto de ésteres de cadeias longas, derivados de ácidos graxos livres oriundos de lipídios renováveis como óleo vegetal ou gordura animal. A principal vantagem desse tipo de combustível é devido a sua fonte renovável. O biodiesel é hoje uma das principais fontes alternativas de combustível que pode ser usada pura ou misturado ao diesel em proporções adequadas.

Com o objetivo de incentivar a produção de biodiesel no país em janeiro de 2005 foi publicada a Lei nº 11.097 que estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao diesel

oriundo de petróleo comercializado em todo território nacional. A referida lei reza que após três anos da data de publicação esse percentual seria estipulado em 2% e 5% até o ano de 2013.

A obrigatoriedade da adição do combustível ao diesel a partir de janeiro de 2008 cria uma demanda anual de aproximadamente 840 milhões de litros de biodiesel. No primeiro trimestre de 2007 foram inauguradas 12 usinas no país. Sete meses antes da meta estipulada pelo governo, o Brasil já criou condições de fabricar o volume necessário para incorporar os 2% do produto ao diesel convencional derivado do petróleo. Hoje, as usinas têm condições de fornecer 1 bilhão de litros por ano, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP).

O grande desafio é criar viabilidade e sustentabilidade da produção desse combustível, uma vez que ainda hoje somente biodiesel de óleo de soja, algodão e girassol não precisam de aportes do estado, o que limita a produção basicamente nas regiões centro-sul. Com o crescente número de pesquisas nesse segmento, segue também as preocupações ambientais e sociais desse processo.

Indústrias de óleos vegetais, principal substrato de biodiesel, além do produto principal, geram uma grande quantidade de subprodutos de baixo valor comercial, como por exemplo, farelo e torta acidulada. Esta última também chamada de borra ácida é rica em ácidos graxos livres, principalmente acilglicerídeos e fosfoglicerídeos.³⁸

A principal alternativa de produção de biodiesel é buscar obter substratos de baixo custo. Embora o método mais utilizado na produção seja através da reação de transesterificação de óleos vegetais, na literatura já existem trabalhos reportados com outros métodos e substratos no intuito de melhorar a relação custo/benefício desse combustível.³⁹

1.8.1. Transesterificação

A principal produção de biodiesel é por meio de reação de transesterificação, que consiste em uma reação química entre os reagentes: álcoois (por exemplo, metanol,³⁹ etanol⁴⁰) e gordura animal ou óleos extraídos de vegetais oleaginosos, principalmente soja,^{40,41} amendoim,⁴¹

girassol,⁴² etc. ativada com catalisadores. Os produtos dessa reação são ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerol ilustrado na Figura 1.9.

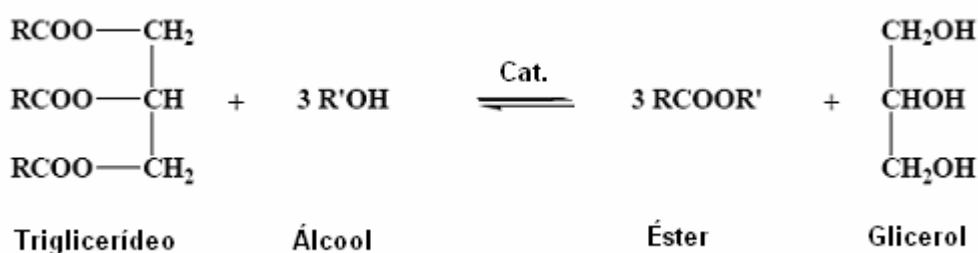
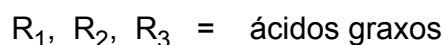
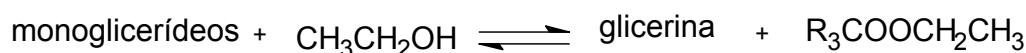
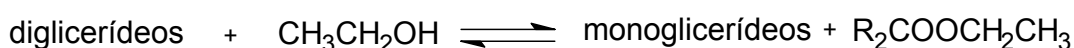
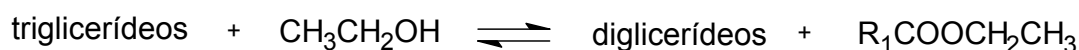


Figura 1.9 - Reação de transesterificação.³⁹

Nas reações de transesterificação os catalisadores utilizados podem ser básicos, ácidos (homogêneos), enzimáticos ou heterogêneos. No caso dos básicos os que mais se destacam são os carbonatos e hidróxidos (NaOH ou KOH), exibindo alta eficiência em baixa temperatura e com curto espaço de tempo quando comparado com o uso de catalisadores ácidos. Dentre os catalisadores ácidos para esse tipo de reação, podem ser citados os tradicionais ácidos de Bronsted, (H₂SO₄, HCl etc.) e ainda assim, com atividades catalíticas limitadas para obter conversões significativas, exigem condições de temperaturas elevadas, períodos longos e alta razão molar álcool/óleo.⁴³⁻⁴⁶

As reações de transesterificação seguem um processo que envolve três reações consecutivas, partindo inicialmente dos triglicerídeos, a qual é estendida para os diglicerídeos e os monoglicerídeos. Esse processo está resumido nas reações abaixo, utilizando etanol como álcool.

Três reações consecutivas da conversão completa dos substratos em transesterificação.



O mecanismo proposto para a reação de transesterificação, via catálise básica, segue em três ciclos com quatro etapas cada, conforme ilustrado na Figura 1.10. Na primeira etapa o álcool reage com a base, que forma um alcóxido e um ácido conjugado. Na segunda etapa, o grupo acila do triglicerídeo sofre ataque nucleofílico do alcóxido, que dá origem a um carbono sp^3 intermediário, o qual sofre cisão da ligação desse carbono e o oxigênio que forma um diglicerídeo e uma molécula de éster (biodiesel), representado na terceira etapa. Na quarta etapa, esse diglicerídeo sofre um ataque eletrofílico do ácido conjugado (BH^+) formado na primeira etapa. Assim, se completa o primeiro ciclo reacional, o qual se repete para o diglicerídeo e a segunda molécula de álcool, seguido pelo monoglicerídeo e a terceira molécula de álcool, produzindo finalmente uma molécula de glicerol e três de ésteres.

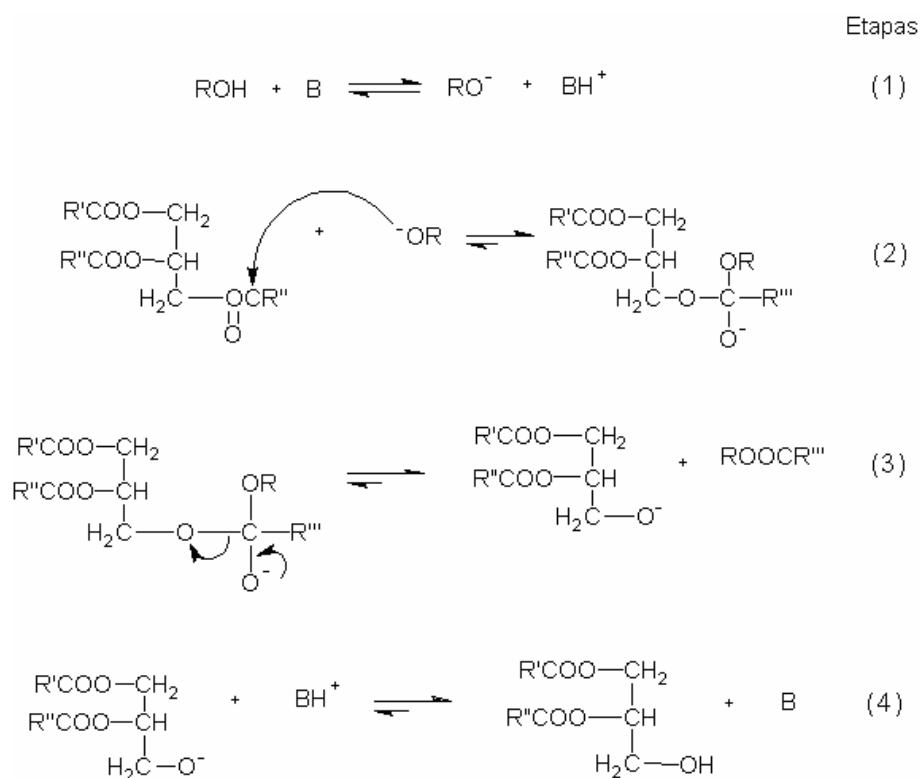


Figura 1.10 - Mecanismo da reação de transesterificação via catálise básica, adaptada da referência 47.

Para o mecanismo das reações de transesterificação via catálise ácida a proposta mais viável está ilustrada na Figura 1.11 para um monoglicerídeo, a qual pode ser estendida para o triglicerídeo e diglicerídeo. Em (I), o grupo acila do éster sofre protonação, que leva à formação de um carbocátion intermediário, mostrado em (II). Esse carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool para formar um carbono sp^3 , seguido da eliminação do próton, originado do álcool, ilustrado com detalhe em (III). Assim, o grupo glicerol é protonado (IV) com esse próton, eliminando após a interação, uma molécula de glicerol para produzir um outro éster (V) e regenerar o catalisador, completando assim essa parte do ciclo reacional (VI).

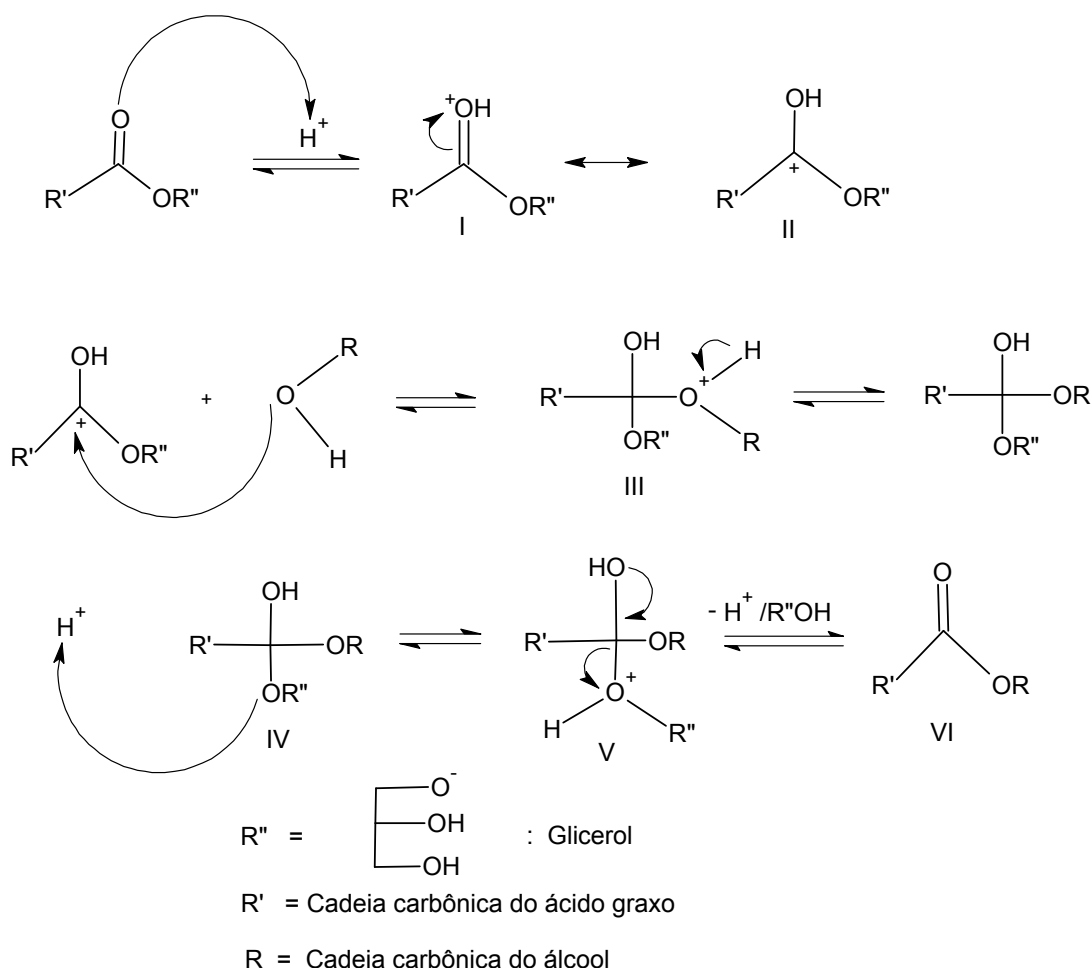
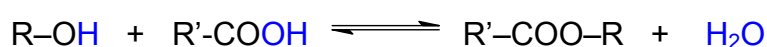


Figura 1.11 - Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida, adaptada das referências 47 e 48.

1.8.2. Esterificação

A produção de biodiesel via esterificação, consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e álcoois. Deste modo é uma reação orgânica reversível e com total seletividade para éster e água. A água pode ser removida no decorrer do processo com o uso do dispositivo Dean-Starck e o uso de excesso de um dos reagentes, geralmente o de menor custo, serve como incremento para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do éster, conforme indicado na reação abaixo.



Reação de esterificação é uma reação de condensação, onde a formação da água se dá pela cisão da ligação entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico e entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila do álcool, dados confirmados quando o ácido benzóico reage com metanol marcado com ^{18}O . Essa reação em temperatura ambiente é muito lenta, no entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de catalisadores ácidos convencionais como: H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , HCl , etc. para acelerar o processo.⁴⁹

O problema do uso destes ácidos é que eles são corrosivos e apresentam dificuldade no processo de descarte, sendo recomendável a substituição deles por catalisadores sólidos ácidos por questões ambientais. Estes ácidos catalisam tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Por serem menos poluentes, corrosivos e ecologicamente corretos seria interessante estudar este processo usando catalisadores sólidos e heterogêneos.

Nos últimos anos os HPAs tem chamado a atenção dos pesquisadores como catalisadores ácidos, embora apresentem baixa área superficial. Quando suportados tornam-se mais eficientes para os processos de esterificação em processos heterogêneos. Os HPAs seguem a seguinte ordem decrescente de acidez: $H_3[PW_{12}O_{40}] > H_4[SiW_{12}O_{40}] > H_3[PMo_{12}O_{40}] >$

$H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, sendo o de maior acidez comparável até mesmo ao tradicional H_2SO_4 .^{10,11,50-52}

O mecanismo clássico proposto para a reação de esterificação via catálise ácida está ilustrado na Figura 1.12. A qual mostra esquematicamente cada etapa com características de equilíbrio de reação em cada etapa.

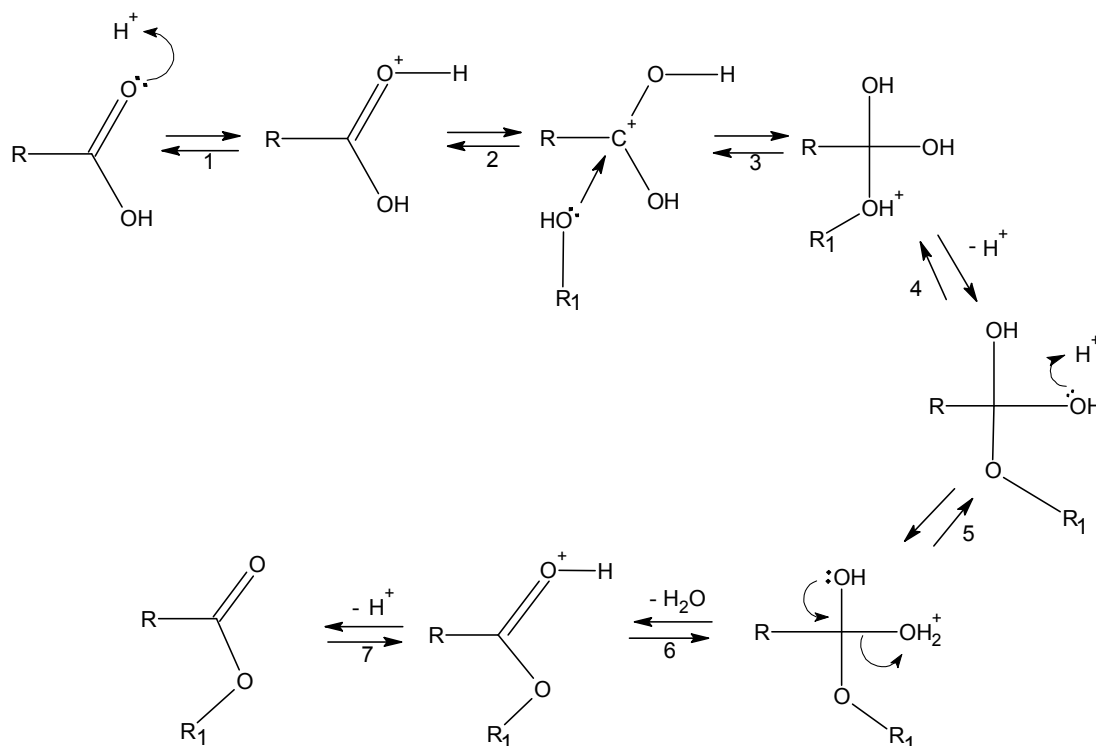


Figura 1.12 - Mecanismo proposto para esterificação via catálise ácida, adaptada da referência 49.

Nesse mecanismo na primeira etapa ocorre a protonação do oxigênio do grupo acila do ácido carboxílico pelo ataque do hidrogênio ácido do catalisador, que é um ácido mais forte, dando origem a um carbocátion. Na segunda etapa ocorre o ataque da hidroxila do álcool nesse carbocátion, que após a interação forma o carbono sp^3 , observado na etapa 3. Na etapa 4, em questão de estabilidade o próton da hidroxila do álcool transfere um próton para a hidroxila do íon carboxilado, justificando assim a cisão entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila da molécula de álcool. Na etapa 5 se observa a

perda da molécula de água justificando assim a cisão entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico. Na etapa 6 forma-se o éster protonado, que com a perda do próton passa para a etapa 7, completando assim o ciclo reacional.

1.9. Objetivos e justificativas

Este trabalho teve por objetivo preparar, caracterizar o ácido 12-tungstofosfórico suportado em zircônia e aplicar como catalisador nas reações de esterificação de ácido oléico com etanol e transesterificação de óleo de soja com etanol, ambos denominados biodiesel. Como substratos na reação de esterificação foram utilizados o ácido oléico e etanol pelo fato de que assim poderemos fazer uma análise criteriosa do potencial catalítico desse sólido, pois estaremos utilizando um ácido carboxílico de cadeia carbônica longa (18 carbonos). Quanto à escolha do etanol foi em função da sua disponibilidade no mercado e também por ser um tipo de álcool que apresenta baixa toxicidade. Nas reações de transesterificação foi utilizado óleo de soja como substrato, também em função da grande disponibilidade no mercado Brasileiro. E quando se fala de disponibilidade, o Brasil se destaca como um país que domina a tecnologia de qualidade e produção em alta escala de etanol utilizando como matéria-prima a cana de açúcar. Os diferentes teores em massa de HPW tiveram como intuito avaliar a cobertura mínima da monocamada, investigar a dispersão, a estabilidade térmica, mecânica e os tipos de interações do HPW na superfície da zircônia e fazer uma possível correlação com a atividade catalítica do sistema. Como visão industrial, o estudo desse catalisador teve como objetivo oferecer para o mercado um material que tenha um potencial catalítico comparado com os tradicionais, porém de fácil manuseio, estocagem, transporte e se possível heterogêneo, ou seja, ecologicamente correto. Uma vez que hoje com exceção da zeólita Y utilizada em craqueamento, os catalisadores presentes em indústrias se baseiam em hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, sendo o último tão significativo que serve como parâmetro para classificar se um país é mais ou menos industrializado conforme sua produção e consumo.

Experimental

2. Metodologia

2.1. Materiais

- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, pureza $\geq 99,99\%$, Sigma;
- Óxido de zircônio (ZrO_2), pureza $\geq 99\%$, Aldrich;
- Etanol, CH_3CH_2OH (99,8%, Vetec), secado em peneira molecular 4A por 24 h, Aldrich;
- Ácido oléico, $CH_3(CH_2)_7HC=CH(CH_2)_7CO_2H$, Vetec;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, 37%, Vetec;
- Piridina, C_5H_5N , pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Cicloexano, C_6H_{12} , pureza $\geq 99\%$, Vetec;
- Hexano, C_6H_{14} , pureza $\geq 95\%$, Vetec;
- Clorofórmio deuterado, $CDCl_3$, pureza $\geq 98\%$, Cambridge Isotope Laboratories;
- Tetrametilsilano (TMS), $(CH_3)_4Si$, 0,03% em $CDCl_3$, Aldrich;
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , pureza $\geq 96\%$, Vetec;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, pureza ≥ 98 , Vetec;
- Cloreto de sódio, NaCl, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;

2.2. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação com diferentes teores de HPW (5, 10, 15, 20, 25, 40 e 60% em massa) suportado em zircônia (e.g., 20HPW/ ZrO_2 = 20 g HPW / [20 g HPW + 80 g ZrO_2]). Soluções aquosas de HPW em HCl 0,1 mol L^{-1} , contendo diferentes quantidades do HPW, foram adicionadas ao suporte (ZrO_2), na proporção de 10 mL de solução por grama de ZrO_2 , o qual foi mantido sob agitação constante e evaporado a 80 °C em uma capela de exaustão até ficar totalmente seco. Em seguida, o sólido obtido foi colocado em uma estufa a vácuo à temperatura média de 100 °C por um período de 4 horas. Depois foi pulverizado e finalmente, todas as amostras de catalisadores utilizados em

testes catalíticos foram ativadas a 200 °C por 4 h. O procedimento é ilustrado resumidamente na Figura 2.1.

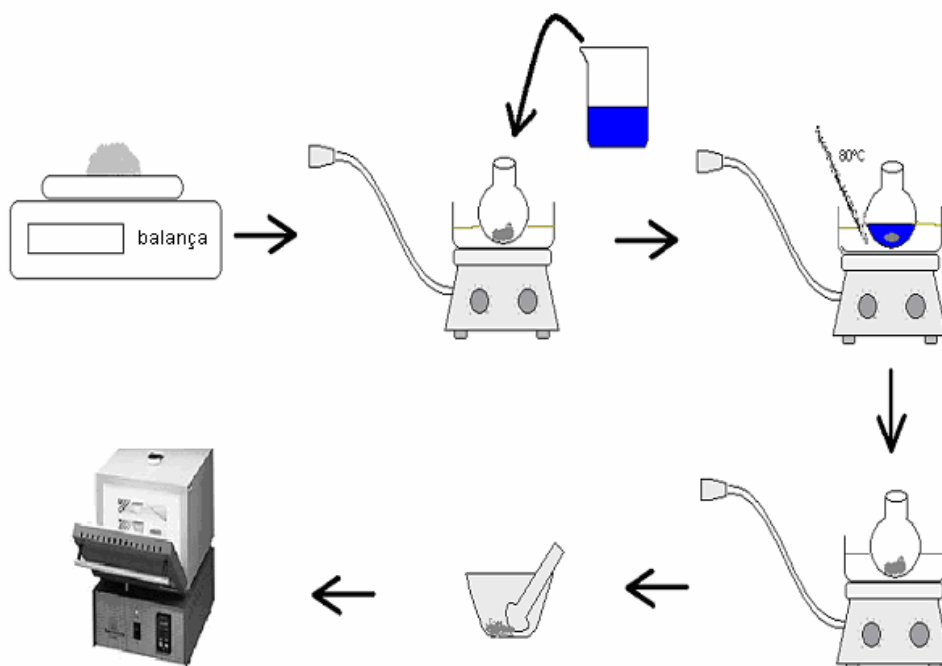


Figura 2.1 - Preparação do HPW suportado em ZrO_2 .

2.3. Técnicas de caracterização das amostras

2.3.1. Medidas no infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras na região estrutural foram obtidos em condições ambiente com 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} em pastilhas de KBr contendo 1% em massa das amostras, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55 equipado com um detector DTGS.

2.3.2. Processos de adsorção

A adsorção foi feita a partir de uma solução de piridina em cicloexano $0,105\text{ mol L}^{-1}$ padronizada a partir de uma curva analítica usando

espectrofotometria UV-Vis (Beckman, modelo DU 650). Para cada grama de amostra foi utilizada 0,4 mmol de piridina, após 1 h de contato, foi colocado em uma estufa à vácuo durante 3 h à temperatura branda (80 °C) para evaporar o excesso de solvente e posteriormente obtido os espectros FTIR no modo de absorbância.

2.3.3. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios-X, Rigaku (modelo D/Max-2A/C) com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, ângulo 2θ variando de 2 a 50° e varredura de 2° min^{-1} .

2.3.4. FT-Raman

Experimentos de FT-Raman das amostras foram realizadas sob condições ambientes, com 128 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 1064 nm e 126 mW, respectivamente, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

2.3.5. Tratamento térmico

Os dados de tratamento térmico dos materiais foram adquiridos por meio de uma mufla (EDG3P-S – EDG) microprocessada. Todos os experimentos foram feitos a partir da temperatura ambiente programada com uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.3.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros em estado sólido (MAS-RMN) de ^{31}P (121,47 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe de 7 mm (rotor de zircônia) à temperatura ambiente. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 0,1 s, duração de pulso de $8 \mu\text{s}$ ($\pi/2$), intervalo entre pulsos de 10 s, mínimo de 128 aquisições e velocidade

de rotação da amostra de 5 kHz. Os sinais foram referenciados externamente ao H_3PO_4 ($\delta=0$ ppm) .

Os espectros de ^1H (300,00 MHz) em solução foram obtidos no mesmo equipamento utilizando um probe de 5 mm (SW) com duração de pulso de $4,9 \mu\text{s}$ ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,36 s e com 16 aquisições. Foram referenciados ao TMS ($\delta=0$ ppm) .

2.3.7. Procedimento para reação de esterificação e transesterificação

Os experimentos foram realizados em um sistema de refluxo, conforme ilustrado na Figura 2.2. Os substratos foram mantidos em constante agitação durante todo o período do experimento. O óleo mineral foi mantido a uma temperatura entre 90 e 100 °C e a água do condensador mantida a 15 °C, utilizando um banho termostático (Lauda, modelo K-2/R), de forma que o álcool utilizado evaporava até o condensador, e neste, por condensação retornava ao meio reacional. No final de cada reação, à temperatura ambiente, o catalisador era retirado por filtração a vácuo. Utilizando um funil de decantação o filtrado era lavado com solução de cloreto de sódio 5%, a fim de retirar o álcool e a água da amostra. A amostra era colocada em um tubo de ensaio com um pouco de sulfato de magnésio anidro para retirar o excesso de água e finalmente quantificado por RMN de ^1H .

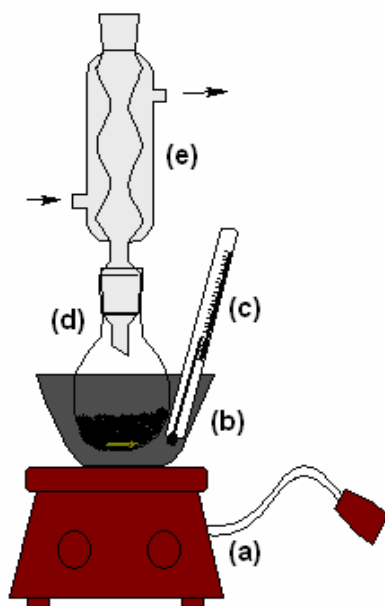


Figura 2.2- Sistema utilizado para a reação, onde (a) Placa de aquecimento e agitação, (b) banho de óleo, (c) termômetro, (d) balão de fundo redondo, (e) condensador.

2.3.8. Análise quantitativa das reações de esterificação e transesterificação

No caso da esterificação de ácido oléico com etanol, a quantificação feita por RMN de ^1H foi determinada através da equação abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Área do } (-\text{CH}_2-)^{\#} \times 100}{\text{Área do } (-\text{CH}_2-)^{*}}$$

Onde:

$(-\text{CH}_2-)^{\#}$ indica um quadreto, relativo ao grupo $\text{O}-\text{CH}_2$ do oleato de etila na região (4,20 - 4,00 ppm);

$(-\text{CH}_2-)^{*}$ indica um tripleto, relativo ao carbono alfa ao grupo acila do oleato de etila na região (2,31 - 2,20 ppm);

Na Figura 2.3 estão representados os espectros de RMN de ^1H , da amostra de ácido oléico e de oleato de etila puros, nas quais pode claramente ser observado o indicativo que determina o rendimento. Na medida em que vai aumentando a área o quadrupeto relativo ao grupo O-CH_2 do éster etílico na região (4,20 - 4,00 ppm), a conversão para o oleato de etila aumenta, e assim, é determinado quantitativamente o valor da conversão em percentagem.

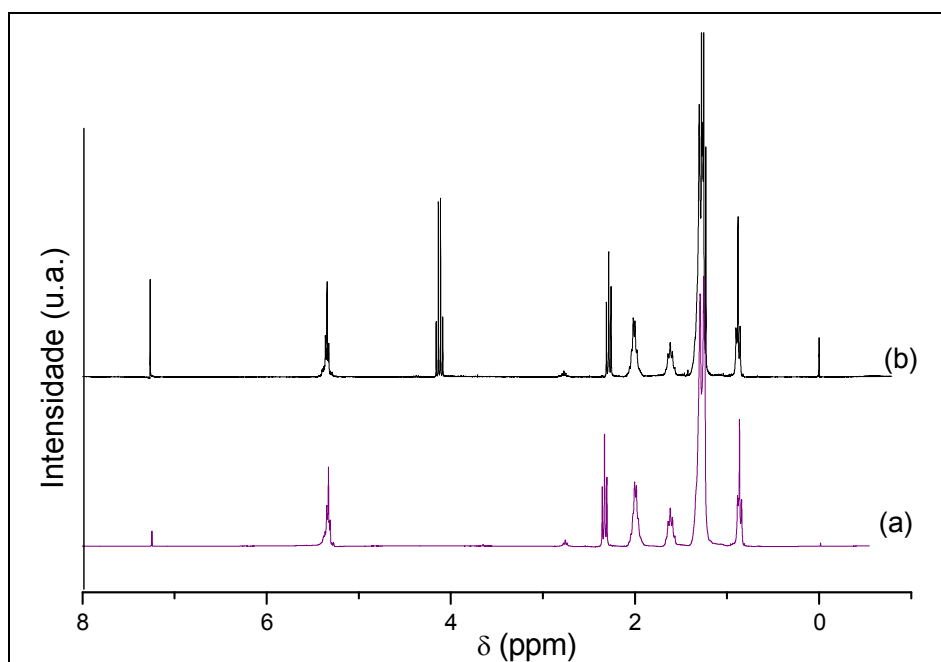
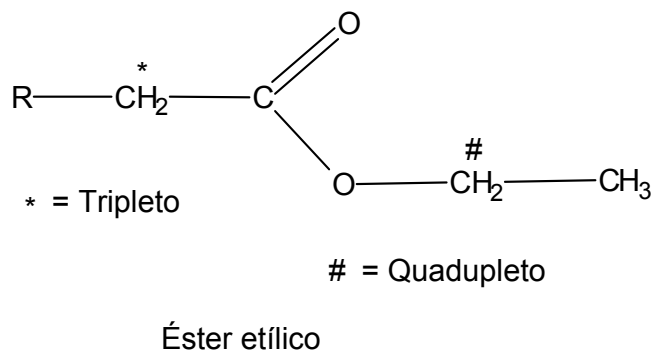
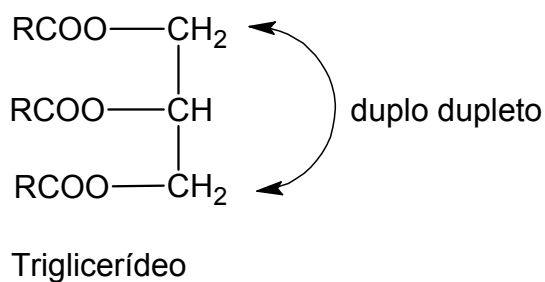


Figura 2.3. Espectros de RMN de ^1H de: Ácido oléico (a) e do oleato de etila (b). Resultados adquiridos no grupo de trabalho do LabCat/UnB.

Em reações de transesterificação de óleo de soja com etanol, a análise quantitativa é determinada por RMN de ^1H através da equação abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(\text{Área do quadupletto} - \text{Área do duplo dupletto}) \times 100}{\text{Área do triplete}}$$

A localização da área do quadupletto está entre (4,20 – 4,00 ppm), do duplo dupletto na região (4,40 – 4,24 ppm) e do triplete (2,31 – 2,20 ppm).



A Figura 2.4 ilustra os espectros de óleo de soja e de éster etílico puros, no qual no caso dos rendimentos intermediários, se observa que à medida que se aumenta o teor do éster, as áreas dos duplos dupletos vão sendo substituídas pelas áreas dos quadupletos. O resultado dessa diferença multiplicada por 100 e dividida pela área do triplete mede a conversão do biodiesel em percentagem.

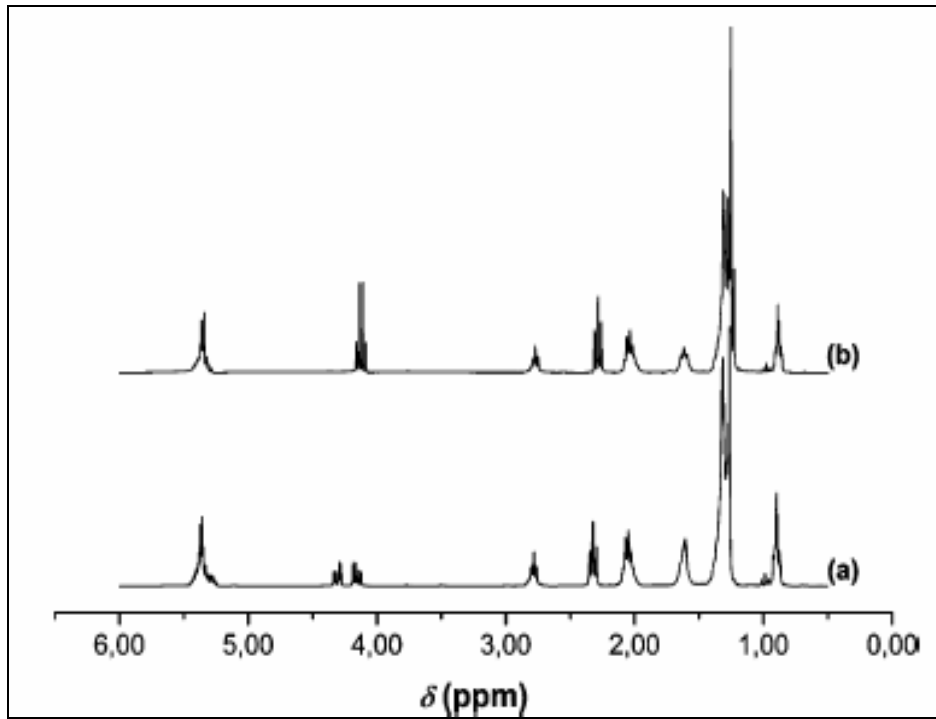


Figura 2.4 - Espectros de RMN de ¹H de óleo de soja (a) e éster etílico (b).⁴⁶

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão.

3.1. Características texturais do suporte e do heteropoliácido

As amostras suportadas foram preparadas a partir do óxido de zircônio (ZrO_2) obtido comercialmente. A zircônia, contida no frasco, encontrava-se na fase monoclinica e tinha área superficial específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresentando-se, principalmente com estrutura microporosa. O HPW apresentava-se cristalino, com uma área superficial específica de cerca de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com distribuição predominante de microporos.

3.2. Análises Estruturais.

3.2.1. Espectroscopia de FTIR e FT-Raman.

Os espectros de FTIR obtidos das amostras com diferentes teores (5, 10, 15, 20, 25, 40 e 60%) em massa de HPW suportados estão ilustrados na Figura 3.1. É possível observar o surgimento das bandas características do íon de Keggin na região de 600 a 1100 cm^{-1} até mesmo na amostra com menor teor de HPW (5% em massa). Estes resultados mostram que o método usado para preparar esse tipo de catalisador suportado, i.e., por impregnação em meio ácido, conserva a estrutura de Keggin na superfície da zircônia e, à medida que o teor de HPW aumenta, as bandas características do mesmo ficam mais intensas e melhor definidas. O ZrO_2 puro apresenta uma banda em aproximadamente 750 cm^{-1} atribuída às vibrações de deformação das ligações O-Zr-O. À medida que aumenta o teor de HPW, em especial 20 e 25%, conforme observado na Figura 3.1(e, f) o aparecimento mais evidente da banda em 798 cm^{-1} é atribuída à completa cobertura da superfície de zircônia formando a monocamada. Isso ocorre por causa da forte absorção do suporte nesta região (máximo em 750 cm^{-1}) o que impede uma visualização daquela banda nos catalisadores suportados com menor teor de HPW. O número de onda correspondente a 798 cm^{-1} corresponde a uma das ligações mais fracas da estrutura de Keggin, ou seja, as pontes W-O_c-W, que

pode ser correlacionada com a estrutura primária, conforme mostrada na Figura 1.5. Em teores altos (40 e 60%), a banda em 798 cm^{-1} correspondente a esta ligação na estrutura fica bem mais definida, uma vez que nessas concentrações o teor de HPW está muito acima da cobertura mínima formando a monocamada na superfície da zircônia. Este fenômeno pode ser confirmado quando se analisa a amostra 20HPW/ZrO₂ no espectro de FT-Raman ilustrado na Figura 3.2(d). A absorção vibracional no deslocamento Raman na banda correspondente a 217 cm^{-1} corresponde exatamente à vibração das ligações das pontes W-O-W.⁵³ A Figura 3.2 mostra também os espectros da zircônia e do HPW puro, que servem como parâmetros de comparação, além do heteropoliácido suportado em baixas concentrações (Figura 3.2 b,c). Os espectros de FT-Raman do HPW cristalino apresentam bandas em $1100, 990, 900$ e 550 cm^{-1} , os quais correspondem a: estiramento P-O, estiramento W=O, deformação W-O_c-W e deformação O-P-O, respectivamente.⁵³ Nas amostras suportadas (calcinadas a 200 °C por um período de 4 horas) não foram observadas as bandas de deformações de W-O_c-W em 900 cm^{-1} e em 550 cm^{-1} . Estas bandas encontram-se sobrepostas as bandas da zircônia, e, portanto, as absorções observadas não são totalmente conclusivas.

Miciukiewicz e colaboradores⁵⁴ usando espectroscopia Raman em estudos de zircônia suportada em titânia mostraram que as bandas características da zircônia em fase monoclinica estariam localizadas em $103, 181, 190, 222, 310, 337, 382, 474, 499, 540, 559, 620, 636$ e 763 cm^{-1} , com as contribuições da zircônia na fase tetragonal apresentando ombros na faixa de $261-270\text{ cm}^{-1}$. Os resultados dos espectros de FT-Raman da zircônia utilizada nesse trabalho (Figura 3.2 a), segundo a literatura mostraram bandas características apenas da zircônia em fase monoclinica, deixando claramente a ausência de picos ou de ombros entre $261-270\text{ cm}^{-1}$. Estas observações estão em concordância aos dados obtidos por DRX, onde apenas a fase monoclinica foi identificada nos difratogramas.

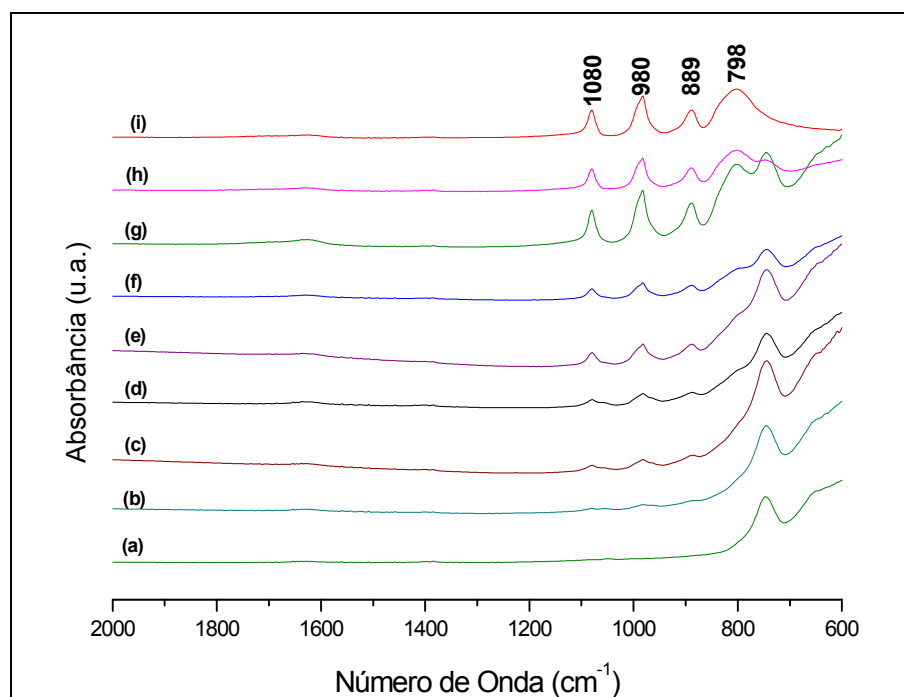


Figura 3.1 - Espectros de FTIR do ZrO_2 puro (a); HPW/ ZrO_2 nas proporções em massa de: 5 (b); 10 (c); 15 (d); 20 (e); 25 (f); 40 (g); 60% de HPW (h) e HPW puro (i). Amostras calcinadas a 200 °C/4 h.

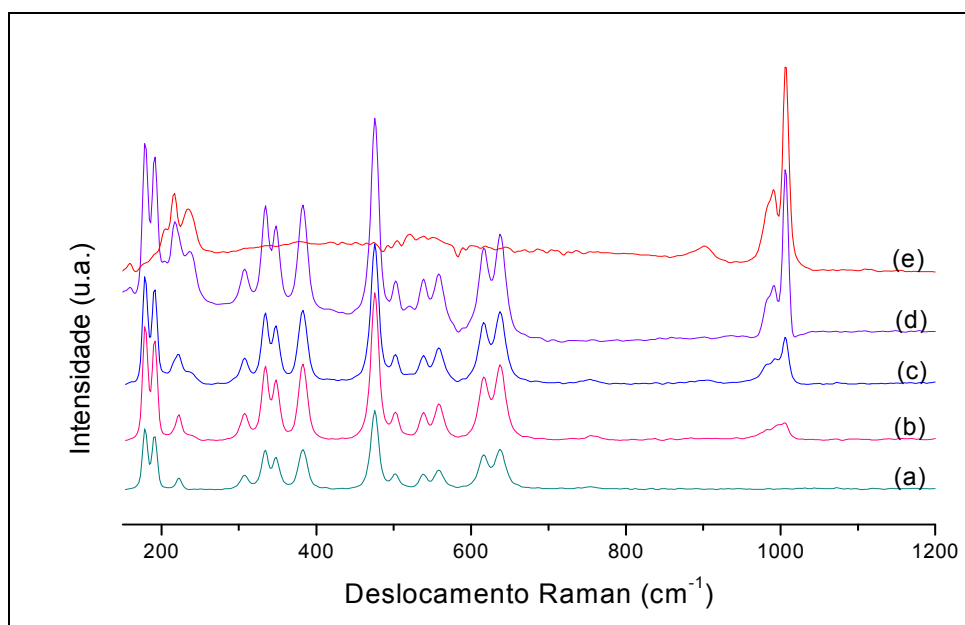


Figura 3.2 - Espectros de FT-Raman de zircônia pura (a); de HPW/ ZrO_2 com: 5 (b); 10 (c); 20% de HPW (d) e HPW puro (e). Sólidos calcinados a 200 °C/4h.

3.2.2. Natureza dos sítios ácidos usando FTIR por adsorção de piridina em fase líquida

Espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas de caracterização de catalisadores mais práticas e bastante efetivas para avaliação da superfície e da acidez de catalisadores heterogêneos. No caso dos HPAs, além de fornecer dados fundamentais da sua estrutura e interações, é possível utiliza-la para fazer um estudo sistemático dos sítios ácidos. As informações dos diferentes tipos de acidez são determinadas através da absorção de radiação no infravermelho. A região do infravermelho é definida como radiação eletromagnética com variações de número de onda entre 12800 e 10 cm^{-1} que podem ser divididos em três partes. Os limites aproximados de cada um são apresentados na tabela 3.1. As técnicas, instrumentação e aplicação de métodos baseados nessas regiões espectrais diferem consideravelmente.⁵⁵

Medidas na região do infravermelho próximo são feitas diversos equipamentos com diferentes configurações, conforme a região estudada, com aplicações em análise qualitativas e quantitativas de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos.

Tabela 3.1 – Regiões espectrais típicas do Infravermelho.⁵⁵

Região	Intervalo de Comprimento de Onda (λ), μm	Região de N° de Onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}
Próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000
Médio	2,5 a 50	4000 a 200
Distante	50 a 1000	200 a 10
Mais usado	2,5 a 15	4000 a 670

Os espectros da absorção no infravermelho próximo são utilizados para fazer análise quantitativas de compostos de grupos funcionais constituídos de hidrogênio ligado a carbono, nitrogênio e oxigênio, como, por exemplo, determinar água em amostras de glicerol e ácido nítrico. Pode-se fazer a determinação quantitativamente de fenóis, álcoois, ácidos orgânicos

baseados no primeiro harmônico da vibração de estiramento O-H que absorve em cerca de 7100 cm^{-1} .^{55,56}

Estudo no infravermelho distante é muito útil para compostos inorgânicos porque as absorções devido a vibrações de estiramento e deformação angular entre átomos metálicos e ligantes tanto inorgânicos como orgânicos geralmente ocorrem em frequências abaixo de 650 cm^{-1} .

Para estabelecer os tipos de sítios ácidos o estudo é feito pela interação entre moléculas adsorvidas e o catalisador. As principais moléculas provas utilizadas nesse processo são: amônia que estabelece distinção dos sítios de Brønsted pelas bandas de frequências em (~ 1450 e 3130 cm^{-1}) e de Lewis (~ 1630 e 3330 cm^{-1}) e piridina que permite simultaneamente observar as bandas características de piridina coordenada a sítios de Brønsted, formando o íon piridínio nas frequências ~ 1540 e 1640 cm^{-1} e para as bandas definidas como sítios de Lewis, as quais aparecem em ~ 1450 e 1620 cm^{-1} .⁴³

A amônia é provavelmente a molécula mais utilizada juntamente com o método de termodessorção programada (TPD) na determinação de sítios ácidos de catalisadores sólidos^{57,58}. No entanto há estudos na literatura que evidenciam que a molécula de amônia pode se dissociar formando espécies do tipo NH_2^- e H^+ e assim adsorver tanto em sítios ácidos como básicos, tornando o processo pouco confiável.⁵⁹

Parrillo e colaboradores⁶⁰ analisaram pelo método de TPD-TGA a adsorção de várias aminas (metilamina, etilamina, N-propilamina, isopropilamina e piridina) em ZSM-5. Eles observaram que com exceção de metilamina e piridina, as demais formaram complexo na razão 1:1, por átomo de alumínio, e dessorveram como amônia e alquenos. No caso da metilamina a metade das espécies formadas na razão 1:1 reagiu para formar uma mistura complexa de produtos, enquanto que as moléculas de piridina dessorveram intactas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Com este e outros estudos na literatura, o uso de piridina como molécula sonda tem se tornado rotina nos laboratórios de caracterização de catalisadores.⁶¹

A fim de confirmar evidências dos tipos de sítios ácidos do catalisador suportado, foram feitos espectros de FTIR do catalisador 20HPW/ ZrO_2 antes e depois da adsorção de piridina (Py) em fases líquidas, ilustradas na Figura 3.3. O catalisador foi seco a cerca de $100\text{ }^\circ\text{C}$, após adsorção de piridina, para

eliminar qualquer resíduo de piridina adsorvida fisicamente, Os resultados mostraram a formação do íon piridínio pela presença das bandas de absorção com formação de uma banda desdobrada (1540-1538 cm^{-1}) e 1488 cm^{-1} (Figura 3.3 b). De acordo com a literatura, os dados indicam a existência de bandas relativas a sítios de Brønsted (1540 e 1488 cm^{-1}).⁵⁹

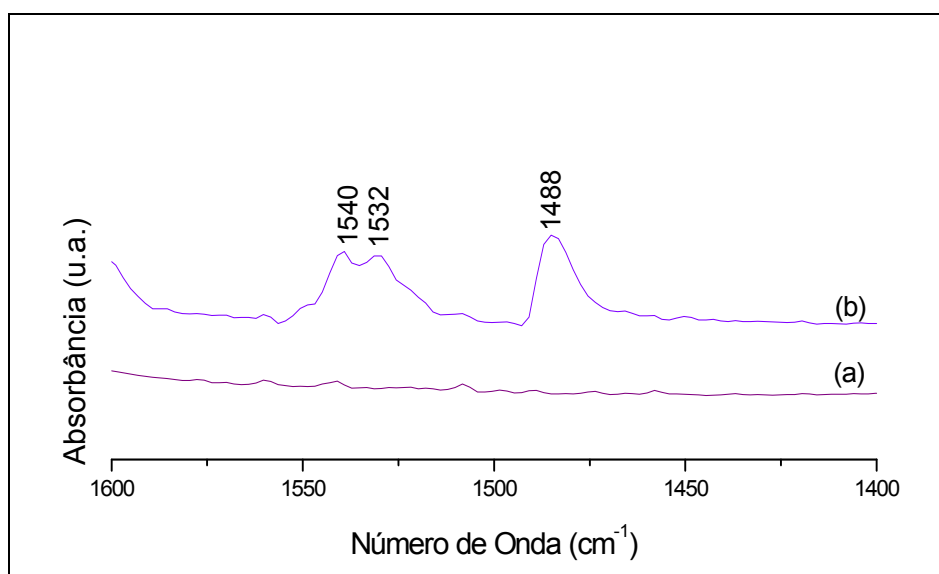


Figura 3.3 - FTIR de 20HPW/ZrO₂ antes (a) e depois de adsorção com Py (b).

Não foram observadas as bandas típicas que dão as características indicativas da presença de sítios ácidos de Lewis (1450 e 1620 cm^{-1}), o que confirma que os sítios ácidos presentes são exclusivamente de Brønsted. A Figura 3.3 (b) apresentou um pico desdobrado (1540-1538 cm^{-1}). De acordo com Highfield e Moffat⁶² este fenômeno é característico de formação do sal de piridina com apenas uma molécula de Py por unidade de Keggin (Py)(H⁺)₂[PW₁₂O₄₀]. Dados obtidos por Vimonte e colaboradores⁶³ também confirmam este fenômeno com bandas desdobradas em 1540-1532 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopia de RMN em estado sólido (MAS-RMN)

Os espectros de MAS-RMN de ^{31}P das amostras preparadas sem calcinação (apenas evaporação do solvente a $100\text{ }^\circ\text{C}$) estão ilustrados na Figura 3.4. Os resultados revelaram que mesmo para baixas concentrações de HPW (5%), o heteropoliácido interage fortemente com a ZrO_2 produzindo um espectro com dois picos: um pico centrado em $-15,0\text{ ppm}$ (A) e o outro em $-13,0\text{ ppm}$ (B). A quantidade relativa das espécies A e B depende da massa do HPW suportado. Com 5%HPW/ ZrO_2 e 15%HPW/ ZrO_2 a espécie B se destaca produzindo um pico maior, enquanto que com 20%HPW/ ZrO_2 as espécies A e B apresentam picos praticamente iguais, indicando concentrações similares na superfície da zircônia. Aumentando-se a carga do HPW para 25% e depois 40%, a espécie A passa a se destacar ocorrendo uma inversão na altura relativa dos picos. De acordo com a literatura, podemos admitir que A e B são o HPW cristalino com fraca interação com a superfície e a espécie distorcida do HPW que interage mais fortemente com superfície da zircônia $\{(\equiv\text{Zr}-\text{OH}_2)_n^+[\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-3}\}$, respectivamente. Kozhevnikov relata em seu estudo de HPW suportado em sílica que a espécie do tipo B poderia ser $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ ou $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]$, formada a partir de transformações do $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ no decorrer da preparação do catalisador.⁶⁴ Esta hipótese não é compartilhada pela grande maioria de outros autores na literatura, os quais consideram a formação de uma espécie que interage na superfície dos suportes que possui diferente grau de hidratação do HPW puro. Como é conhecido, o deslocamento químico isotrópico no espectro de MAS-RMN de ^{31}P de polioxometalatos depende fortemente do grau de hidratação do HPW e pode variar de $-10,0$ a -16 ppm .^{65,66} Além disso, o deslocamento químico observado (-13 ppm) para a espécie B não corresponde a nenhuma espécie molecular de estrutura de heteropoliânion (e.g. forma lacunária ou dímeros) encontrada por RMN de ^{31}P em solução. Outro fato desfavorável a interpretação desta espécie “B” como sendo espécies lacunárias ou diméricas é que não há evidências destas estruturas nem por FTIR e nem por FT-Raman. Espectros de MAS-RMN de

^{31}P obtidos das amostras calcinadas a 200 °C/4h mostraram o mesmo perfil descrito para as amostras após impregnação.

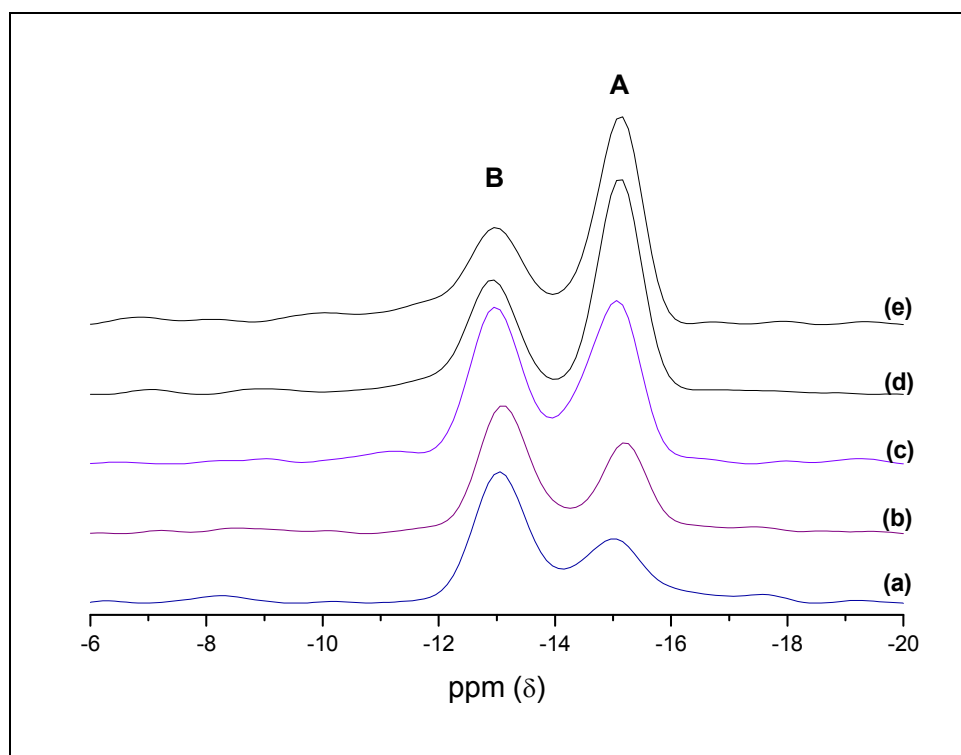


Figura 3.4 - Espectros de MAS-RMN de ^{31}P para HPW/ ZrO_2 com: 5 (a); 15 (b); 20 (c); 25 (d); 40% em massa de HPW (e). Sólidos obtidos por impregnação e evaporação do solvente a 100 °C.

3.2.4. Difractometria de raios-X

A Figura 3.5 mostra os difratogramas das amostras contendo: 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de HPW suportado, além da zircônia e do HPW puros como referências. O objetivo inicial desses estudos de DRX foi para confirmar se o HPW está suportado na zircônia formando uma fase cristalina e também avaliar preliminar e qualitativamente a capacidade de dispersão do heteropoliácido no suporte. O número de picos característicos do HPW observados na região de $2\theta = 10\text{-}50^\circ$ aumenta com o teor de HPW suportado na zircônia, a qual se apresenta na fase monoclinica. A posição e a intensidade dos principais picos característicos do HPW estão centradas em

$2\theta = 10,3; 25,3$ e $34,6^\circ$.⁶⁷ No caso do HPW suportado em zircônia o pico em $2\theta = 34,6^\circ$ não pode ser totalmente assinalado ao ácido por estar sobreposto ao pico da zircônia ($2\theta = 34,6^\circ$) na fase monoclinica.⁶⁸ Observa-se que nas amostras com 5 e 10% em massa de HPW não foi identificado com clareza a presença de picos para o HPW. À medida que o teor de HPW aumenta para 15, 20 e 25%, se observam as presenças dos picos centrados em $2\theta = 10,2$ e $25,3^\circ$, evidenciando a presença da fase cristalina do HPW. Em contraste com esses resultados, os difratogramas da Figura 3.6 ilustram as amostras 20HPW/ZrO₂ e a mistura mecânica com teor de 20% em massa de HPW em zircônia.

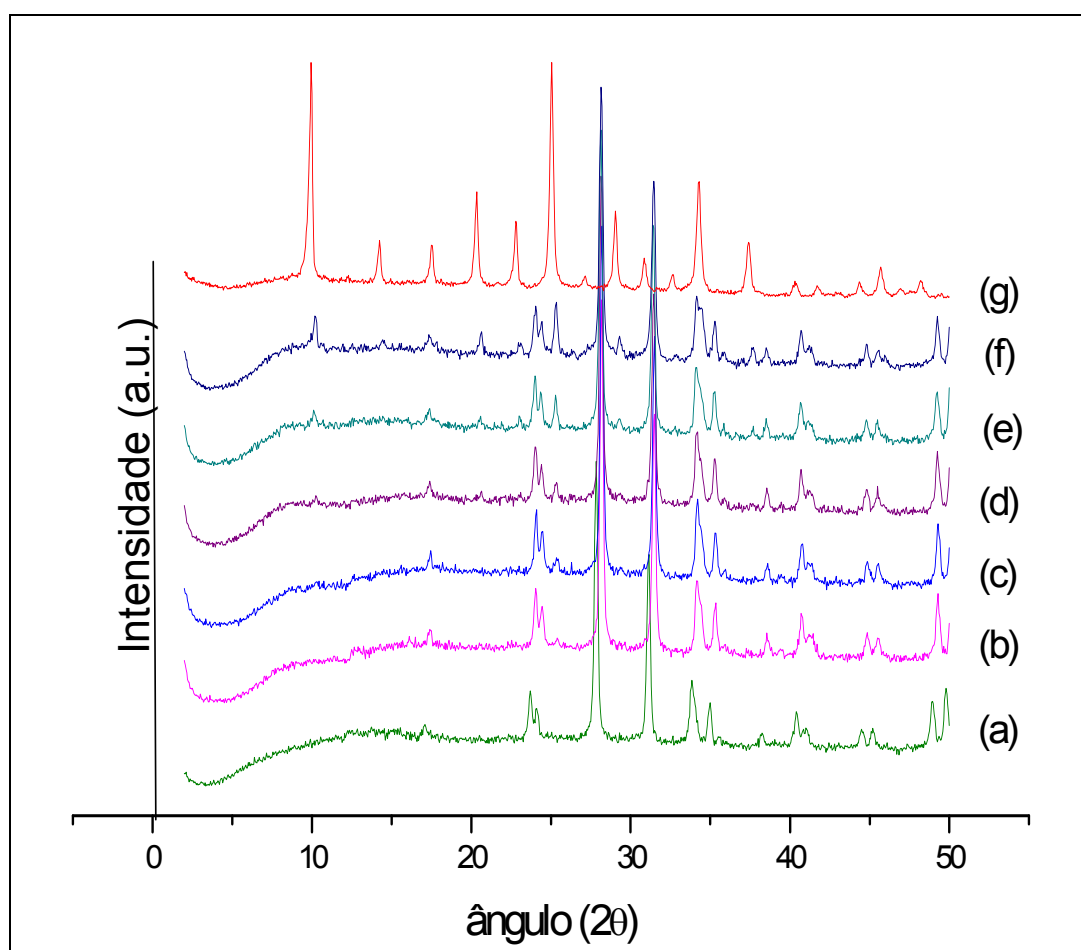


Figura 3.5 - DRX de ZrO₂ puro (a) e HPW/ZrO₂ com: 5 (b); 10 (c); 15 (d); 20 (e); 25% de HPW (f) e HPW puro (g). Amostras calcinadas a 200 °C/4h.

Em contraste com esses resultados, os difratogramas da Figura 3.6 ilustram as amostras 20HPW/ZrO₂ e a mistura mecânica com teor de 20% em massa de HPW em zircônia. Quando comparado com HPW suportado, o resultado do DRX da mistura mecânica de HPW com zircônia exibe linhas de difração mais bem definidas e estreitas, com semelhanças ao do HPW cristalino. Podem ser observados picos de baixa intensidade do ácido como, por exemplo, o pico em $2\theta = 29^\circ$. Além disso, essas reflexões estão deslocadas para mais baixo ângulo (similar ao ácido puro), justificado pela ausência de interação entre os sólidos. Isso demonstra claramente, por essa técnica, a diferença de características entre o heteropoliácido e o suporte zircônia, quando suportado pelo método de impregnação e quando simplesmente feito por meio de uma mistura mecânica.

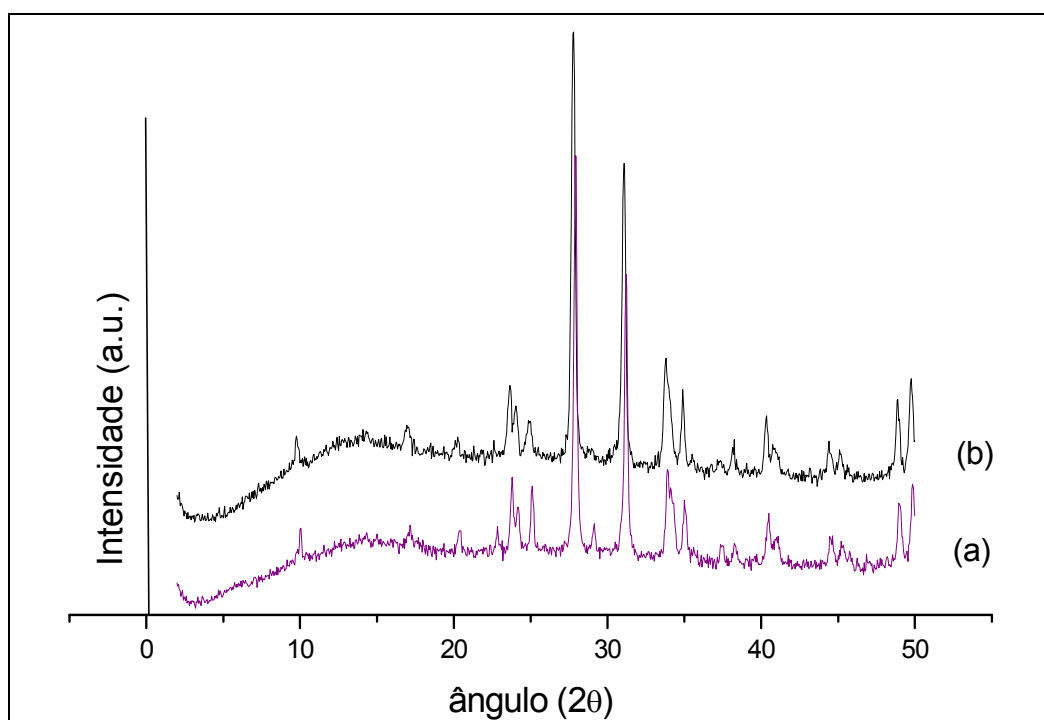


Figura 3.6 - DRX da mistura mecânica do HPW(20%) + ZrO₂ (a) e 20% de HPW suportado em ZrO₂ (20HPW/ZrO₂) (b).

Foi feito também um estudo onde se determinou o tamanho médio de cristalitos do HPW suportado, obtidos a partir dos padrões de DRX dos catalisadores. As amostras analisadas foram as de 5, 10, 15, 20 e 25% em

massa de HPW suportado em ZrO₂. Para determinar este tamanho médio dos cristalitos foi aplicada a equação de Scherrer.^{69,70}

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde:

D = diâmetro médio dos cristalitos do material em Å;

K = constante da forma dos cristalitos (neste caso, admitido como = 0,9);

λ = comprimento de onda da radiação CuKα (1,5418 Å);

β = medida da meia altura do pico corrigido em radiano;

θ = ângulo de Bragg;

Para cada amostra foi aplicada esta equação utilizando o pico em 2θ = 25,3° (plano hkl 110) por ser de intensidade significativa e também por sofrer menos influência dos picos de difração da zircônia em fase monoclinica. Os resultados do diâmetro médio de cristalitos do HPW foram de 199, 214, 233, 247 e 263 Å para os catalisadores 5, 10, 15, 20 e 25HPW/ZrO₂, respectivamente. Os resultados mostram que à medida que aumenta a concentração de ácido no suporte diminui a dispersão dos cristalitos do HPW, o que é esperado pelo fato da formação de um maior aglomerado de HPW na superfície da zircônia. Em comparação, o HPW cristalino apresenta um diâmetro médio calculado de 320 Å, usando a mesma equação de Scherrer, entretanto, é esperado que, uma vez suportado, os clusters de HPW alcancem uma maior dispersão.⁸ Segundo a literatura, o tamanho médio de cristalitos dos heteropoliácidos obtido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) varia de 50 a 500 Å para partículas isoladas ou aglomeradas,⁷¹ dependendo do suporte. Estes resultados indicam que o HPW apresenta uma boa dispersão na superfície da zircônia uma vez utilizada como suporte em impregnação. Embora a principal ferramenta para determinar o diâmetro médio dos cristalitos seja a microscopia eletrônica, esse método fornece uma estimativa razoável do tamanho, devendo, no

entanto ser tomado como medida qualitativa. No entanto os diferentes métodos não são diretamente comparáveis, pois correspondem a médias que podem ter variações conforme a metodologia e ferramenta utilizada. De qualquer forma essas informações são muito importantes em estudos de caracterização de catalisadores heterogêneos, apontando um parâmetro que possibilita o controle e a qualidade dos diferentes métodos de preparação de catalisadores suportados.

3.2.5. Efeitos da calcinação na estabilidade térmica do HPW suportado

No intuito de verificar a estabilidade térmica do HPW suportado em zircônia foram feitos espectros de MAS-RMN de ^{31}P (obtidos a temperatura ambiente) da amostra 20HPW/ ZrO_2 após diferentes temperaturas de calcinação, os quais são ilustrados na Figura 3.7. Os resultados das análises mostraram que para as amostras calcinadas até 300 °C não houve decomposição da estrutura de Keggin, confirmado pela presença dos dois picos característicos já descritos na Figura 3.4, porém houve uma diminuição da espécie B (espécie que interage mais fortemente com a superfície). Nas amostras calcinadas em 400 e 500 °C observou-se o surgimento de um pico largo em aproximadamente -12 ppm, característico da formação de espécies diméricas e/ou lacunárias indicando o início da decomposição da estrutura de Keggin.⁶⁴ Em 600 e 700 °C, os picos nos espectros ficam bem mais largos e centrados em aproximadamente -12 ppm, indicando a completa decomposição da estrutura de Keggin, que quando suportado em zircônia segue, em primeiro caso, a formação de lacunas [$\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{P-OH}$].⁷²

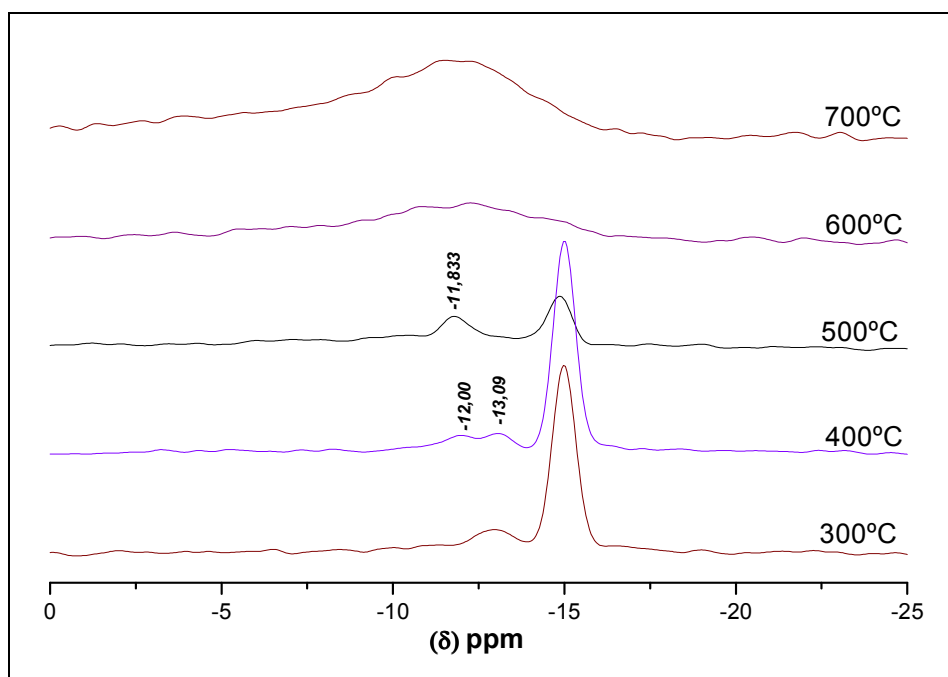


Figura 3.7 – Espectros de MAS-RMN de ^{31}P do 20HPW/Z calcinado em: 300; 400; 500; 600 e 700°C/4 h.

No intuito de confirmar a decomposição da estrutura de Keggin as mesmas amostras foram analisadas no FT-Raman. Os espectros estão ilustrados na Figura 3.8. Como parâmetro para conferir um possível produto de decomposição foi feito o espectro de WO_3 calcinado a 200 °C por um período de 4 horas. Os resultados confirmaram que em 400 °C a estrutura de Keggin ainda apresenta todas as características das principais bandas relativas às vibrações do ânion de Keggin, mas já em 500 °C (Figura 3.8 d) as bandas características se apresentam largas em consequência do início da decomposição da estrutura. Em 600 e 700 °C (Figura 3.8 c-b) os espectros demonstram que a estrutura do ânion está totalmente decomposta, mas não forneceram resultados suficientemente claros para concluir se houve formação de WO_3 .

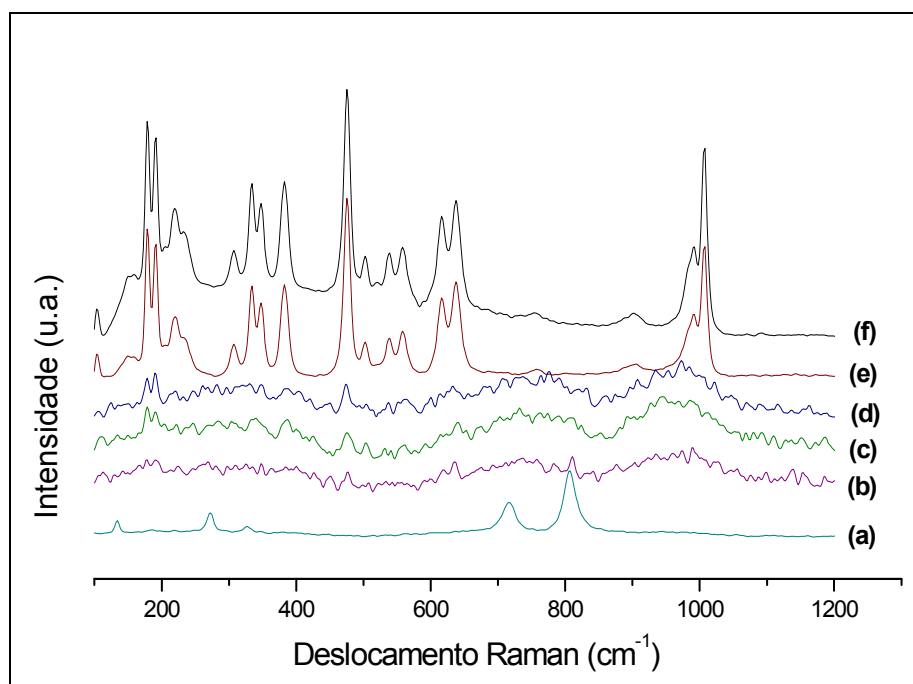


Figura 3.8 - Espectros de FT-Raman de WO_3 puro (a); do 20HPW/ ZrO_2 calcinado no período de 4 h a: 700 (b); 600 (c); 500 (d); 400 (e) e 300 °C (f).

Na figura 3.9 estão ilustrados os difratogramas de raios-X das mesmas amostras calcinadas e analisadas por MAS-RMN e FT-Raman. Os resultados corroboraram os dados observados pelas outras técnicas. No caso dos difratogramas, houve uma diminuição da intensidade com posterior desaparecimento dos picos característicos do HPW à medida que a temperatura de calcinação aumentou.

Baseado nos dados de MAS-RMN de ^{31}P , FT-Raman e DRX pode-se afirmar inequivocamente que acima de 400 °C a estrutura de Keggin começa a sofrer um processo de decomposição contínuo e irreversível.

Uma interessante peculiaridade no estudo da estabilidade térmica desse catalisador foi à manutenção da estrutura do suporte de zircônia na sua forma monoclinica⁷², indicado em detalhe, em todas as temperaturas de calcinação. Nenhuma contribuição significativa da fase tetragonal foi observada.

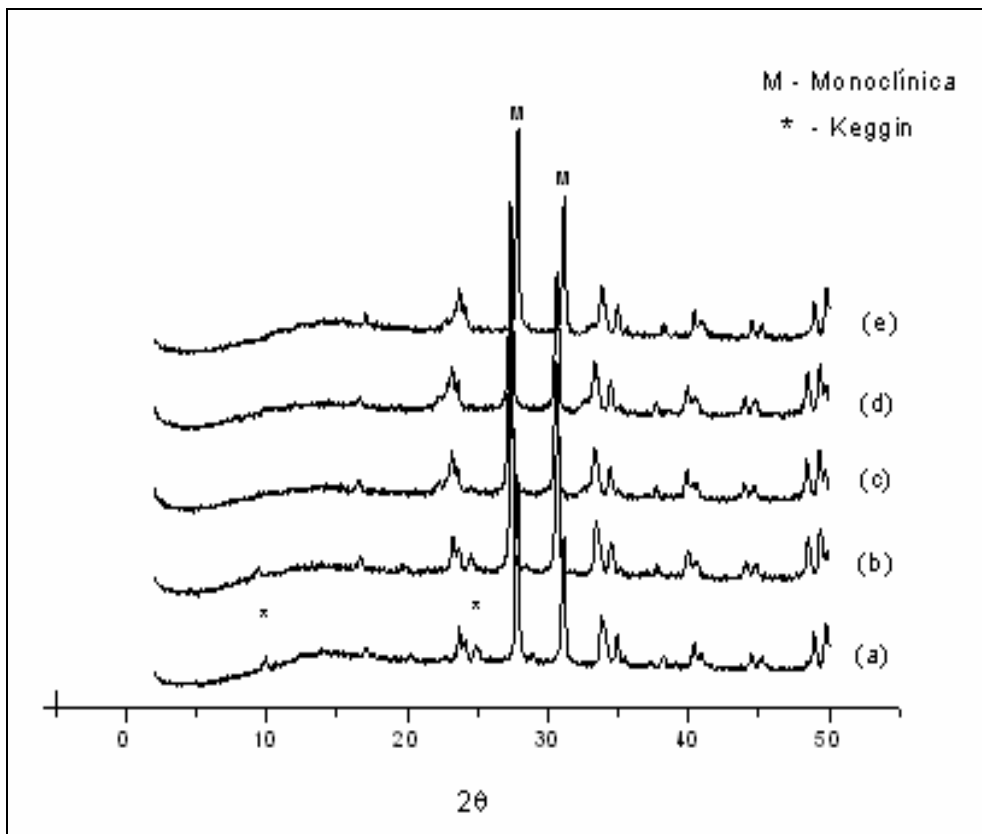


Figura 3.9 – Difractogramas de raios-X do catalisador 20HPW/ZrO₂ calcinado no período de 4 horas a: 300 (a); 400 (b); 500 (c); 600 (d) e 700 °C (e).

3.3. Testes catalíticos

Os catalisadores uma vez preparados e caracterizados foram testados em reação de transesterificação de óleo de soja com etanol e esterificação do ácido oléico com etanol em fase líquida em condições de refluxo. As conversões foram analisadas por RMN de ¹H, considerando uma margem de erro de aproximadamente 5% (estimado em função de experimentos em triplicata). Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

3.3.1. Resultados da transesterificação de óleo de soja com etanol

A Figura 3.10 mostra o gráfico dos resultados obtidos do monitoramento (em intervalos de 4 h) da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol catalisada pelo sólido 20HPW/ZrO₂ com uma razão etanol/óleo igual a 30, usando 10% de catalisador em relação à massa de óleo. A reação foi seguida por um período de 24 h em refluxo.

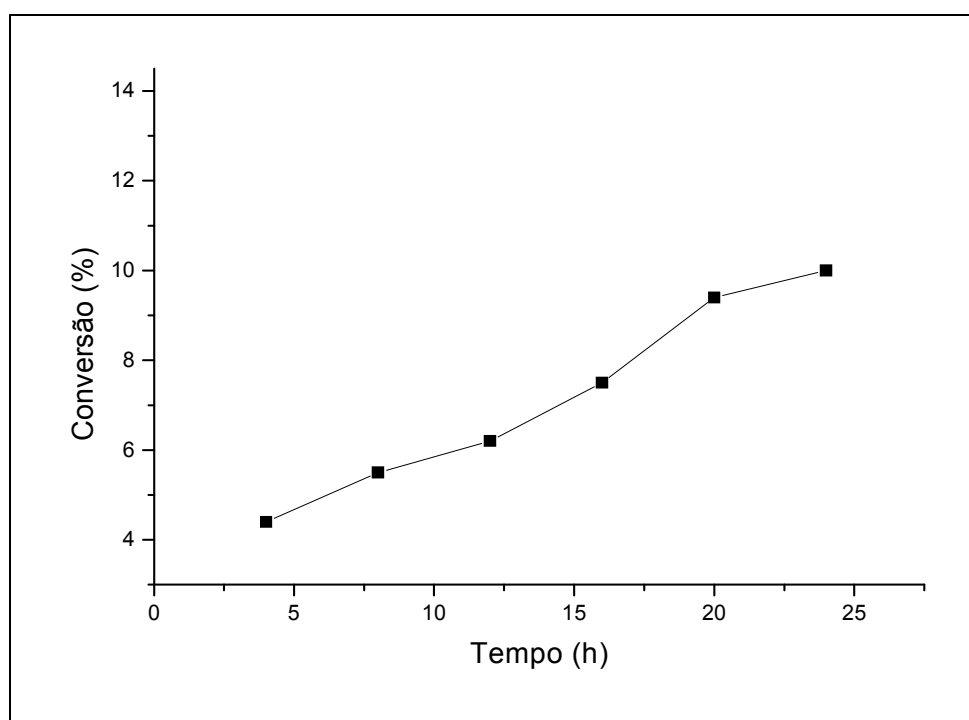


Figura 3.10 – Monitoramento da reação de transesterificação com 10% do catalisador 20HPW/ZrO₂ em relação a massa de óleo e razão molar etanol/óleo igual a 30.

Os resultados obtidos confirmaram o baixo rendimento obtido nesse tipo de reação quando realizada com catalisadores ácidos.^{45,46} No intuito de comparar a potencialidade desse catalisador foram feitos outros testes com esse mesmo tipo de reação com diferentes catalisadores e razões

álcool/óleo. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.2, onde pode ser observada a conversão de biodiesel em diferentes condições, com os catalisadores; zircônia sulfatada, 20HPW/ZrO₂, 20HPW/ZrO₂ sulfatado e o HPW puro.

Tabela 3.2 – Resultados da conversão de óleo de soja por transesterificação com etanol utilizando diferentes catalisadores e condições.

Catalisador	Etanol/óleo	%Cat./óleo	Tempo (h)	Conversão (%)
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	30	10	4	10,6
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	30	10	12	61,5
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	30	10	24	62,1
20HPW/ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻)	30	10	12	32,1
20HPW/ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻)	30	10	24	63,6
20HPW/ZrO ₂	15	10	12	5,4
20HPW/ZrO ₂	15	10	24	10,5
HPW	15	10	12	12,5
HPW	15	10	24	22,0

Estes resultados evidenciaram que mesmo em alta razão álcool/óleo o rendimento foi baixo, quando se utiliza o HPW puro ou suportado em zircônia. Estes baixos rendimentos podem ser justificados por dois motivos principais (i) este tipo de reação apresenta rendimento mais desfavorável para catalisadores ácidos, explicado ao levar em consideração o mecanismo da catálise ácida; (ii) no caso de heteropoliácidos, podem apresentar restrições de tamanho dos substratos em relação aos microporos onde estão situados os sítios ácidos dos mesmos.

3.3.2. Esterificação do ácido oléico com etanol

Um estudo criterioso da eficiência dos catalisadores preparados foi realizado utilizando como teste a reação de esterificação do ácido oléico com etanol para a produção de oleato de etila (tratado aqui como biodiesel).

Durante as reações com os catalisadores, observaram-se duas fases, onde os reagentes formavam uma e a outra era formada pelo catalisador (sistema heterogêneo). Após o final de cada reação era observado que a água gerada como subproduto da reação provocava a formação de uma nova fase. Assim na fase inferior apresentava o catalisador, depois uma mistura de água e álcool e na fase superior apresentava o oleato de etila formado e o ácido oléico que não reagiu.

Na Tabela 3.3 estão apresentados os resultados obtidos da conversão de ácido oléico em oleato de etila com vários tipos de catalisadores, em condições de refluxo. Uma baixa conversão (5,0%) em 4 horas de reação foi observada para a reação realizada sem catalisador. Isso confirma que esse tipo de reação se desenvolve muito lentamente na ausência de ácido.⁴⁹

Utilizando-se apenas a zircônia como catalisador foi observada uma conversão de apenas 16%. Com o aumento do teor de HPW nos catalisadores suportados em zircônia e à medida que foram utilizados catalisadores de HPW suportado em zircônia, a conversão foi aumentando com o aumento da concentração do ácido ao suporte.

Tabela 3.3 – Resultados da reação de esterificação do ácido oléico com etanol em diferentes condições.

Catalisador	Etanol/álcool	% cat./óleo	Tempo (h)	Conversão(%)
-	6	-	4	5,0
ZrO ₂	6	10	4	16,0
5HPW/ZrO ₂	6	10	4	39,5
10HPW/ZrO ₂	6	10	4	70,0
15HPW/ZrO ₂	6	10	4	80,5
20HPW/ZrO ₂	6	10	4	88,0
25HPW/ZrO ₂	6	10	4	88,5
40HPW/ZrO ₂	6	10	4	93,0
60HPW/ZrO ₂	6	10	4	97,0

A Figura 3.11 mostra um gráfico com os resultados da conversão do ácido oléico para o biodiesel em função da variação da concentração do

HPW no suporte em 4 horas. Os experimentos foram realizados em condições de refluxo, com razão álcool/ácido igual a 6 e 10% em massa de catalisador em relação ao ácido.

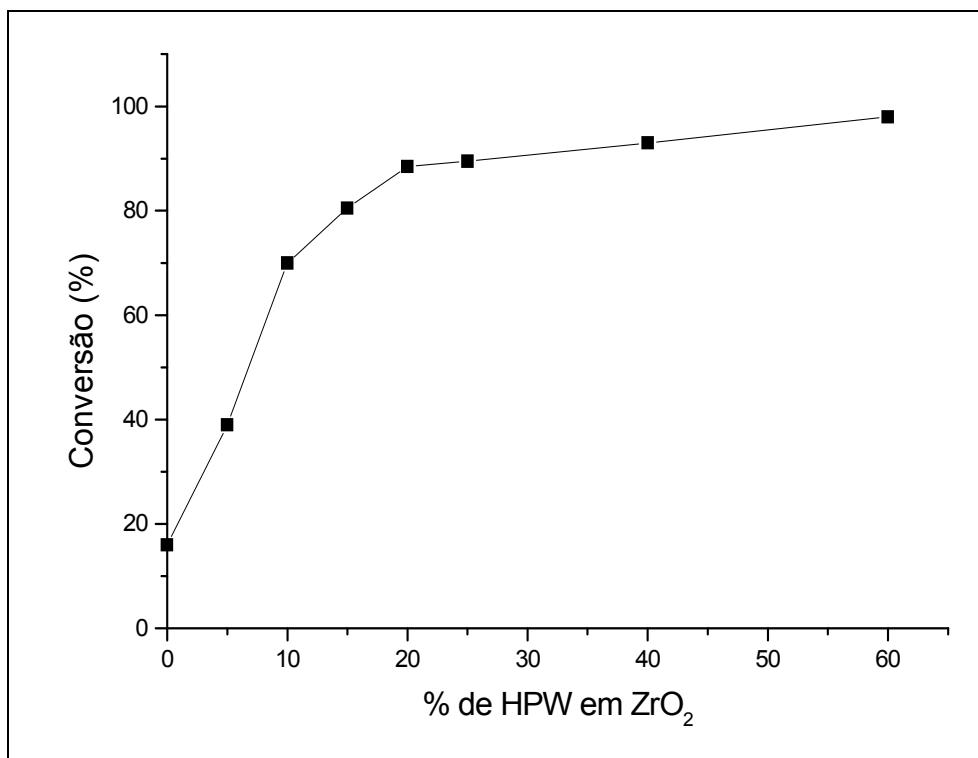


Figura 3.11 - Conversões para biodiesel do ácido oléico em função da quantidade em massa de HPW suportado em zircônia na reação de esterificação decorrida 4 horas.

Os resultados obtidos mostram que à medida que aumenta o teor do HPW no suporte aumenta a conversão, sendo que inicialmente apresentou o rendimento de 39,5% para o catalisador com menor quantidade (5%HPW/ZrO₂). O aumento da conversão ocorre exponencialmente até a concentração de 20%HPW/ZrO₂. A partir deste teor de HPW, a cinética da conversão apresenta característica linear, ou seja, a conversão passa a ser mais lenta. Pode-se notar ainda que mesmo em baixas concentrações o HPW suportado é mais ativo que a zircônia pura. Assim, o ótimo resultado experimental da conversão, sugere que o catalisador 20HPW/ZrO₂ tem seus sítios ativos eficazes para conversão da reação proposta. Baseado também nos resultados de DRX, pode-se dizer que a cobertura da monocamada está

próxima a este valor. Este mesmo catalisador foi aplicado utilizando a mesma reação, porém em períodos que variaram de 1 a 12 horas, com o intuito de fazer um estudo cinético e da potencialidade deste catalisador. Os resultados estão apresentados na Figura 3.12.

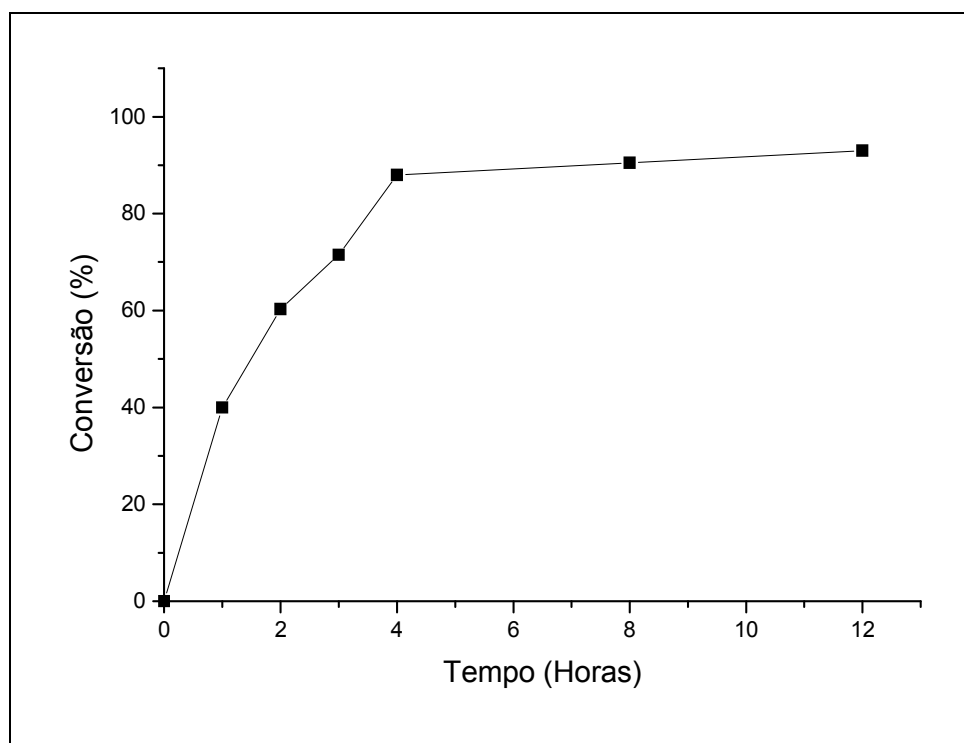


Figura 3.12 - Conversões da reação de esterificação em função do tempo, usando razão molar álcool/ácido igual a 6, para o catalisador 20HPW/ZrO₂.

Os resultados obtidos para a reação de esterificação com o catalisador 20HPW/ZrO₂ mostraram uma aceleração significativa do processo nas primeiras horas (1 a 4 h). Depois de 4 horas de reação o rendimento tende a crescer com menor eficiência, pois a esterificação é um processo de equilíbrio reversível produzindo água e éster. À medida que aumenta a produção de água, a reação diminui sua velocidade por fatores como desativação do catalisador devido uma possível adsorção de água nos sítios ativos. Uma melhoria na velocidade é muitas vezes obtida por meio de remoção de água no decorrer da reação (e.g., uso de dispositivo Dean-Stark).

Os dados detalhados obtidos a partir das reações de esterificação de ácido oléico com etanol quando usado o catalisador 20HPW/ZrO₂ está apresentado na Tabela 3.4, com razão molar etanol/ácido igual a 6 e 10% em massa de catalisador em relação ao ácido.

Tabela 3.4 – Resultados da conversão do ácido oléico em oleato de etila obtido para o catalisador 20HPW/ZrO₂.

Tempo (Horas)	1	2	3	4	8	12
Conversão (%)	40,0	60,3	71,5	88,0	90,5	93,0

O estudo cinético dessas reações teve como objetivo principal determinar a ordem de reação. A aplicação prática das leis de velocidade é importante, pois assim pode prever o resultado de conversão em qualquer instante de tempo, uma vez determinado a sua constante de velocidade.⁷³ A idéia básica desse estudo foi determinar uma estimativa da constante em função do tempo e a ordem da reação. Os resultados apresentaram características de reação de primeira ordem, com a constante de velocidade (k) = 0,528 h⁻¹. O coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,988$. Os dados experimentais estão ilustrados na Figura 3.13. Porém, é importante mencionar que as medidas de cinética de reação foram obtidas para uma situação fixa de razão molar dos reagentes. A extrapolação para condições diferentes deve ser testada para uma completa validação do modelo.

A forma de lei de velocidade proporciona uma compreensão sobre as etapas elementares do processo reacional. Porém, há muitas dificuldades de obtenção exata da lei de velocidade por intermédio de uma seqüência de etapas elementares, compatíveis com os resultados experimentais. A obtenção exata da lei de velocidade por intermédio de uma seqüência de reações elementares apresenta complexidades, e nem sempre a lei geral determina um único mecanismo descrito pelas etapas elementares.

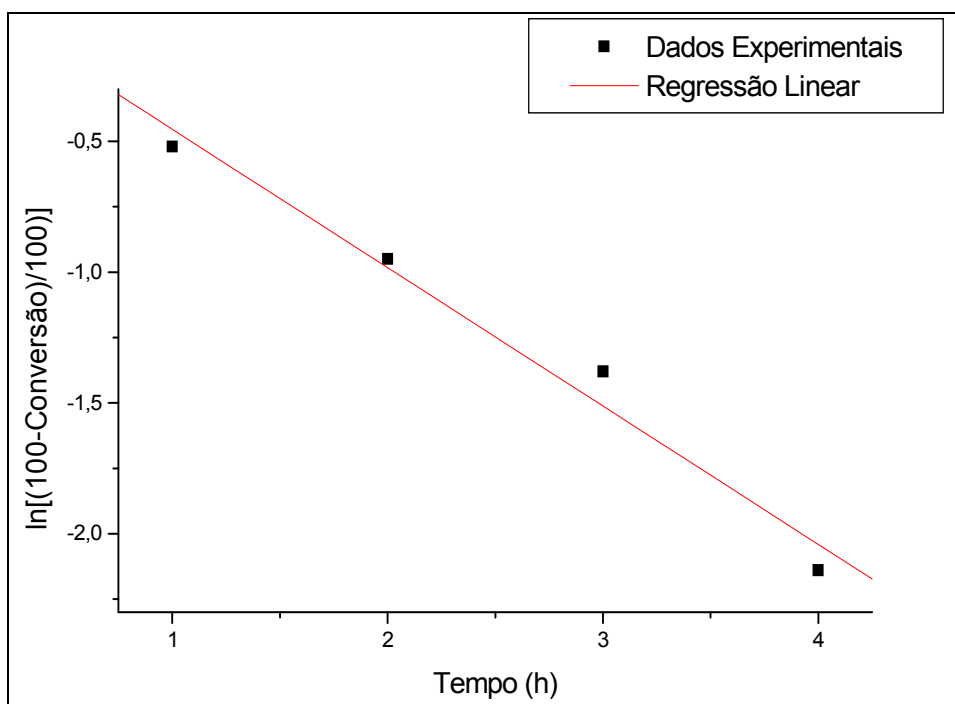


Figura 3.13 – Estudo cinético da esterificação do ácido oleico com razão molar álcool/óleo igual a 6, usando 10% em massa do catalisador 20HPW/ZrO₂ em relação ao ácido.

Para que seja feita uma correlação do comportamento catalítico desse heteropoliácido suportado neste tipo de reação verificando a influência da estrutura primária e secundária na atividade catalítica, foram realizados testes catalíticos em função da temperatura de calcinação, variando de 200 a 700 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 3.14.

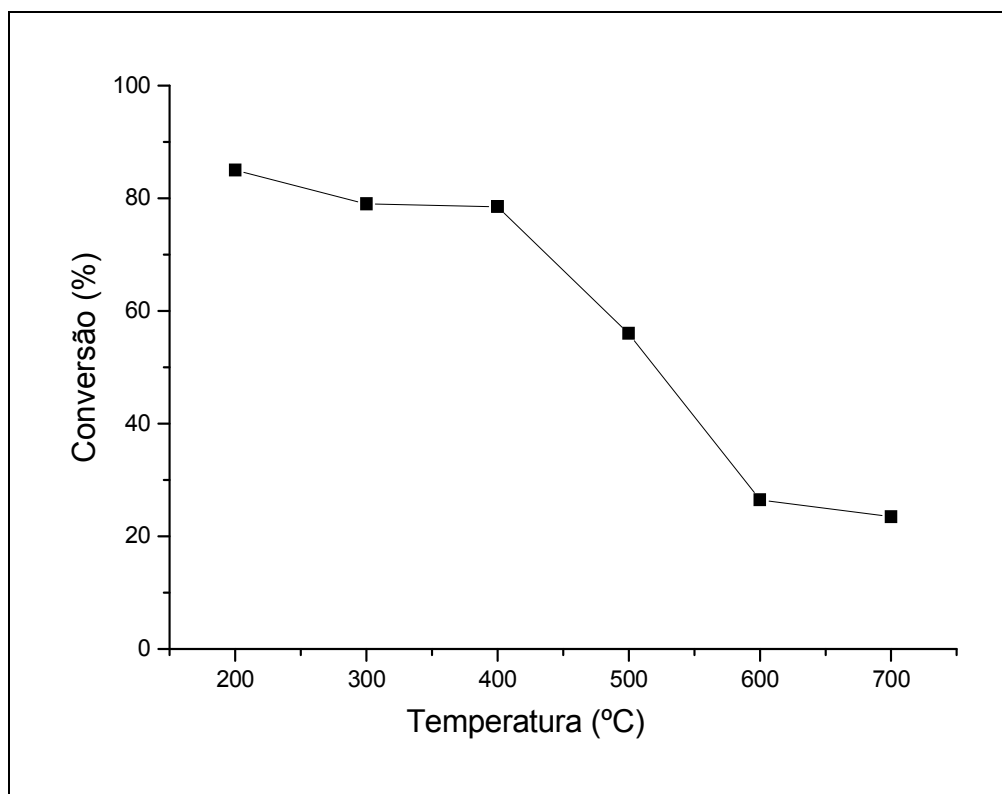


Figura 3.14 – Resultado da reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do 20HPW/ZrO₂, usando razão molar álcool/ácido igual a 6 e 10% em massa de catalisador em relação ao óleo. O tempo de reação foi de 4 horas.

O gráfico mostra que à medida que o catalisador é submetido à calcinação a temperaturas mais elevadas o rendimento da reação tende a diminuir. Observa-se que a queda de rendimento não foi tão significativa até 400 °C, com variação de apenas 8% (de 88 para 80%) sabendo que até essa temperatura a estrutura de Keggin ainda permanece intacta (e.g., Figuras 3.7, 3.8 e 3.9). Essa queda é justificada pela desidratação química sofrida pela estrutura secundária, diminuindo assim o acesso dos reagentes aos sítios ácidos. Pode estar havendo também um início de perda de acidez do material pela perda dos hidrogênios ácidos do HPW por degradação térmica. Com o catalisador calcinado a 500 °C houve uma queda de conversão significativa, chegando a uma conversão menor que 60%, atribuído não só pela decomposição da estrutura de Keggin, mas também definitivamente pela

degradação da estrutura secundária. Quando calcinado a 600 e 700 °C o rendimento diminuiu para pouco mais de 20%, o que demonstra que quando calcinado a essa temperatura o catalisador perde sua função catalítica principal que é a dos sítios ácidos de Brønsted.

Com o objetivo de fazer um possível reaproveitamento desse catalisador em reação de esterificação foram feitos alguns testes preliminares envolvendo reações de reciclo, ou seja, reaproveitamento do catalisador em várias vezes para a reação de esterificação nas mesmas condições. O resultado está apresentado na Figura 3.15. Cabe mencionar que não houve nenhum tratamento especial no catalisador após reação. O catalisador foi apenas filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a cerca de 100 °C. No novo ciclo, não foi usada nenhuma adição de catalisador novo para o processo.

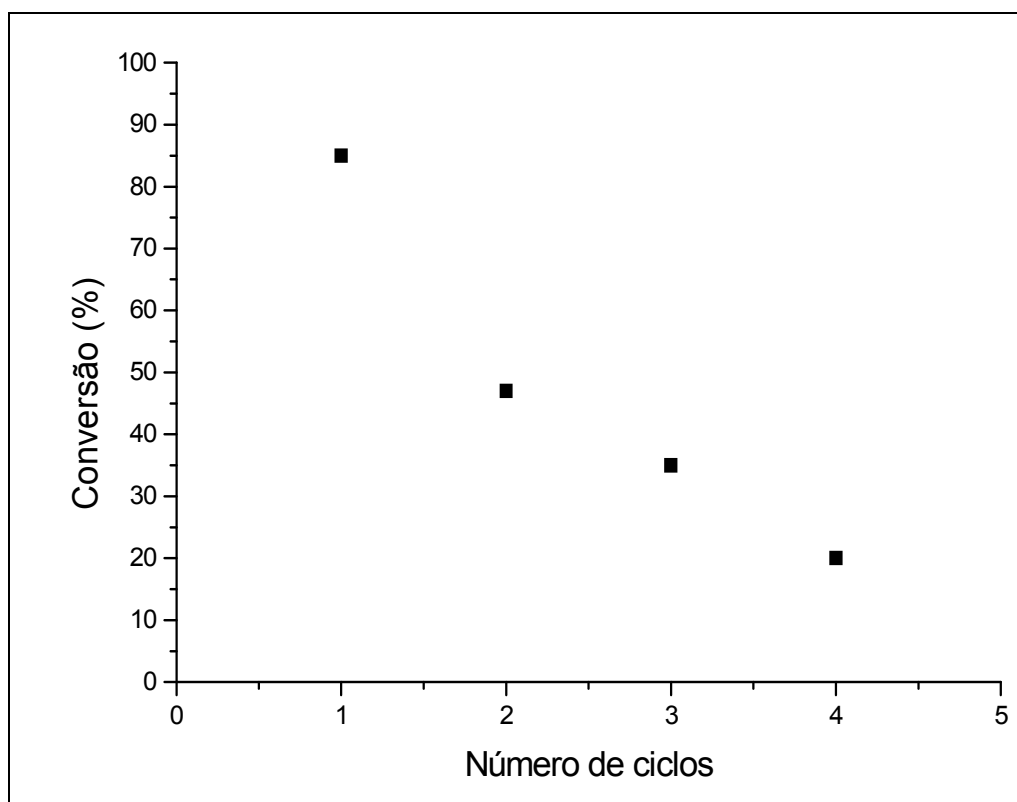


Figura 3.15 - Resultado da reação de esterificação com vários ciclos de reutilização do catalisador 20HPW/ZrO₂. As condições de reação foram: razão molar álcool/ácido igual a 6 e 10% em massa do catalisador em relação ao ácido.

Os resultados mostraram que à medida que o material suportado é reutilizado o rendimento diminui consideravelmente, demonstrando que ocorre um processo de desativação do catalisador. Esta desativação foi associada a um possível processo de lixiviação do HPW da superfície da zircônia. No entanto, testes preliminares na solução resultante da reação de esterificação não demonstraram esta hipótese. O teste constituiu na redução do íon de Keggin com ácido ascórbico e formação de um complexo azul do heteropoliácido. Nenhuma coloração na solução foi observada, indicando que não havia a presença do íon de Keggin em sua forma reduzida.

O material sólido foi analisado, depois do primeiro ciclo, por FTIR e FT-Raman. No entanto, os espectros não ficaram satisfatórios e nenhuma observação conclusiva foi atingida. Não foi testado MAS-RMN de ^{31}P por ter sido obtido uma quantidade muito pequena de material, insuficiente para aplicar esta análise.

Outra hipótese para a desativação do catalisador é o bloqueio dos sítios ácidos pelas moléculas orgânicas depositadas em sua superfície. Neste caso, teria que ser feito um tratamento para eliminação de material orgânico adsorvido no sólido (por exemplo, uma extração com solvente adequado seguido de tratamento térmico do catalisador).

Um estudo mais detalhado do processo de reciclo deve ser feito no futuro para se chegar a uma melhor conclusão das causas de desativação. Assim, uma estratégia de regeneração poderia ser criada para verificar a eficiência da reutilização deste catalisador na reação proposta. No entanto, foi demonstrada experimentalmente a possibilidade de reutilizar esses catalisadores nesse tipo de reação. ³⁸

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Adquirir e interpretar dados científicos da estrutura, superfície e natureza de sítios ácidos de materiais sólidos utilizados como catalisadores são fundamentais no campo da pesquisa de catálise. Neste sentido, este trabalho objetivou a preparação de materiais baseados em polioxometalatos como fase suportada e suas aplicações em processos de esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa e transesterificação de óleos vegetais usando em ambas as reações etanol como álcool.

Sólidos ácidos baseados em HPW suportado em zircônia foram preparados em ampla faixa de concentração (5 a 60% em massa). Os resultados de difração de raios-X juntamente com os de espectroscopia por FTIR, FT-Raman e MAS-RMN de ^{31}P demonstraram que podem ser obtidos sólidos ácidos estáveis sem a decomposição da estrutura de Keggin do ácido 12-tungstosfórico. Estas técnicas mostraram que pelo método de impregnação em solução de HCl 0,1 mol/L, o HPW apresentou uma boa dispersão quando suportado em zircônia. A zircônia utilizada (material comercial obtido da Aldrich) tinha uma estrutura monoclinica, a qual foi mantida em todos os materiais preparados em diferentes condições de calcinação.

Os resultados obtidos por MAS-RMN de ^{31}P mostraram que o heteropoliácido utilizado apresentou dois tipos de interações com a superfície da zircônia: uma interação mais fraca, considerada interação do tipo Van der Waals e uma outra que foi sugerida, segundo a literatura, como uma interação mais forte envolvendo a transferência de prótons do HPW para a superfície da matriz de zircônia $\{(\equiv\text{Zr}-\text{OH}_2)_n^+[\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-3}\}$. Interações estas também evidenciadas quando feito a comparação do material suportado em relação a uma mistura mecânica dos dois componentes.

No estudo de estabilidade térmica baseados em dados de MAS-RMN de ^{31}P , FT-Raman e DRX demonstraram que o início da decomposição da estrutura de Keggin do HPW pôde ser observada quando submetido a temperatura de calcinação a partir de 500 °C em um período de 4h. É

importante mencionar que esta estabilidade se refere a estrutura primária, porém foi confirmado uma perda de acidez nos materiais calcinados a partir de 400 °C pela diminuição da atividade catalítica destes materiais na reação de esterificação. Isso leva a conclusão que uma decomposição da estrutura secundária (perda de hidrogênios ácidos) ocorre a temperaturas mais baixas do que a degradação do ânion de Keggin.

Análise dos dados espectroscópicos, juntamente com os resultados dos testes catalíticos feito nas reações de esterificação de ácido oléico com etanol, indicou que a cobertura da monocamada na superfície do suporte de zircônia foi com aproximadamente 20% de HPW em massa.

Os catalisadores uma vez sintetizados, caracterizados foram testados em dois tipos de reações: Transesterificação de óleo de soja com etanol e esterificação de ácido oléico com etanol. Na transesterificação o rendimento foi baixo (10,5%) em 24 h de reação para o catalisador 20HPW/ZrO₂. A baixa atividade pode ser justificada por ser um tipo de reação mais desfavorável quando o catalisador apresenta mecanismo via catálise ácida. Porém na reação de esterificação, onde o seu mecanismo é favorecido por catálise ácida, os catalisadores preparados evidenciaram uma boa atividade na conversão do ácido oléico em oleato de etila (biodiesel). O catalisador 20HPW/ZrO₂ apresentou uma conversão de cerca de 88% no processo usando temperatura de refluxo, uma razão álcool/ácido igual a 6, em 4 horas de reação e usando 10% em massa do catalisador (em relação ao ácido).

Testes preliminares de reciclo do catalisador mostraram que o material suportado, à medida que é reutilizado, demonstra uma desativação considerável. Há varias hipóteses para explicação desta desativação, porém para uma avaliação definitiva há que se fazer um estudo mais detalhado do processo de reciclo bem como de mecanismos para reativação do catalisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Misono, M.; *Chem. Commun.* **2001**, 1141.
2. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
3. Jeannin, Y. P.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 51.
4. Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Catal.* **2004**, 224, 164.
5. Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag: Berlin, 1983.
6. Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergmon Press: Oxford, 1994.
7. Mioc, U. B; Todorovic, M. R.; Davidovic, M.; Colombari, Ph.; Holclajtner-Antunovic, I.; *Solid State Ionics* **2005**, 176, 3005.
8. Caliman, E.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2005.
9. Kepert, D.L.; *Isopolytungstates*. In: Cotton, F. A. Progress in Inorganic Chemistry, v. 4, 1962.
10. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, Volume 2 – Catalysis by Polyoxometalates. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2002.
11. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M.; *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113.
12. Dupont, P.; Lefebvre, F.; *J. Mol. Catal., A* **1996**, 114, 299.
13. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
14. Dias, J. A.; Caliman, E.; Sílvia, C. L.; Dias, M. P.; Souza, A. T. C. P.; *Catal. Today* **2003**, 85, 39.
15. Nikunj, B.; Anjali, P. J.; *J. Mol. Catal., A* **2005**, 238, 223.
16. Devassy, B. M.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B.; *J. Catal.* **2005**, 231, 1.
17. Drago, R. S.; Dias, J. A.; and Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7702.
18. Kengaku, T.; Matsumoto, Y.; Misono, M.; *J. Mol. Catal. A* **1998**, 134, 237.
19. Kozhevnikov, I. V.; *J. Mol. Catal., A* **2007**, 262, 86.
20. Izumi, Y.; Urabe, K. and Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH: Tokyo, 1992.
21. Rafiee, E.; Shahbazi, F.; *J. Mol. Catal., A* **2006**, 250, 57.

22. Bhilae, S. V.; Deorukhkar, A. R.; Darvatkar, N. B.; Rasalkar, M. S.; Salunkhe, M. M.; *J. Mol. Catal., A* **2006**, 270, 123.
23. Damyanova, S.; Gómez, L. M.; Banares, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Chem. Mater.* **2001**, 12, 501.
24. Dias, J. A.; Rangel, M. C.; Dias, S. C. L.; Caliman, E.; *Appl. Catal., A* **2007**, 328, 189.
25. Kozhenikov, I. V.; *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 811.
26. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. S. M.; Dias, A. J.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B.; *Catal. Lett.* **2007**, 119, 101.
27. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K.; *J. Catal.* **1983**, 84, 402.
28. C. Rocchiccioli-Deltcheff.; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibouet, J. M.; *J. Catal.* **1990**, 126, 591.
29. Izumi, Y.; Urabe, K.; *Chem. Lett.* **1981**, 663.
30. Baba, T.; Ono, Y.; *Appl. Catal.* **1996**, 144, 59.
31. Damyanova, S.; Fierro, J. L. G.; Fierro. *Appl. Catal.* **1996**, 144, 59.
32. Edwards, J. C.; Thiel, C. Y.; Benac, B.; Knifton, J. F.; *Catal. Lett.* **1998**, 51, 77.
33. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.* **1999**, 183, 83.
34. Tanabe, K.; Yamaguchi, T.; *Catal. Today* **1994**, 20, 185.
35. Chuah, G. K.; *Catal. Today* **1999**, 49, 131.
36. Lee, J. D.; *Química Inorgânica: não tão Concisa, tradução da 5ª edição inglesa*, Editora Edgard Blucher Ltda.: São Paulo, 1999.
37. Kuranaga, C.; Ribeiro, F. S. A.; Figueira, M.; *Cerâmica.* **2005**, 51, 163.
38. Macedo, J. L.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, **2007**.
39. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
40. Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P.; *Talanta* **2004**, 63, 1021.
41. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.
42. Ziejewski, M.; Kaufman, K. R.; Schwab, A. W.; Pryde, E. H.; *J. Am Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1620.
43. Ghesti, F. G.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brazil, 2006.
44. Braga, V. S.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.

45. Ghesti, F. G.; Macedo, J. L.; Braga, V. S.; De Souza, A. T. C. P.; Parente, V. C. I.; Figueiredo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 248.
46. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Energy & Fuels* **2007**, 21, 2475.
47. Schuchardt, u.; Serchelt, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
48. Fox, J. M.; Olga Dmitrenko, O.; Liao, L.; Bach, R. D.; *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7317.
49. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica, Vol. 2, 7ª edição*, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2002.
50. Sepúlveda, J. H.; Yori J. C. C.; Vera C. R.; *Appl. Catal., A* **2005**, 288, 18.
51. Schwegler, M. A.; Van Bekkum, H.; De Munck, N. A.; *Appl. Catal.* **1991**, 74, 191.
52. Peters, T. A.; Benes N. E.; Holmen A.; Keurenties J. T. F.; *Appl. Catal., A* **2006**, 297, 182.
53. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R.; *Spectrochim. Acta., A* **1976**, 32, 587.
54. Miciukiewicz, J.; Knözinger, T. M.; *Appl. Catal., A* **1995**, 122, 151.
55. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Artmed Editora S. A.: São Paulo, 2002.
56. Ryczkowski, J.; *Catal. Today* **2001**, 68, 263.
57. Won La, K.; Jung, J. C.; Kim, H.; Baeck, S. H.; Song, I. K.; *J. Mol. Catal., A* **2007**, 269, 41.
58. Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 615.
59. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
60. Parrillo, D. J.; Adamo, A. T.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *Appl. Catal., A* 1990, 67, 107.
61. Macedo, J. L.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brazil, 2003.
62. Highfield, J. G.; Moffat, J. B.; *J. Catal.* **1984**, 89, 185.
63. Vimont, A.; Travert, A.; Binet, C.; Pichon, C.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Lavalley, J. C.; *J. Catal.* **2006**, 241, 221.

64. Kozhevnikov, I. V.; Kloetstra, K. R.; Sinnema, A.; Zandbergen, H. W.; van Bekkum, H.; *J. Mol. Catal., A* **1996**, 114, 287.
65. Foresti, M. L.; Ferreira, M. L.; *Catal. Today* **2005**, 107-108, 23.
66. Uchida, S.; Inumaru, K.; Misono, M.; *J. Phys. Chem., B* **2000**, 104, 8108.
67. Caliman, E.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Prado, A.G.S.; *Catal. Today* **2005**, 107-108, 816.
68. Ono, Y.; in: Thomas J.C, Zamarev (Eds.), *Perspectives in Catalysis*, Blackwell: London, 1992.
69. Shikata, S.; Nakata, S.; Okuhara, T. And Misono, M. *J. Catal.* **1997**, 166, 263.
70. Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, inc.: London, 1962.
71. Katsoulis, D. E. A.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
72. López-Salinas, E.; Hernández-Cortéz, J. G.; Schifter, I.; Yorres-Garcia, E.; Navarrete, J.; Gutiérrez-Carrillo, A.; López, T.; Lottici, P. P.; Bersani, D.; *Appl. Catal., A* **2000**, 193, 215.
73. Atkins, P.W.; *Físico-química, Vol. 3, 7ª edição*, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2003.