



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

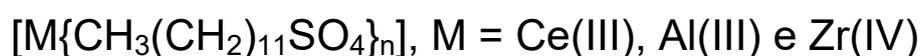
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES DO TIPO  
 $[M\{CH_3(CH_2)_{11}SO_4\}_n]$ , M = Ce(III), Al(III) e Zr(IV)

ANDRÉ GOMES PULLEN PARENTE

ORIENTADOR: PROF. Dr. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília, DF  
2016

## Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores do Tipo



ANDRÉ GOMES PULLEN PARENTE

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

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília  
2016

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **André Gomes Pullen Parente**, matrícula nº **14/0192301**, intitulada **“Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores do Tipo  $[M\{CH_3(CH_2)_{11}SO_4\}_n]$ ,  $M = Ce(III)$ ,  $Al(III)$  e  $Zr(IV)$ ”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 27 de julho de 2016.

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Grace Ferreira Ghesti  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Patrícia Regina Sobral Braga  
Membro Titular (FGA / UnB)

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

Em 27 de julho de 2016.

## Sumário

Sumário.....	iv
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	vi
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Esquemas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
1. Introdução.....	2
1.1. Desenvolvimento de Novos Catalisadores.....	4
1.2. Catalisadores Ácidos de Lewis.....	5
1.3. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados.....	6
1.4. Reação de Esterificação.....	10
1.4.1. Reação de Esterificação do Ácido Acético com Álcool Benzílico.....	11
1.5. Objetivos.....	14
2. Experimental.....	16
2.1. Materiais (ordem alfabética).....	16
2.2. Síntese dos Catalisadores.....	16
2.2.1. <i>Tetrakis</i> (dodecilsulfato)zircônio(IV) ou [Zr(DS) <sub>4</sub> ].....	16
2.2.2. <i>Tris</i> (dodecilsulfato)Cério(III) ou [Ce(DS) <sub>3</sub> ].....	17
2.2.3. <i>Tris</i> (dodecilsulfato)alumínio(III) ou [Al(DS) <sub>3</sub> ].....	18
2.3. Técnicas de Caracterização.....	18
2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)...	18

2.3.2. Difração de Raios X (DRX) .....	19
2.3.3. Análise Elementar de CHN .....	19
2.3.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA e gravimétrica) .....	19
2.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	20
2.4. Reação de Esterificação .....	20
3. Resultados & Discussão .....	23
3.1. Caracterização Estrutural .....	23
3.1.1. Análise Elementar (CHN e TG/DTG) .....	23
3.1.2. Análise Espectroscópica (IVTF e RMN) .....	24
3.1.3. Análise Estrutural (DRX) .....	29
3.1.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA) .....	32
3.2. Atividade Catalítica .....	38
3.2.1. Variação da Razão Molar .....	40
3.2.2. Variação da Temperatura .....	43
3.2.3. Variação da Quantidade de Catalisador .....	44
3.2.4. Curva Cinética .....	46
4. Conclusões .....	51
5. Referências .....	53

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)

BzOH – Álcool Benzílico

CP – Caprolactam

DBSA – Ácido *para*-Dodecilbenzeno Sulfônico

DMSO-d6 – Dimetilsulfóxido Deuterado

DS – Dodecilsulfato

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

DRX – Difração de Raios X

IVTF – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HPMo –  $H_3PMo_{12}O_{40}$

HPW –  $H_3PW_{12}O_{40}$

HSiW –  $H_4SiW_{12}O_{40}$

L-DOPA – L-dihidroxifenilamina

ALSC – Ácido de Lewis/Surfactante Combinado

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MPSA – 3-Mercaptopropano-1-sulfônico

NMP – N-metil-2-pirrolidono

OTf – Trifluorometanosulfonato ou Triflato

PPh<sub>3</sub> – Trifenilfosfina

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SDS – Dodecilsulfato de Sódio

TFA – Trifluoroacetato

TG – Termogravimetria

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Importantes processos industriais desenvolvidos através da catálise.....	3
<b>Tabela 2.</b> Identificação e condições de síntese das amostras preparadas. ....	17
<b>Tabela 3.</b> Análise elementar por gravimetria das amostras preparadas. ....	23
<b>Tabela 4.</b> Análise elementar por CHN e TG/DTG das amostras $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ , $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ . ....	24
<b>Tabela 5.</b> Identificação dos sinais presentes no espectro de RMN da amostra $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ . ....	26
<b>Tabela 6.</b> Identificação das bandas presentes nos espectros de IVTF das amostras $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ , $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ . ....	29
<b>Tabela 7.</b> Valores de perda de massa experimentais e teóricos com base nas curvas termogravimétricas dos materiais. ....	37
<b>Tabela 8.</b> Conversão (C) em acetato de benzila dos materiais $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ , $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ e de outros catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. ....	39
<b>Tabela 9.</b> Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido acético:álcool benzílico). ....	41
<b>Tabela 10.</b> Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ nas temperaturas 40, 60 e 80 °C. ....	43
<b>Tabela 11.</b> Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ nas quantidades de 5, 10 e 20% (m/m) de catalisador em relação à massa ácido acético. ....	45

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Exemplos de coordenação de catalisadores ácidos de Lewis em diversos grupos doadores de elétrons. ....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa. ....	6
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de formação de um derivado do cromeno utilizando um catalisador ALSC em meio aquoso. ....	8
<b>Figura 4.</b> Geometria do cluster tetrâmero $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ . ....	9
<b>Figura 5.</b> Mecanismo da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. ....	12
<b>Figura 6.</b> Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores. ....	18
<b>Figura 7.</b> Procedimento da esterificação do ácido acético com álcool benzílico. ....	21
<b>Figura 8.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da amostra $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , sendo os sinais em $\delta = 3,37; 2,50$ e $0,00\text{ppm}$ referentes à água, DMSO e TMS, respectivamente. ....	25
<b>Figura 9.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da amostra $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ , sendo os sinais em $\delta = 3,37$ e $2,54$ ppm referentes à água e DMSO, respectivamente. ....	25
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da amostra $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , sendo os sinais em $\delta = 3,37$ e $2,65$ referentes à água e DMSO, respectivamente. ....	26
<b>Figura 11.</b> Espectro de IVTF da amostra $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ . ....	27
Figura 12. Espectro de IVTF da amostra $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ . ....	28
Figura 13. Espectro de IVTF da amostra $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	28
<b>Figura 14.</b> Padrão de DRX do $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ . ....	30
<b>Figura 15.</b> Padrão de DRX do $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ . ....	30
<b>Figura 16.</b> Padrão de DRX do $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	31
<b>Figura 17.</b> Curvas TG/DTG da amostra $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ . ....	33
<b>Figura 18.</b> Curvas DTA/DTG da amostra $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , os sinais identificados com (*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos. ....	33
<b>Figura 19.</b> Curvas TG/DTG da amostra $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ . ....	34
<b>Figura 20.</b> Curvas DTA/DTG da amostra $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ , os sinais identificados com (*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos. ....	34
<b>Figura 21.</b> Curvas TG/DTG da amostra $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	35
<b>Figura 22.</b> Curvas DTA/DTG da amostra $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , os sinais identificados com (*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos. ....	35
<b>Figura 23.</b> Gráfico de conversão vs. tempo para os materiais de $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Al}^{3+}$ . ....	38
<b>Figura 24.</b> Gráfico de conversão vs. razão ácido/álcool para os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	42
<b>Figura 25.</b> Gráfico de conversão vs. tempo para as razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool) para os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	42
<b>Figura 26.</b> Gráfico de conversão vs. tempo para o catalisador $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C. ....	44

<b>Figura 27.</b> Gráfico de conversão vs. tempo para o catalisador $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.....	44
<b>Figura 28.</b> Gráfico de conversão vs. tempo para os materiais $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ contendo 5, 10 e 20% de catalisador. ....	45
<b>Figura 29.</b> Curva cinética da reação do catalisador $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ .....	47
<b>Figura 30.</b> Curva cinética da reação do catalisador $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ . ....	47

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Reação de esterificação de um ácido carboxílico com uma molécula de álcool (relação estequiométrica), produzindo um éster e uma molécula de água. <sup>32</sup>	10
<b>Esquema 2.</b> Processo de decomposição do $[Zr_{4,0}(OH)_{12,0}(DS)_{4,0}] \cdot 6,7H_2O$ com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente. ....	36
<b>Esquema 3.</b> Processo de decomposição do $[Ce(DS)_{3,0}] \cdot 1,9H_2O$ com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente. ....	37
<b>Esquema 4.</b> Processo de decomposição do $[Al(DS)_{3,0}] \cdot 6,5H_2O$ com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente. ....	37
<b>Esquema 5.</b> Mecanismo proposto da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico utilizando catalisadores ALSCs. ....	49

## Resumo

O desenvolvimento de novos catalisadores com maior atividade e seletividade tem sido o foco principal da indústria química, bem como do meio acadêmico, para atender as demandas ambientais e fatores econômicos. Neste trabalho, catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados (ALSCs) contendo cadeias doze carbonos e cátions metálicos de Zr(IV), Ce(III) e Al(III) foram utilizados na síntese do acetato de benzila a partir da esterificação do ácido acético com álcool benzílico. O uso de catalisadores heterogêneos em substituição aos ácidos convencionais é uma alternativa sustentável, pois não geram resíduos, podem ser reutilizados e obter melhores rendimentos e seletividade. A análise elementar dos materiais preparados forneceram as seguintes fórmulas para os catalisadores,  $[Zr_{4,0}(OH)_{12,0}(DS)_{4,0}] \cdot 6,7H_2O$ ,  $[Ce(DS)_{3,0}] \cdot 1,9H_2O$  e  $[Al(DS)_{3,0}] \cdot 6,5H_2O$ . As análises de IVTF e RMN confirmaram a composição encontrada através das bandas relativas aos modos de vibração do surfactante e dos sinais referentes aos átomos de hidrogênio presentes nas amostras, respectivamente. Em adição, os valores obtidos experimentalmente e os calculados a partir das fórmulas dos materiais para os processos de decomposição térmica comprovaram os dados de análise elementar. As análises de DRX mostraram que os catalisadores possuem uma estrutura lamelar bidimensional do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda. Para encontrar as melhores condições reacionais estudou-se a razão molar dos reagentes nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool), a temperatura em 40, 60 e 80 °C, a quantidade de catalisador em 5, 10 e 20% m/m e o tempo. Os melhores resultados foram obtidos com razão molar 2:1, temperatura de 60 °C e 5% de catalisador após 2 h de reação. Os catalisadores de cério(III) e alumínio(III) apresentaram os melhores resultados, obtendo 91,8 e 94,8%, respectivamente. Embora as diferentes condições reacionais limitem uma comparação efetiva com a literatura, os catalisadores desenvolvidos neste trabalho apresentaram valores superiores utilizando condições de reação mais brandas. O estudo cinético desses materiais na reação de esterificação revelou as constantes de velocidade ( $k$ ) através do coeficiente angular obtido da linearização das curvas de conversão *versus* tempo. Os valores encontrados para os catalisadores de cério(III) e alumínio(III) foram 0,0124 e 0,0215 min<sup>-1</sup>, respectivamente. A caracterização e aplicação desses materiais fornecem uma nova rota sintética para a produção de ésteres e contribuem para aumentar o conhecimento de catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados.

## Abstract

The development of new catalysts with bigger activity and selectivity has been the main focus of the chemical industry, as well as the academy, to evaluate environmental and economic concerns. In this work, Lewis acid-surfactant combined catalysts (LASCs) with twelve carbons and different metallic cations ( $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  and  $Al^{3+}$ ) were used in the synthesis of benzyl acetate from the esterification of acetic acid and benzyl alcohol. The use of heterogeneous catalysts for the substitution of conventional acids is a sustainable alternative because does not generate waste, can be reused and obtain better yields and selectivity. Elemental analysis of the synthesized materials showed the following formulas for the catalysts,  $[Zr_{4.0}(OH)_{12.0}(DS)_{4.0}] \cdot 6.7H_2O$ ,  $[Ce(DS)_{3.0}] \cdot 1.9H_2O$  and  $[Al(DS)_{3.0}] \cdot 6.5H_2O$ . IVTF and NMR analyses confirmed the composition found through the relative bands of vibration modes from the surfactant and the signals associated with hydrogen atoms present in the samples, respectively. In addition, the values obtained experimentally and calculated from the material formulas for the thermal decomposition processes corroborated elemental analysis data. XRD analysis showed that the catalysts have a bidimensional lamellar structure type head to head/tail to tail. In order to find the best reaction conditions, the reactant molar ratio (1:1, 1:2 and 2:1, acid:alcohol), temperature (40, 60 and 80 °C), amount of catalyst (5, 10 and 20 wt.% in relation to acetic acid) and time were studied. The best results were obtained with 2:1 molar ratio, temperature of 60 °C and 5 wt.% catalyst after 2 h of reaction. Cerium(III) and aluminum(III) catalysts showed the best results, obtaining 91.8 and 94.8%, respectively. Although the different reaction conditions limited an effective comparison with modern literature, the catalysts developed in this work showed superior results using moderate reaction conditions. The kinetic study of these materials in the esterification reaction exhibited rate constants ( $k$ ) of slope coefficients from the linearization of conversion *versus* time curves. The values found for cerium(III) and aluminum(III) catalysts were 0.0124 and 0.0215  $min^{-1}$ , respectively. The characterization and application of these materials showed a new synthetic route for the production of esters and contributed to enhanced the knowledge of LASC catalysts.

# INTRODUÇÃO

## 1. Introdução

Historicamente, o estudo da catálise começou com Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848) em 1836,<sup>1</sup> embora os primeiros relatos sobre os efeitos da catálise tenham sido reportados antes, com os trabalhos de Elizabeth Fulhame (1780 - 1810), Nicolas Clément (1779 - 1841) e Charles Bernard Desormes (1777 - 1862).<sup>2</sup> A evolução dos conceitos da catálise dentro da química ocorreu entre 1890 e 1920 com os experimentos sistemáticos de Wilhelm Ostwald (1853 - 1932), Fritz Haber (1868 - 1934), Carl Bosch (1874 - 1940), Alwin Mittasch (1869 - 1953) e Irving Langmuir (1881 - 1957).<sup>3</sup> Na década de 1950, o avanço de técnicas como difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho (IVTF) permitiram o estudo de superfície e composição de catalisadores, aumentando dramaticamente a capacidade de estudo dos efeitos destes materiais em reações químicas.<sup>4</sup> Desde então, o entendimento da catálise permitiu o desenvolvimento de importantes processos industriais, como a hidrogenação de alquenos através do catalisador de Wilkinson em 1955,<sup>5,6</sup> a síntese de polímeros através do catalisador Ziegler-Natta em 1956,<sup>3</sup> entre outros.<sup>7-13</sup> A Tabela 1 mostra os principais avanços obtidos com o uso de catalisadores nas décadas de 1960 e 1970.

Atualmente, os catalisadores estão envolvidos em cerca de 85 a 90% da produção nas indústrias químicas.<sup>7</sup> Sua presença é indispensável em ações como, produção de combustíveis e biocombustíveis, produção de produtos químicos refinados, e controle da emissão de gases de efeito estufa que contribuem para a poluição.<sup>7</sup>

**Tabela 1.** Importantes processos industriais desenvolvidos através da catálise.<sup>8-13</sup>

Década	Processos	Catalisadores
1960	oxidação de propeno a acroleína	Óxidos de Mo ou Bi
	hidroisomerização de xilenos	Pt
	reforma catalítica	Pt ou Re em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	craqueamento catalítico	zeólitas
	oxidação de eteno a acetato de vinila	Pd/Cu
	hidrocraqueamento	Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1970	ácido acético a partir do metanol	Rh
	isomerização de xilenos	zeólitas
	controle de emissão de gases automotivos	Pt/Rh
	síntese do L-DOPA	Rh
	hidroisomerização	Pt/zeólitas
	redução de NO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>

Os catalisadores podem ser comumente classificados como homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos.<sup>14</sup> Catalisadores homogêneos formam uma única fase com os reagentes da reação, sendo um exemplo comum o cloro na atmosfera, que catalisa o processo de decomposição do ozônio em gás oxigênio na camada de ozônio.<sup>15</sup> Catalisadores heterogêneos formam mais de uma fase com os reagentes, tendo dessa forma como primeira etapa do processo catalítico a adsorção dos reagentes na superfície ou sítio ativo do catalisador. Um exemplo clássico foi reportado por Berzelius em seus estudos sobre a catálise, onde a Pt metálica foi utilizada como catalisador na conversão de etanol em ácido acético.<sup>1,15</sup> Além disso, uma das grandes vantagens da catálise heterogênea é a separação e recuperação do catalisador do meio reacional, reduzindo assim o número de operações unitárias e tornando o processo mais econômico e ecológico.<sup>14</sup> Outro aspecto vantajoso do catalisador heterogêneo é sua maior seletividade, pois catalisadores homogêneos

interagem com qualquer espécie em solução. Já a atuação de um catalisador heterogêneo dependerá da interação da substância com a superfície, sítio ativo ou porosidade do catalisador, limitando sua ação para as espécies desejadas.<sup>15</sup>

Diversas pesquisas são realizadas tanto no meio acadêmico como no meio industrial para substituir os catalisadores homogêneos por heterogêneos e desenvolver novas tecnologias, tornando a catálise essencial para diversas áreas do conhecimento.<sup>8-13</sup>

## **1.1. Desenvolvimento de Novos Catalisadores**

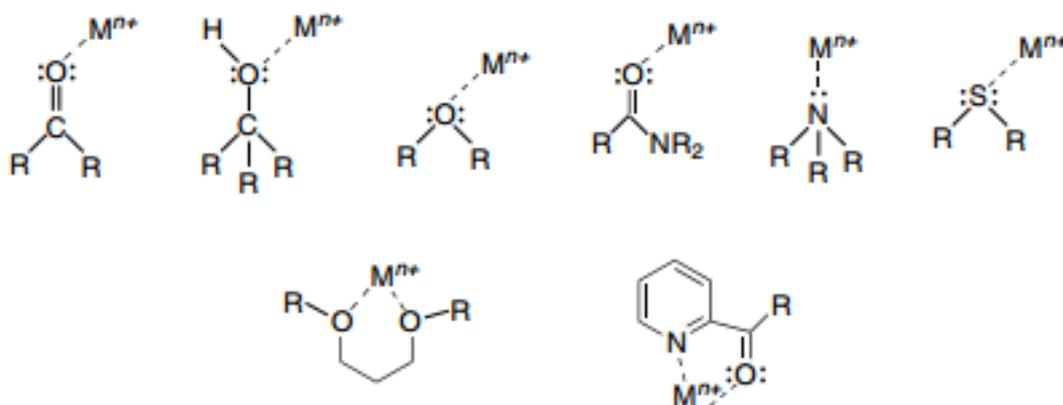
Muitas reações no meio industrial podem ser realizadas apenas com o controle de temperatura e pressão, mas sem os catalisadores elas se tornariam economicamente inviáveis. O desenvolvimento de novos catalisadores com maior atividade e seletividade, além de mais baratos, tem sido o foco principal da indústria química e petroquímica para atender as demandas ambientais de agências reguladoras e para a obtenção de maiores lucros.<sup>15</sup>

Uma das vertentes mais estudadas atualmente na área de catálise é a química verde, estudo que se preocupa com o meio ambiente e com a proposição de novas rotas reacionais para que haja menos subprodutos poluentes ou tóxicos e que promova maior sustentabilidade.<sup>4</sup> O desenvolvimento de novos materiais apresenta um papel fundamental na otimização de processos convencionais. Por exemplo, a epoxidação do etileno possuía uma rota industrial que produzia cloreto de sódio na proporção 1:1 com o produto da reação, sendo que o sal era descartado nos rios e provocava diversos problemas ambientais.<sup>16</sup> Atualmente, esse processo é catalisado por Ag metálica e tem como subproduto uma pequena quantidade de CO<sub>2</sub>,

cerca de 10% do produto final.<sup>4,15</sup> Outro exemplo pode ser encontrado no refino do petróleo, onde a utilização de zeólitas do tipo Y e ZSM-5 no craqueamento catalítico do petróleo aumentou consideravelmente o rendimento e seletividade do processo quando comparado ao processo de craqueamento térmico, que utilizava condições elevadas de temperatura e pressão e produzia subprodutos nocivos ao ambiente.<sup>17</sup>

## 1.2. Catalisadores Ácidos de Lewis

Ácidos foram definidos por Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946) como espécies receptoras de elétrons.<sup>18</sup> Esta definição engloba a atuação dessas espécies em praticamente todos os processos ácido-base.<sup>19</sup> A literatura mostra a aplicação de diversos materiais como catalisadores ácidos de Lewis, desde moléculas neutras, como o  $\text{BF}_3$ ,<sup>20</sup> até sais inorgânicos simples, como  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{NaClO}$ ,<sup>21</sup> e compostos de coordenação, como o  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (catalisador de Wilkinson).<sup>5,6</sup> O mecanismo de atuação desses catalisadores ocorre através da coordenação de grupos doadores de elétrons das moléculas reagentes aos sítios de Lewis do catalisador, aumentando assim sua polarização e tornando-o mais reativo, vide Figura 1.<sup>22,23</sup>

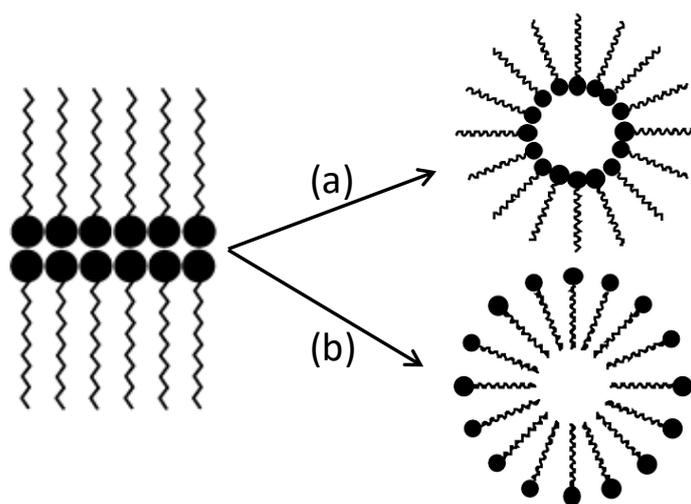


**Figura 1.** Exemplos de coordenação de catalisadores ácidos de Lewis em diversos grupos doadores de elétrons.<sup>23</sup>

Os processos convencionais catalisados por ácidos de Lewis necessitam que ao final da reação ocorra o rompimento do aduto ácido-base formado entre o catalisador e o(s) produto(s).<sup>19</sup> Esta etapa é acompanhada da decomposição parcial ou total do catalisador, tornando impossível o seu reuso na reação.<sup>19</sup> Desse modo, o desenvolvimento de novos catalisadores ácidos de Lewis que apresentem vantagens econômicas e ambientais vêm sendo o foco principal de diversos grupos de pesquisa.<sup>19,24-31</sup>

### 1.3. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados

Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados são compostos formados através da interação entre cátions metálicos e moléculas surfactantes, sendo comumente abreviados como catalisadores ALSCs. Esse tipo de catalisador possui um arranjo lamelar em estado sólido e pode apresentar um comportamento micelar quando em solução,<sup>24</sup> vide Figura 2. Estes materiais têm sido reportados como catalisadores ácidos de Lewis eficientes em diversas reações orgânicas.<sup>24-31</sup>



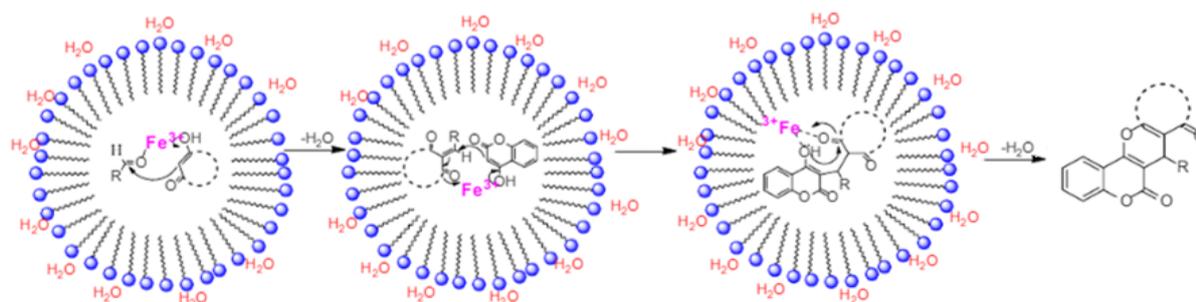
**Figura 2.** Estrutura de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa. Modificado da referência [32].

Ghesti e colaboradores<sup>24</sup> e Mattos e colaboradores<sup>31</sup> reportaram a síntese e caracterização de catalisadores derivados de cátions terras-raras com o surfactante dodecilsulfato (DS) para formar os materiais  $[M(OSO_3C_{12}H_{25})_3]$ , onde M = La(III), Ce(III), Sm(III) e Gd(III). Estes catalisadores apresentaram alta atividade catalítica nas reações de transesterificação de triacilglicerídeos e esterificação de ácidos graxos para a formação de biodiesel. Dentre eles, o tris(dodecilsulfato)cério(III) foi o catalisador mais ativos na reação de transesterificação, alcançando conversões maiores que 90%.

Kobayashi e colaboradores<sup>28,29</sup> também reportaram a aplicação de catalisadores derivados de terras-raras, mas o surfactante utilizado foi o trifluorometanossulfonato ou triflato (OTf). Os catalisadores de Sc(III) e Yb(III) apresentaram bons resultados em reações de condensação aldólica em meio aquoso e em solventes orgânicos. O mecanismo de reação proposto por Kobayashi e colaboradores<sup>28,29</sup> sugere que catalisadores ALSCs agem como ácidos de Lewis na ativação das moléculas reagentes e também como surfactantes, de forma que os reagentes agrupados das micelas formam coloides estáveis em solução. De fato, Gang e colaboradores<sup>33</sup> observaram a formação de micelas reversas em um sistema contendo ácido oleico, 1-octanol e o ácido para-dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados também tem sido utilizados em meio aquoso para formação das micelas tradicionais, por exemplo, Pradhan e colaboradores<sup>34</sup> reportaram a síntese de um derivado de cromeno através do catalisador *tris*(dodecilsulfato)ferro(III). Nesse caso, o  $[Fe(DS)_3]$  gerou em meio reacional uma emulsão de agregados coloidais que resultou num alto valor de

conversão e permitiu a fácil recuperação do catalisador. A Figura 3 exhibe o mecanismo proposto pelos autores via a formação de micelas em meio aquoso.



**Figura 3.** Mecanismo de formação de um derivado do cromeno utilizando um catalisador ALSA em meio aquoso. Modificado da referência [34].

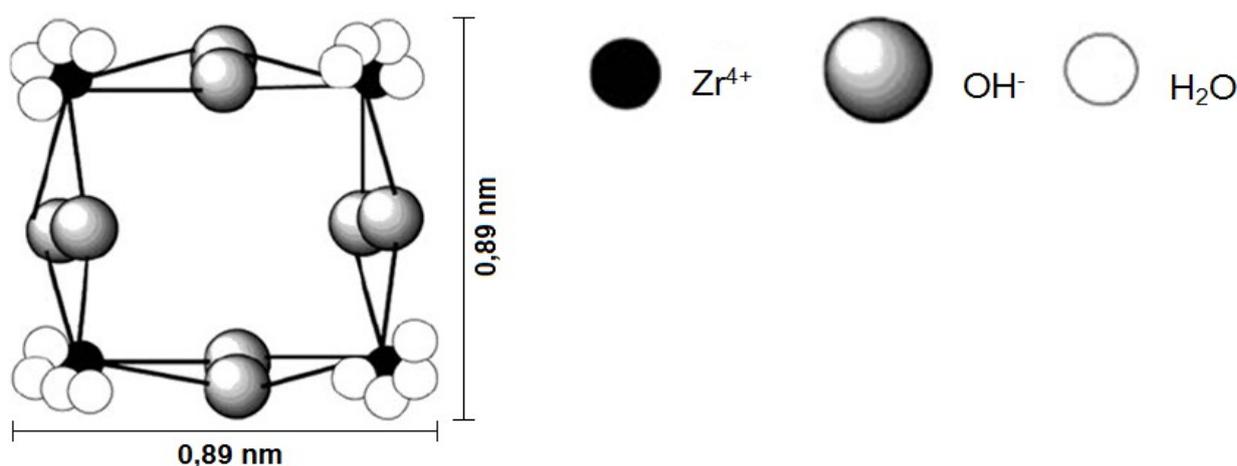
Firouzabadi e colaboradores<sup>35</sup> também mostraram esse comportamento com o catalisador tris(dodecilsulfato)alumínio(III) na reação de aminas aromáticas com epóxidos em meio aquoso. Os autores reportaram valores de 94% de conversão após 3 h de reação, sendo que sem o uso do catalisador a mesma reação só atingiu conversões superiores a 90% após 48 h de reação.

Hasaninejad e colaboradores<sup>36</sup> descreveram a aplicação do catalisador *tetrakis*(dodecilsulfato)zircônio(IV) na síntese de derivados da quinoxalina através da reação de condensação de 1,2-diaminas com 1,2-dicetonas em meio aquoso e à temperatura ambiente. Os autores reportaram valores de conversão de até 93% em intervalos de 15 minutos.

Neste trabalho iremos preparar os catalisadores ALSAs derivados do surfactante dodecilsulfato com os cátions cério(III) e alumínio(III), como reportados por Ghesti e colaboradores<sup>24</sup> e Firouzabadi e colaboradores<sup>35</sup>, respectivamente. Embora a caracterização completa do catalisador [Ce(DS)<sub>3</sub>] já tenha sido reportada

na literatura,<sup>24,31</sup> utilizaremos este material como comparação com os outros catalisadores numa reação de esterificação modelo. Já o catalisador  $[Al(DS)_3]$  teve apenas sua síntese reportada,<sup>35</sup> sendo sua caracterização ainda inédita na literatura. Além disso, reportaremos a síntese e caracterização de um novo catalisador derivado de zircônio que não apresenta a fórmula  $[Zr(DS)_4]$  reportada na literatura.<sup>36</sup>

Como o cátion zircônio(IV) em solução aquosa só é observado em sua forma isolada em valores de pH próximos a zero,<sup>37</sup> em soluções aquosas ácidas ( $7 \geq \text{pH} > 0$ ), o zircônio(IV) hidrolisa, formando complexos com grupos hidroxilas e moléculas de água que apresentam a fórmula geral  $[Zr_a(OH)_b(H_2O)_c]$ , onde a, b e c possuem valores que variam de acordo com o pH.<sup>37</sup> Dentre as diversas espécies formadas em solução aquosa, a mais estável é o *cluster* tetrâmero  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  (Figura 4). A interação desta espécie com o surfactante dodecilsulfato resultará em um catalisador ainda inédito na literatura.



**Figura 4.** Geometria do cluster tetrâmero  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ . Modificado da referência [37].

## 1.4. Reação de Esterificação

As reações de esterificação são comumente realizadas por um ácido carboxílico e um álcool gerando éster e água, vide Esquema 1.<sup>38</sup> A produção de ésteres é de grande interesse para a indústria devido à sua aplicação como solventes, plastificantes, surfactantes, polímeros e essências sintéticas, além de também estarem presentes na indústria farmacêutica e agroquímica.<sup>38</sup>

Há três parâmetros a serem analisados para realizar uma reação de esterificação com bons resultados:<sup>39</sup>

- (I) como a esterificação é uma reação de equilíbrio, deve-se colocar um dos reagentes em excesso, pois se as proporções de álcool e ácido forem iguais a reação entra em equilíbrio com o consumo de 2/3 dos reagentes;
- (II) deve-se usar um catalisador ácido, sendo muito comum a utilização de ácidos inorgânicos como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estes ácidos usualmente apresentam problemas de corrosão de equipamentos, insalubridade para os trabalhadores e poluição do meio ambiente ao serem descartados;
- (III) deve-se considerar a reatividade do álcool, pois quanto menos substituído o carbono ligado a hidroxila ou quanto menor a cadeia da molécula do álcool, maior será o rendimento.



**Esquema 1.** Reação de esterificação de um ácido carboxílico com uma molécula de álcool (relação estequiométrica), produzindo um éster e uma molécula de água.<sup>32</sup>

Na literatura encontram-se diversos casos de aplicação de catalisadores homogêneos e heterogêneos em reações de esterificação.<sup>24,38,40-44</sup> Por exemplo,

Marchetti e colaboradores<sup>40</sup> utilizaram diferentes catalisadores (resinas, zeólitas e enzimas) na reação de esterificação do ácido oleico com etanol, 1-propanol, 2-propanol e butanol. Dentre os catalisadores testados, a enzima *Lipozyme CALB* apresentou os melhores resultados, alcançando uma conversão de 98% após três dias de reação. Outro exemplo é a reação de esterificação do anidridoftálico com o 2-etilhexanol usando diversos catalisadores (zeólitas naturais e sintéticas, heteropoliácidos e zircônia sulfatada).<sup>41</sup> As reações foram realizadas sem o uso de solventes e a zircônia sulfatada mostrou uma maior eficiência catalítica na reação estudada quando comparada aos outros catalisadores testados.

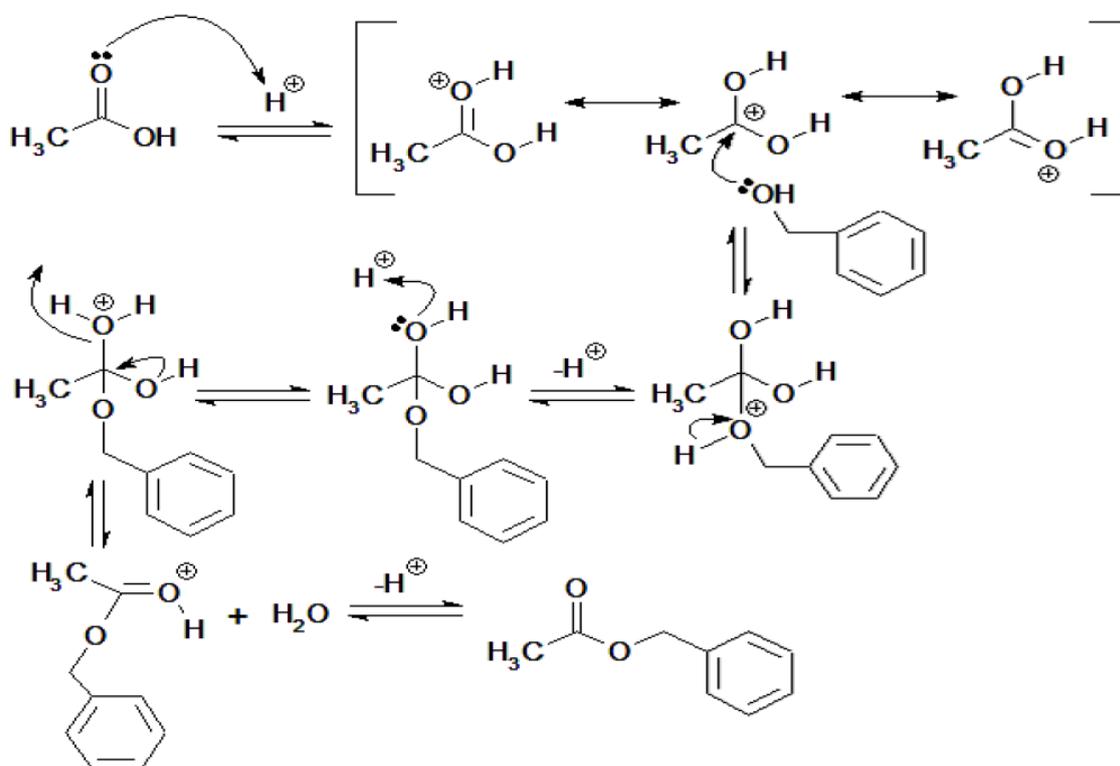
#### **1.4.1. Reação de Esterificação do Ácido Acético com Álcool Benzílico**

A reação de esterificação possui vários produtos de interesse industrial. Dentre eles está o acetato de benzila, substância usada em perfumaria e cosméticos para gerar um odor semelhante à pêra e à maçã.<sup>38</sup> Além disso, a esterificação do ácido acético com álcool benzílico tem sido utilizada como reação modelo para testes catalíticos de sólidos ácidos por diversos grupos de pesquisa.<sup>45-49</sup> A Figura 5 exibe o mecanismo da reação de esterificação via um catalisador ácido de Brønsted.

As etapas desse mecanismo podem ser descritas da seguinte forma:<sup>50-54</sup>

- (I) inicialmente ocorre um ataque nucleofílico do grupo acila do ácido acético a um sítio ácido de Brønsted do catalisador, resultando numa espécie protonada;
- (II) em seguida, a ressonância da dupla ligação resulta na formação de um carbocátion;

- (III) o carbocátion formado sofre um ataque nucleofílico do álcool benzílico para formar um intermediário tetraédrico;
- (IV) após a abstração de um próton por um dos grupos hidroxila, ocorre a liberação de uma molécula de água;
- (V) a regeneração do catalisador ocorre na última etapa, juntamente com a formação do éster.



**Figura 5.** Mecanismo da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.<sup>50</sup>

Diversos trabalhos na literatura reportam o estudo de catalisadores heterogêneos na reação de esterificação do álcool benzílico com o ácido acético.<sup>45-52</sup> Sawant e colaboradores<sup>46</sup> estudaram o heteropoliácido  $H_4SiW_{12}O_{40}$  ou HSiW suportado em diversas quantidades na peneira molecular SBA-15 contendo 22,4%

de  $ZrO_2$  ( $ZrO_2/SBA-15$ ). O catalisador contendo 15% em massa de HSiW no suporte  $ZrO_2/SBA-15$  apresentou maior acidez e foi o mais efetivo na produção do acetato de benzila (59% de conversão em 2 h de reação).

Zhou e colaboradores<sup>51</sup> utilizaram líquidos iônicos preparados com N-metil-2-pirrolidono (NMP) e caprolactam (CP). Os catalisadores são formados como  $[NMP][X]$  e  $[CP][X]$ , sendo  $X = BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$  e trifluoroacetato (TFA). Esses líquidos iônicos foram imiscíveis na reação de esterificação, atuando como catalisadores heterogêneos. Os resultados obtidos apresentaram valores de conversões altos, entre 92 e 98%, e reciclagem com até 10 ciclos sem perda de conversão.

Gosh e colaboradores<sup>52</sup> sintetizaram nanopartículas baseadas em platina capazes de alojar óxidos metálicos e assim exercer atividade catalítica. Essa estrutura é composta por uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica. A parte hidrofílica foi feita com ácido 3-mercaptopropano-1-sulfônico (MPSA) e para parte hidrofóbica foram utilizados alcoóis com cadeias de 8 a 10 carbonos. Esse catalisador denominado como MPSA-Pt teve conversão máxima de 91,3% a 80 °C e 5 h de reação.

Borges e colaboradores<sup>53</sup> sintetizaram um catalisador heterogêneo a partir de soluções do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW) e de um sal de zircônio(IV), obtendo um material com composição  $[Zr_n(OH)_m]_{(1,041/n)}H_{(3-x)}PW_{12}O_{40} \cdot (10,5-m)H_2O$  ou ZrHPW. A aplicação deste catalisador na esterificação do ácido acético com álcool benzílico resultou numa conversão de 68,6% após 2 h de reação numa temperatura de 60 °C e razão molar 1:1 (ácido:álcool).

Kirumakki e colaboradores<sup>45</sup> aplicaram as zeólitas HBEA, HY e HZSM-5 na reação de esterificação do ácido acético com álcool. A zeólita que obteve a maior conversão foi a HZSM-5 seguida por HY e por fim HBEA. Diversas variações foram realizadas para estudar as melhores condições reacionais, tais como, concentração dos reagentes, concentração do catalisador, temperatura e tempo. Após este estudo, os autores concluíram que a reação de esterificação estudada segue o mecanismo de Eley–Rideal.

## 1.5. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal realizar a síntese, caracterização e aplicação de vários catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados. Os objetivos específicos foram:

- realizar a síntese de diversos ALSCs utilizando dodecilsulfato como surfactante e os cátions metálicos zircônio(IV), cério(III) e alumínio(III). Quando necessário, estudar o melhor rendimento variando o pH da síntese.
- caracterizar os catalisadores obtidos por diversas técnicas analíticas, como: ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), difração de raios X (DRX), análise elementar de CHN, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).
- testar os catalisadores obtidos na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico e estudar os diversos parâmetros da reação, tais como, razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo.

# **EXPERIMENTAL**

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais (ordem alfabética)

- Ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, Vetec, 99,7%;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, Vetec, 37%;
- Álcool benzílico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH ou BzOH, Aldrich, ≥ 99%.
- Ar sintético analítico 5.0, White Martins, ≥ 99,999%;
- Brometo de potássio, KBr, Merck, 99,5%;
- Cloreto de alumínio(III) hexahidratado, AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Aldrich, 99%;
- Cloreto de cério(III) heptahidratado, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, Vetec, 99%;
- Dodecilsulfato de sódio, NaOSO<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub> ou SDS, Aldrich, 98%;
- Etanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH ou EtOH, Vetec, 99,8%;
- Dimetilsulfóxidodeuterado, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO ou DMSO-d<sub>6</sub>, Tedia Brazil, 99,9%;
- Oxicloreto de zircônio octahidratado, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Aldrich, 98%.

### 2.2. Síntese dos Catalisadores

#### 2.2.1. *Tetrakis*(dodecilsulfato)zircônio(IV) ou [Zr(DS)<sub>4</sub>]<sup>†</sup>

Para a síntese do [Zr(DS)<sub>4</sub>] foram preparadas soluções distintas de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (0,54 mol L<sup>-1</sup>) e SDS (0,20 mol L<sup>-1</sup>) em 50 mL de água destilada. As duas soluções foram aquecidas em banho maria a 60 °C por 30 min. A mistura das duas soluções foi realizada sob agitação constante por 30 min em um erlenmeyer de 250 mL previamente posicionado em um banho de gelo. O sólido formado foi filtrado em sistema de vácuo, lavado com água fria e seco em dessecador. A Figura 6 exemplifica o processo de síntese realizado. Além disso, o estudo do efeito da

---

<sup>†</sup> A fórmula [Zr(DS)<sub>4</sub>] era a esperada na síntese desse material, sendo sua fórmula real determinada após análise elementar.

variação da concentração de  $H_3O^+$  na síntese do catalisador foi realizada preparando a solução de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  em diferentes concentrações de ácido clorídrico (0,05 a 0,20 mol  $L^{-1}$ ). A Tabela 2 exibe as condições utilizadas na síntese dos catalisadores, bem como a identificação das amostras que foram utilizada no decorrer deste trabalho.

**Tabela 2.** Identificação e condições de síntese das amostras preparadas.

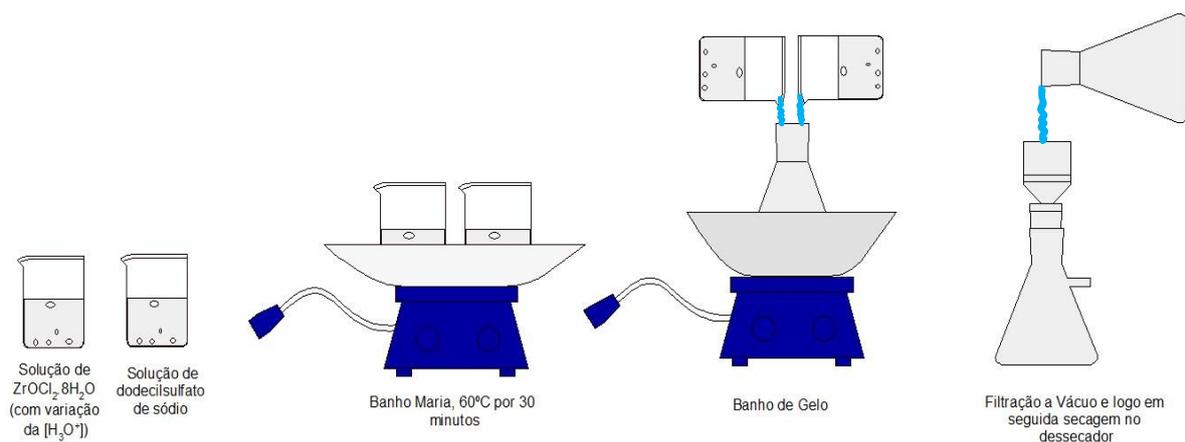
Amostra	Concentração de HCl (mol $L^{-1}$ )
ZrpH7	0,00
Zr0,05M	0,05
Zr0,1M	0,10
Zr0,2M	0,20

### 2.2.2. *Tris*(dodecilsulfato)Cério(III) ou $[Ce(DS)_3]$

A síntese do  $[Ce(DS)_3]$  foi realizada de acordo com Ghesti e colaboradores.<sup>24</sup> Inicialmente, foram preparadas soluções distintas de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  (0,30 mol  $L^{-1}$ ) e SDS (0,20 mol  $L^{-1}$ ) em 50 mL de água destilada. As duas soluções foram aquecidas em banho maria a 60 °C por 30 min. A mistura das duas soluções foi realizada sob agitação constante por 30 min em um erlenmeyer de 250 mL previamente posicionado em um banho de gelo. O sólido formado foi filtrado em sistema de vácuo, lavado com água fria e seco em dessecador. Como mostrado na Figura 6.

### 2.2.3. *Tris*(dodecilsulfato)alumínio(III) ou [Al(DS)<sub>3</sub>]

A síntese do [Al(DS)<sub>3</sub>] foi realizada de acordo com Firouzabadi e colaboradores.<sup>35</sup> Inicialmente, foram preparadas soluções distintas de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,08 mol L<sup>-1</sup>) e SDS (0,13 mol L<sup>-1</sup>) em 25 e 75 mL de água destilada, respectivamente. As duas soluções foram aquecidas em banho maria a 60 °C por 30 min. A mistura das duas soluções foi realizada sob agitação constante por 30 min em um erlenmeyer de 250 mL previamente posicionado em um banho de gelo. O sólido formado foi filtrado em sistema de vácuo, lavado com água fria e seco em dessecador. Como mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores.<sup>55</sup>

## 2.3. Técnicas de Caracterização

### 2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de IVTF foram obtidos a partir de um espectrofotômetro modelo 640-IR da Varian equipado com um detector DTGS. As análises das amostras foram realizadas usando-se pastilhas de KBr, numa resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras. As pastilhas foram feitas com a proporção 1:100 (catalisador:KBr).

Os softwares utilizados para tratamento de dados e geração dos gráficos foram o OPUS (versão 3.1 da Bruker) e o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

### **2.3.2. Difração de Raios X (DRX)**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e os valores de  $2\theta$  foram analisados na região de  $1,5$  a  $50^\circ$ . A equação da Lei de Bragg (Equação 1) foi utilizada para determinar o espaçamento interlamelar ( $d_{hkl}$ ) das amostras, onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios X e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano de interesse.

$$d_{hkl} = (n\lambda/2\text{sen}\theta) \quad (\text{Equação 1})$$

O software utilizado para ler os dados e gerar os gráficos foi o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

### **2.3.3. Análise Elementar de CHN**

As análises de carbono e hidrogênio foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de carbono e hidrogênio usando acetanilida como padrão.

### **2.3.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA e gravimétrica)**

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA. As análises foram conduzidas sob ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente até  $1000^\circ \text{C}$  ( $10^\circ \text{C min}^{-1}$ ).

Alternativamente, as amostras foram analisadas por gravimetria utilizando o seguinte procedimento: (i) inicialmente, as amostras foram pesadas em cadinhos de porcelana; (ii) em seguida, os cadinhos foram adicionados a um forno mufla (EDG, model 3P-S) e aquecidos até 1000 °C (10 °C min<sup>-1</sup>); e (iii) após resfriamento, os cadinhos contendo as amostras calcinadas foram novamente pesadas e a perda de massa registrada.

Os softwares utilizados para ler os dados e gerar os gráficos foram o Universal Analysis (versão 3.1E da TA Instruments) e o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

### **2.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

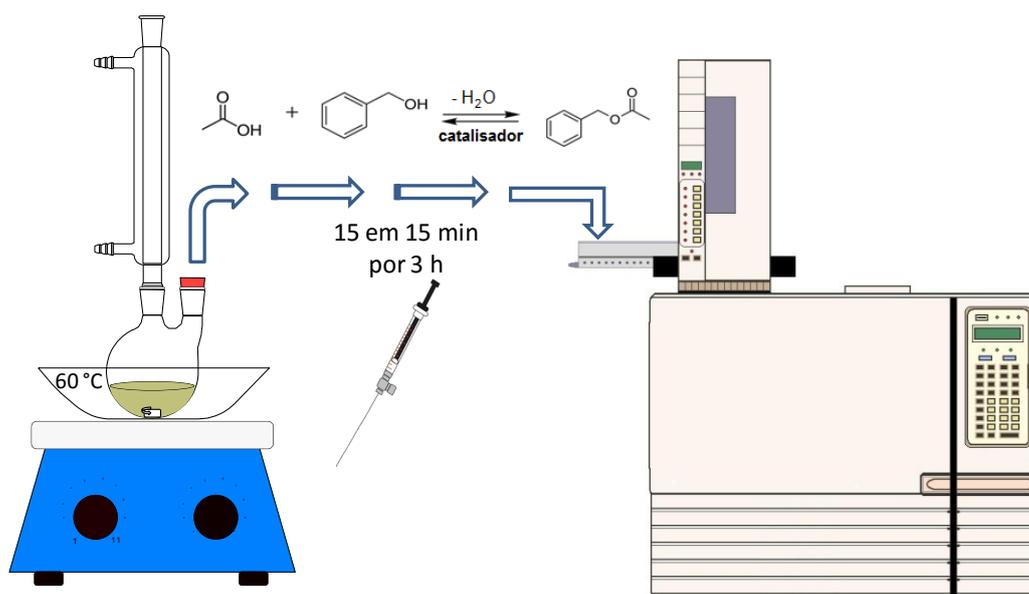
As análises de RMN de <sup>1</sup>H foram realizadas em um equipamento da Bruker de 600 MHz, modelo Advanced III HD. Os espectros foram obtidos com duração de pulso de 3,37 µs, intervalo entre pulsos de 2 s e 32 varreduras. O solvente utilizado foi dimetilsulfóxido deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS).

Os softwares utilizados ler os dados e gerar os gráficos foram o Specman (versão 10.00 da ACD/Labs) o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

## **2.4. Reação de Esterificação**

A reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico foi utilizada como reação modelo para o teste da atividade catalítica. Os seguintes parâmetros foram variados nos diversos testes catalíticos: razão molar 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool); temperatura de 40, 60 e 80 °C; massa de catalisador de 5, 10 e 20% (m/m) em relação à massa utilizada de ácido acético. As reações foram realizadas em um

balão de fundo redondo de duas bocas em condições de refluxo, de acordo com procedimento já reportado por nosso grupo de pesquisa.<sup>50</sup> Durante a reação, uma alíquota foi retirada a cada 15 min durante 3 h para análise em um cromatógrafo gasoso (CG-FID) da Shimadzu, modelo GC-17A. A Figura 7 exemplifica o procedimento utilizado durante a reação de esterificação.



**Figura 7.** Procedimento da esterificação do ácido acético com álcool benzílico.<sup>55</sup>

# **RESULTADOS & DISCUSSÃO**

### 3. Resultados & Discussão

#### 3.1. Caracterização Estrutural

##### 3.1.1. Análise Elementar (CHN e TG/DTG)

Inicialmente, foi realizada uma análise gravimétrica dos materiais preparados conforme descrito na seção experimental dos materiais de zircônio. Assumindo que a massa perdida era apenas água foram feitos cálculos para determinar as possíveis fórmulas moleculares das amostras. A Tabela 3 exibe as fórmulas obtidas para os materiais a partir da variação da concentração de ácido em solução. O objetivo era obter o íon  $Zr^{4+}$  para formação do material desejado,  $[Zr(DS)_4]$ . No entanto, o íon  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  é a espécie mais estável em solução aquosa e a obtenção do cátion  $Zr^{4+}$  depende da concentração de  $[H_3O]^{+37}$ . **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A variação da concentração de ácido não provocou alterações consideráveis nos materiais obtidos, mas reduziu o rendimento do produto, provavelmente devido à formação do ácido  $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H$ . Desse modo, o catalisador preparado em pH neutro, o  $[Zr_4(OH)_{11,7}(DS)_{4,3}]$ , foi estudado nas etapas seguintes do projeto.

**Tabela 3.** Análise elementar por gravimetria das amostras preparadas.

Amostra	ZrO <sub>2</sub> (g)	Fórmula
ZrpH7	0,2697	$[Zr_4(OH)_{11,7}(DS)_{4,3}]$
Zr0,05M	0,2560	$[Zr_4(OH)_{11,3}(DS)_{4,7}]$
Zr0,10M	0,2518	$[Zr_4(OH)_{11,2}(DS)_{4,8}]$
Zr0,2M	0,2295	$[Zr_4(OH)_{10,4}(DS)_{5,6}]$

A análise elementar do material preparado com pH7 por CHN e TG/DTG mostrou um conteúdo de carbono, hidrogênio e metal consistente com a fórmula

$[\text{Zr}_{4,0}(\text{OH})_{12,0}(\text{DS})_{4,0}] \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$  ou  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , sendo a quantidade de oxigênio e enxofre do ligante determinada teoricamente a partir da porcentagem de carbono obtida por CHN (Tabela 4). De forma similar, a análise elementar dos materiais de cério e alumínio foram consistentes com as fórmulas  $[\text{Ce}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ , ou simplesmente  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .

**Tabela 4.** Análise elementar por CHN e TG/DTG das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .

Amostra	M (%) <sup>a,b</sup>	C (%) <sup>b</sup>	H (%) <sup>b</sup>	O (%) <sup>c</sup>	S (%) <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O (%) <sup>b</sup>
$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$	32,63	32,85	5,74	14,59	7,31	6,88
teórico <sup>d</sup>	32,61	32,86	5,74	14,59	7,31	6,88
$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	14,45	44,28	7,92	19,90	9,97	3,48
teórico <sup>d</sup>	14,44	44,57	7,79	19,79	9,92	3,48
$[\text{Al}(\text{DS})_3]$	2,86	45,96	8,41	20,20	10,12	12,45
teórico <sup>d</sup>	2,87	45,99	8,04	20,42	10,23	12,45

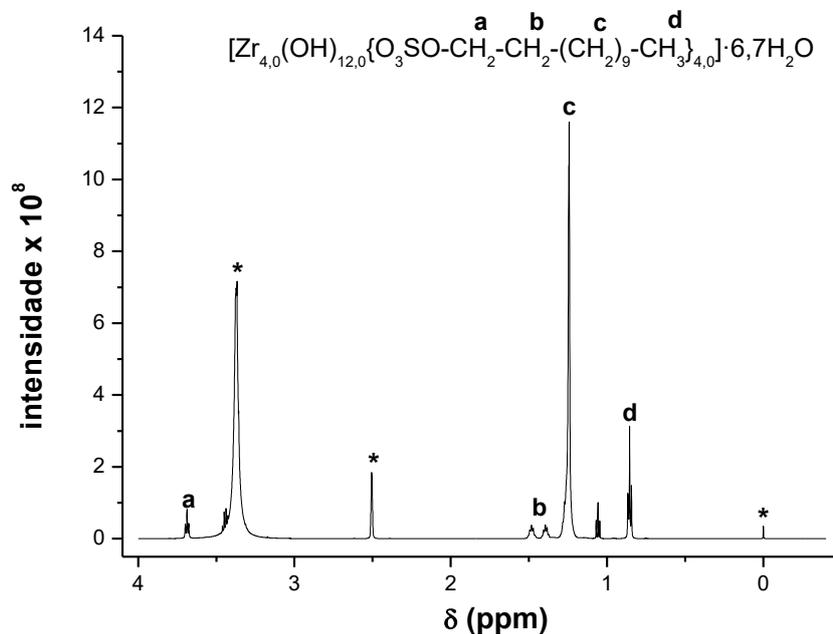
<sup>a</sup>M =  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}]^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ . <sup>b</sup>Determinado por CHN e TG/DTG. <sup>c</sup>Calculado teoricamente a partir dos dados de CHN e TG/DTG. <sup>d</sup>Valores teóricos das fórmulas dos materiais.

### 3.1.2. Análise Espectroscópica (IVTF e RMN)

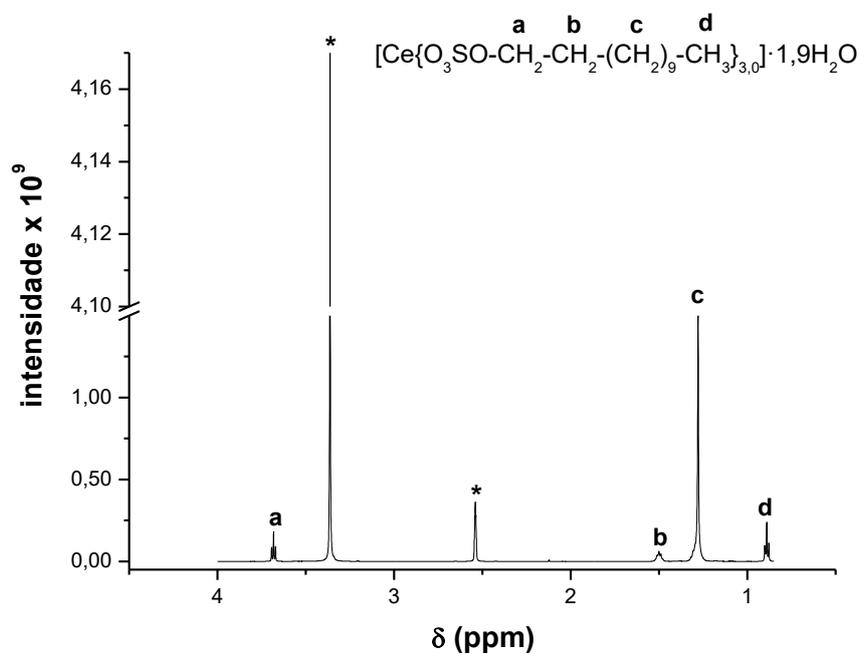
As Figuras 8, 9 e 10 representam os espectros de RMN de <sup>1</sup>H das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , respectivamente. Foi possível identificar os sinais referentes a todos os átomos de hidrogênios presentes nas amostras (vide Tabela 5) através da comparação com o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do  $[\text{Ce}(\text{DS})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtido por Ghesti e colaboradores.<sup>24</sup>

Além disso, sinais em aproximadamente 3,37, 2,50 e 0,00 ppm foram atribuídos a moléculas de água adsorvidas, DMSO (solvente) e TMS (referência), respectivamente.<sup>24</sup> Os sinais em  $\delta = 1,06$  e  $2,61$  ppm nos espectros das amostras

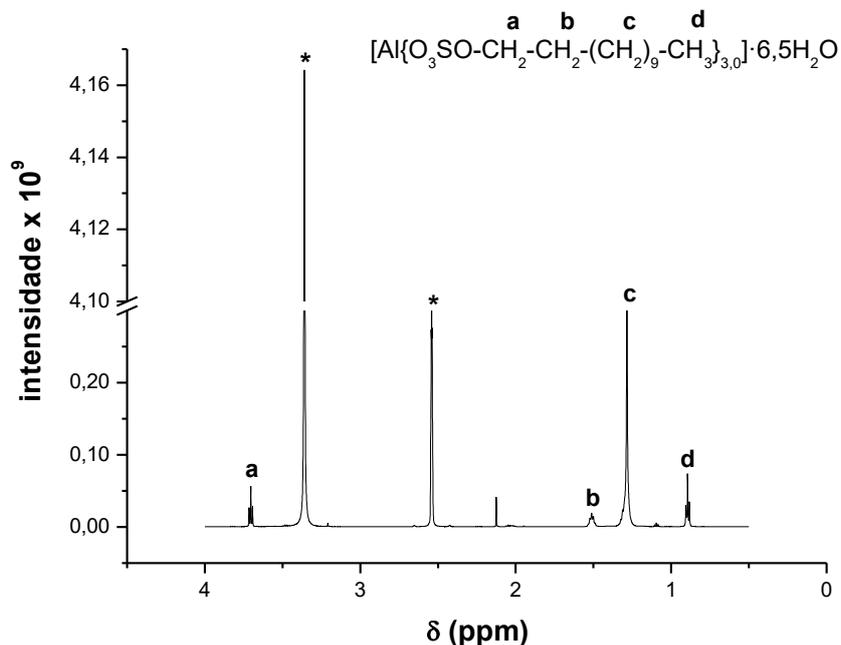
$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , respectivamente, não foram identificados, podendo ser atribuídos à contaminações presente na amostra ou solvente.



**Figura 8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , sendo os sinais em  $\delta = 3,37; 2,50$  e  $0,00\text{ppm}$  referentes à água, DMSO e TMS, respectivamente.



**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ , sendo os sinais em  $\delta = 3,37$  e  $2,54\text{ppm}$  referentes à água e DMSO, respectivamente.



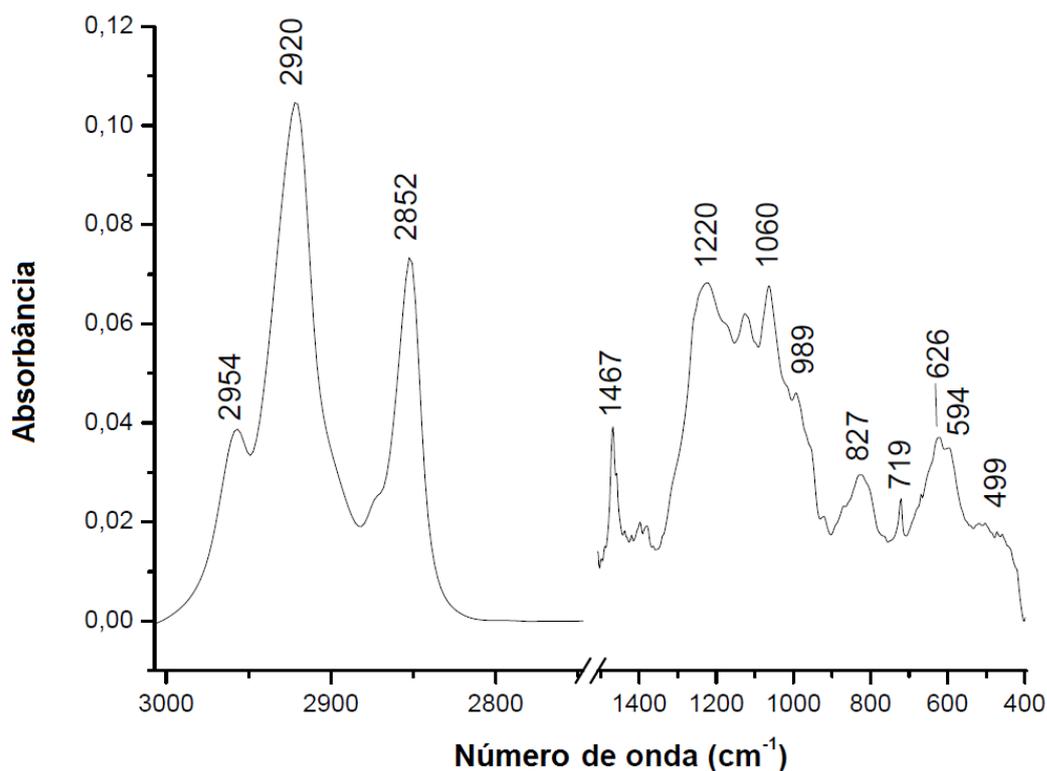
**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , sendo os sinais em  $\delta = 3,37$  e  $2,65$  referentes à água e DMSO, respectivamente.

**Tabela 5.** Identificação dos sinais presentes no espectro de RMN- $\text{H}^1$  das amostras sintetizadas.

Letra	$\delta$ (ppm)			Sinal
	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$	
a	3,68	3,68	3,70	triplete relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono $\alpha$
b	1,44	1,50	1,51	multiplete relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono $\beta$
c	1,24	1,28	1,29	multiplete relacionado aos hidrogênios ligados aos carbonos 3 ao 11
d	0,86	0,89	0,89	triplete relacionado aos hidrogênios do grupo $\text{CH}_3$

Todos os espectros foram muito semelhantes, apresentando apenas alguns pequenos deslocamentos devido aos diferentes cátions presentes nas amostras.

Os espectros de infravermelho (IVTF) das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  mostraram bandas relativas aos modos de vibração da cadeia de alquila e do grupo aniônico  $-\text{OSO}_3^-$  do surfactante dodecilsulfato, vide Figuras 11, 12 e 13. Observou-se em todos os espectros degenerescências de algumas bandas referentes ao grupo  $-\text{OSO}_3^-$ . No caso da amostra  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , as degenerescências observadas são similares às observadas no espectro do ligante dodecilsulfato de sódio,<sup>24</sup> de modo que a assimetria local do sítio  $-\text{OSO}_3^-$  é pequena (simetria  $C_{3v}$ ).<sup>56</sup> A região polar de surfactantes é bastante sensível a mudanças provocadas por íons de compensação.<sup>57-59</sup>



**Figura 11.** Espectro de IVTF da amostra  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ .

Já os espectros das amostras  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  apresentaram uma geometria local do grupo  $-\text{OSO}_3^-$  bastante assimétrica e semelhante aos espectros

encontrados em complexos bidentados contendo o ligante  $\text{SO}_4^{2-}$  (simetria  $C_{2v}$ ).<sup>56</sup> Essa degenerescência pode ser atribuída a uma maior densidade de carga dos cátions  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  quando comparados com o cluster  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}]^{4+}$ .<sup>58</sup>

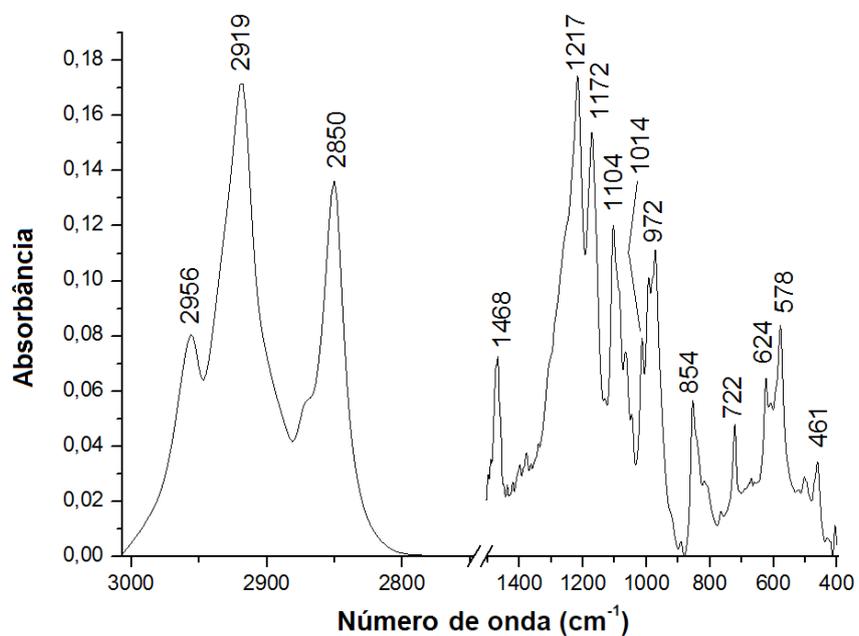


Figura 12. Espectro de IVTF da amostra  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ .

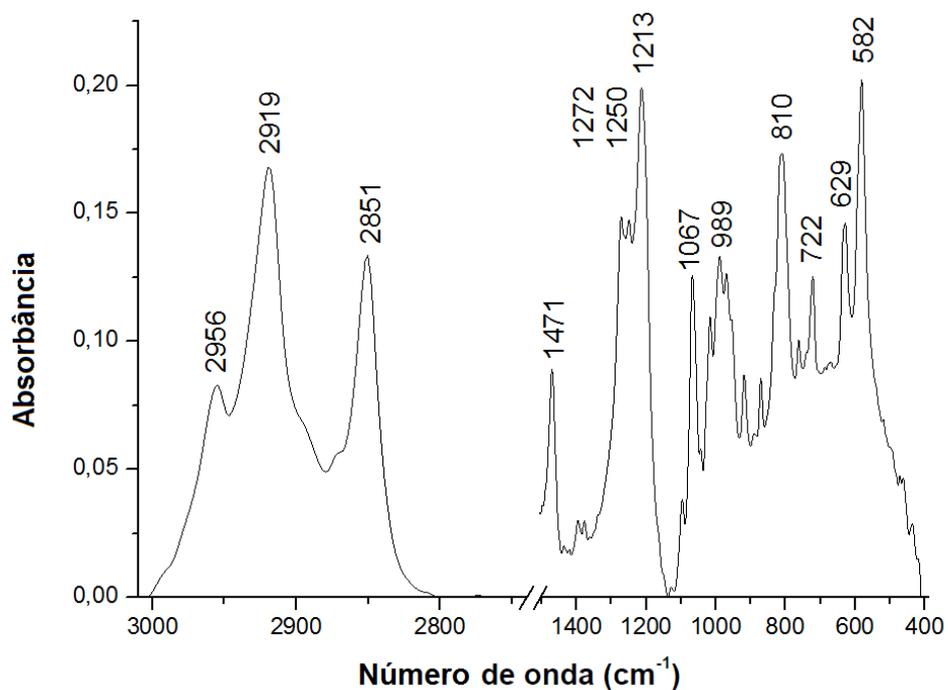


Figura 13. Espectro de IVTF da amostra  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .

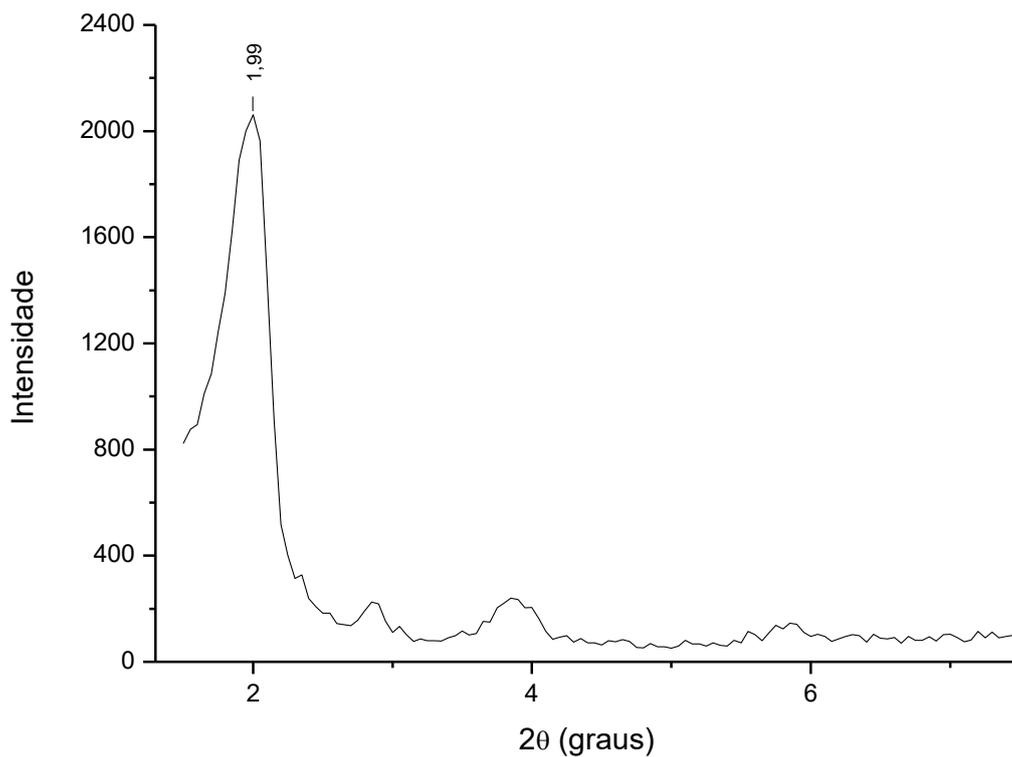
A Tabela 6 mostra as principais bandas e suas correspondências para todos os catalisadores sintetizados.

**Tabela 6.** Identificação das bandas presentes nos espectros de IVTF das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .<sup>56-62</sup>

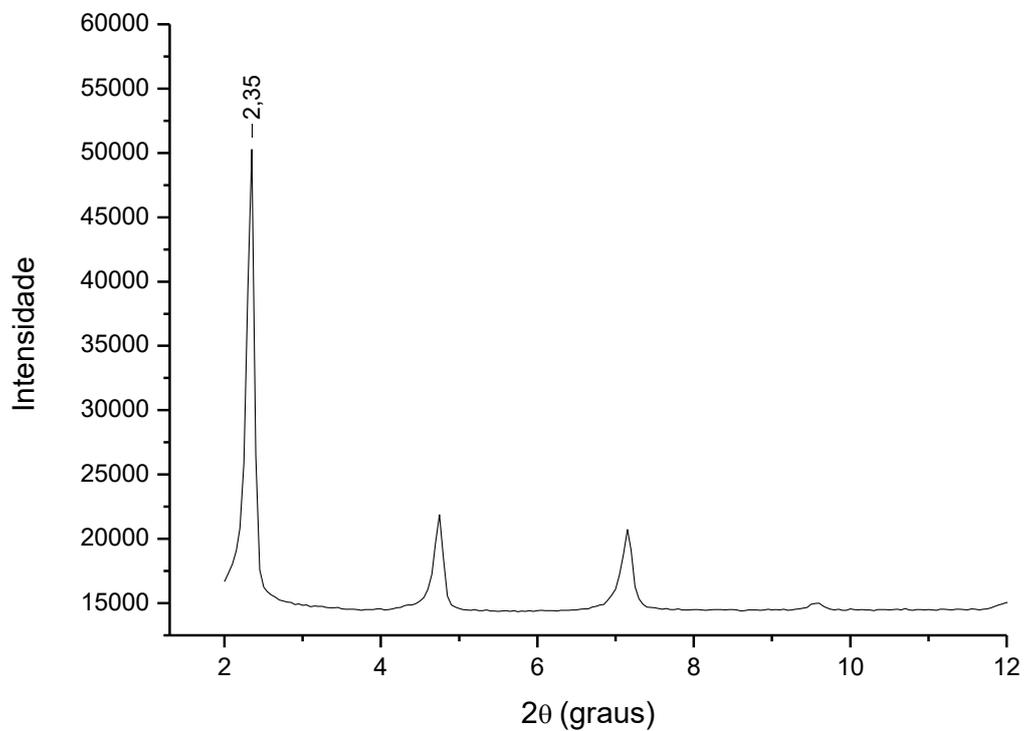
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			Correspondência
$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$	
2954	2956	2956	$\nu(\text{CH}_3)$
2920	2919	2919	$\nu(\text{CH}_2)$
2852	2850	2851	$\delta(\text{CH}_2)$
1467	1468	1471	$\delta(\text{CH}_3)$
1220	1217, 1172	1272, 1250, 1213	$\nu(\text{OSO}_3^-)$ assimétrico degenerado
1060	1104, 1014	1067	$\nu(\text{OSO}_3^-)$ simétrico degenerado
989	972	989	$\nu(\text{S-OC})$ assimétrico
827	854	810	$\nu(\text{S-OC})$ simétrico
719	722	722	$\text{CH}_2$ deformação angular
626,584	624,578	629,582	$\delta(\text{OSO}_3^-)$ assimétrico degenerado
499	461	499	$\delta(\text{OSO}_3^-)$ simétrico

### 3.1.3. Análise Estrutural (DRX)

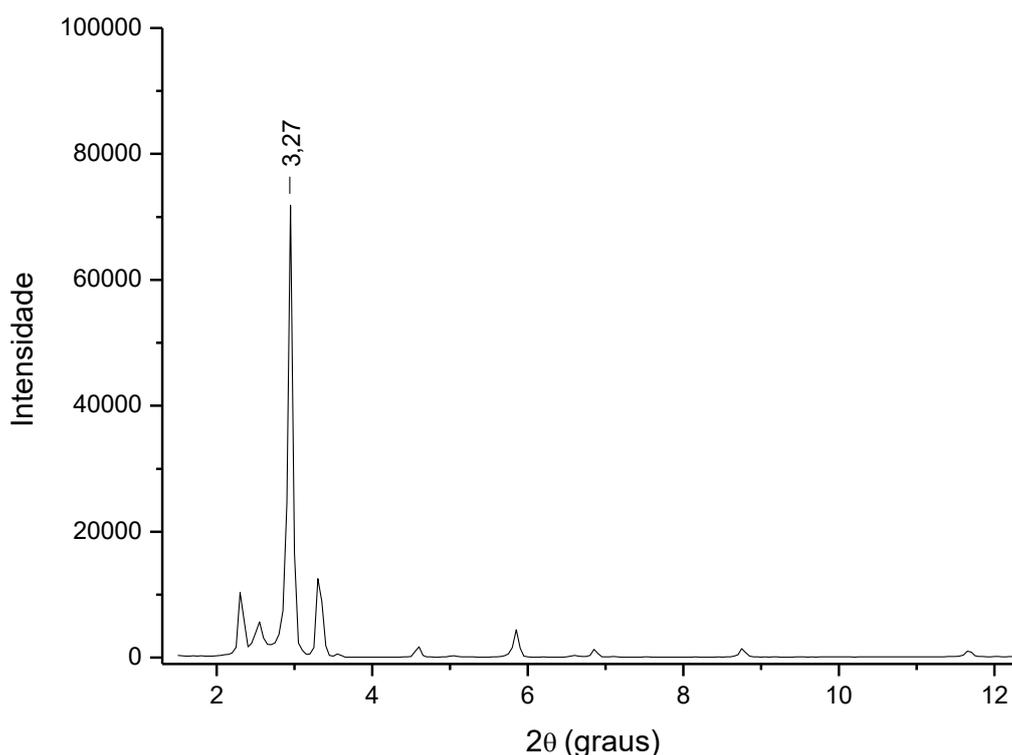
A análise por DRX tem como principal objetivo determinar a estrutura do material preparado. As Figuras 14, 15 e 16 exibem os padrões de difração das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , revelando um arranjo lamelar com picos equidistantes. Os espaços interplanares ( $d_{hkl}$ ) calculados a partir do primeiro pico de difração resultaram em periodicidades de 4,78, 3,76 e 2,71 nm ( $d_{001}$ ) para as amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , respectivamente.



**Figura 14.** Padrão de DRX do  $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ .



**Figura 15.** Padrão de DRX do  $[Ce(DS)_3]$ .



**Figura 16.** Padrão de DRX do  $[Al(DS)_3]$ .

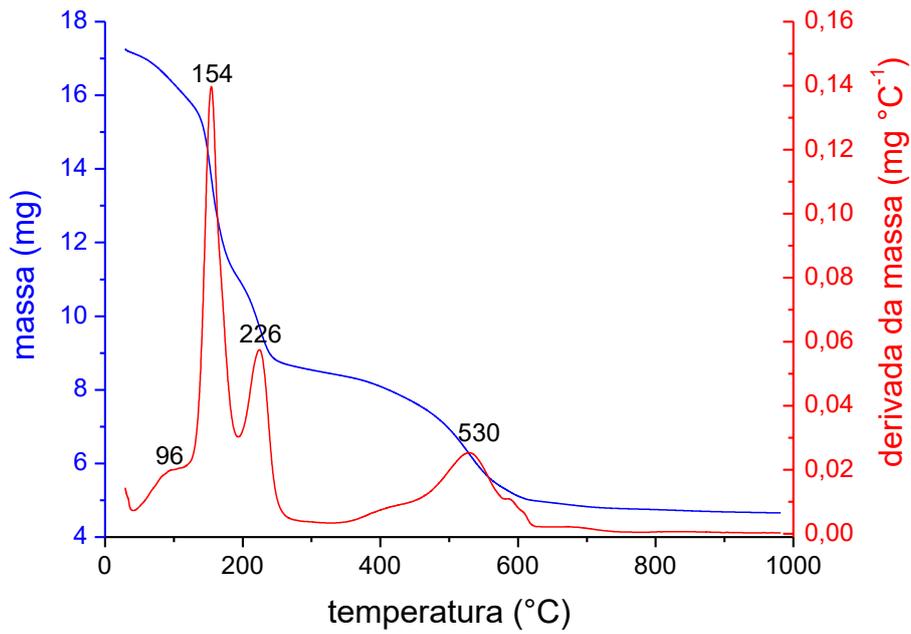
A diferença observada entre os espaços interplanares de cada material pode ser justificada pela diferença entre os raios iônicos de cada cátion. O alumínio(III) possui o menor raio ( $r_+ = 0,54 \text{ \AA}$ ) e apresenta a menor distância entre as lamelas, enquanto o cério(III), que possui um raio iônico maior ( $r_+ = 1,01 \text{ \AA}$ ), apresentou uma distância interplanar superior ao catalisador de alumínio(III). Já o zircônio(IV), um *cluster* tetrâmero (Figura 4) com dimensões de  $8,9 \times 8,9 \text{ \AA}$ , teve a maior distância entre as lamelas por ser a maior espécie catiônica. Todas as diversas estruturas cristalinas do SDS apresentam arranjos lamelares bidimensionais similares do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda, onde as moléculas de dodecilsulfato estão empacotadas e alternando regiões polares e apolares.<sup>63,64</sup> As estruturas do SDS foram correlacionadas com seus respectivos espectros de IVTF por Sperline,<sup>65</sup> de modo que semelhanças nos modos vibracionais da cadeia de carbono indicaram

empacotamentos similares. Ao comparar os modos vibracionais reportados na Tabela 6 com o espectro do SDS reportado por Ghesti e colaboradores,<sup>24</sup> observou-se que as bandas são praticamente idênticas em posição e intensidade. Com base nestas informações foi possível inferir que os materiais preparados estão provavelmente empacotados em um arranjo bidimensional do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda, conforme já representado na Figura 2.

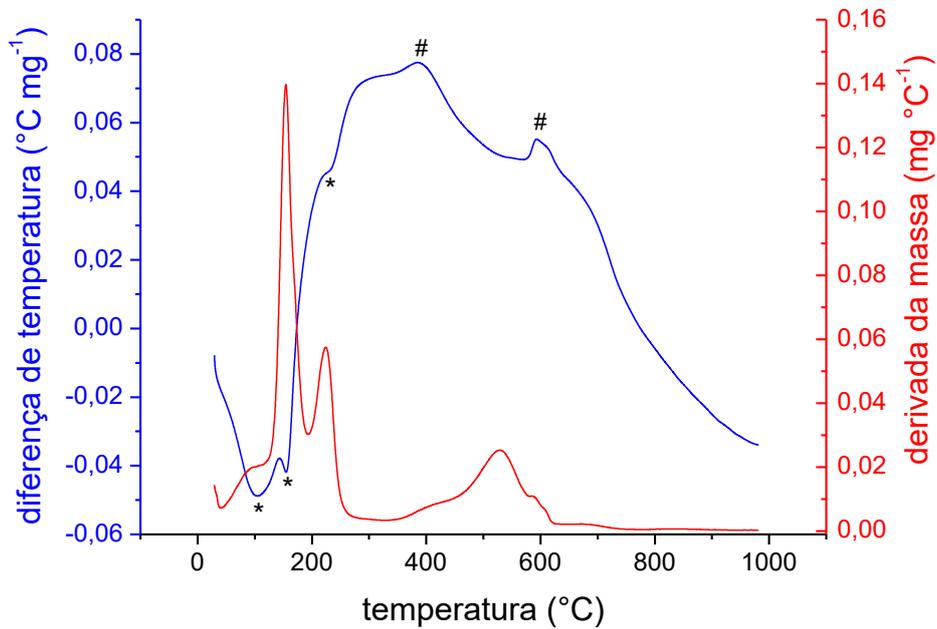
O padrão de DRX da amostra de alumínio(III) apresenta diversos picos de baixa intensidade próximos ao pico principal em  $3,27^\circ$ . Esses picos podem estar relacionados com níveis de hidratação diferentes presentes em algumas lamelas.

#### **3.1.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)**

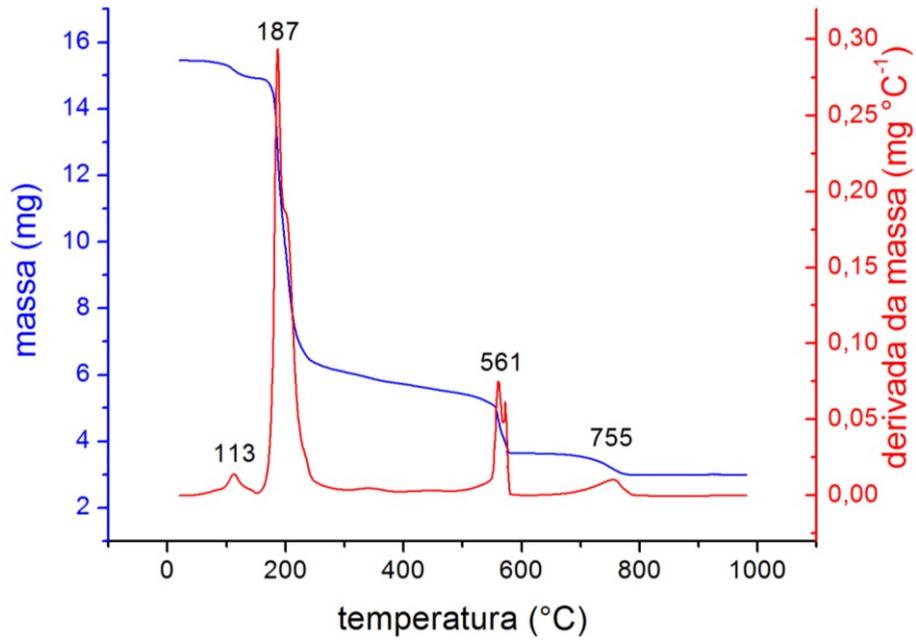
As curvas de TG/DTG e DTA/DTG das amostras  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  foram exibidas nas Figura 17 até Figura 22. O processo de decomposição dos materiais é bastante similar ao reportado na literatura:<sup>24</sup> (i) entre a temperatura ambiente e aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  ocorreu a evolução endotérmica de moléculas de água fisicamente adsorvidas e a formação do material anidro; (ii) entre  $150$  e  $300^\circ\text{C}$  ocorreu a evolução endotérmica de cadeias carbônicas, moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_3$ ; (iii) entre  $300$  e  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ , a depender do composto, ocorreu a combustão de matéria orgânica residual (sinal exotérmico entre  $500$  e  $600^\circ\text{C}$ ) com formação dos sulfatos ou oxisulfatos dos metais; e (iv) entre  $600\text{-}700$  e  $1000^\circ\text{C}$  ocorreu a evolução de espécies  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  e formação de óxidos e oxisulfatos, a depender do metal.



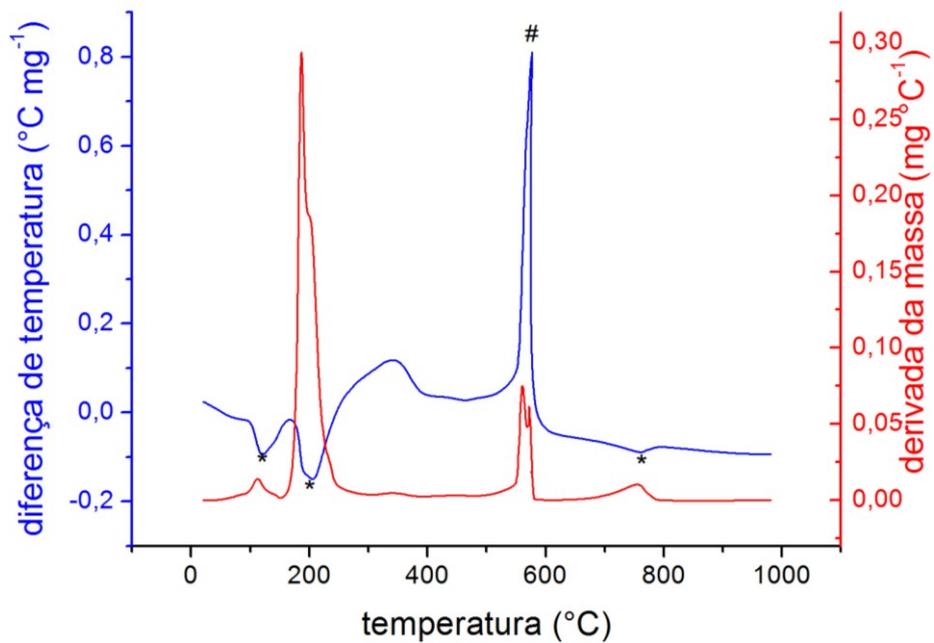
**Figura 17.** Curvas TG/DTG da amostra  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ .



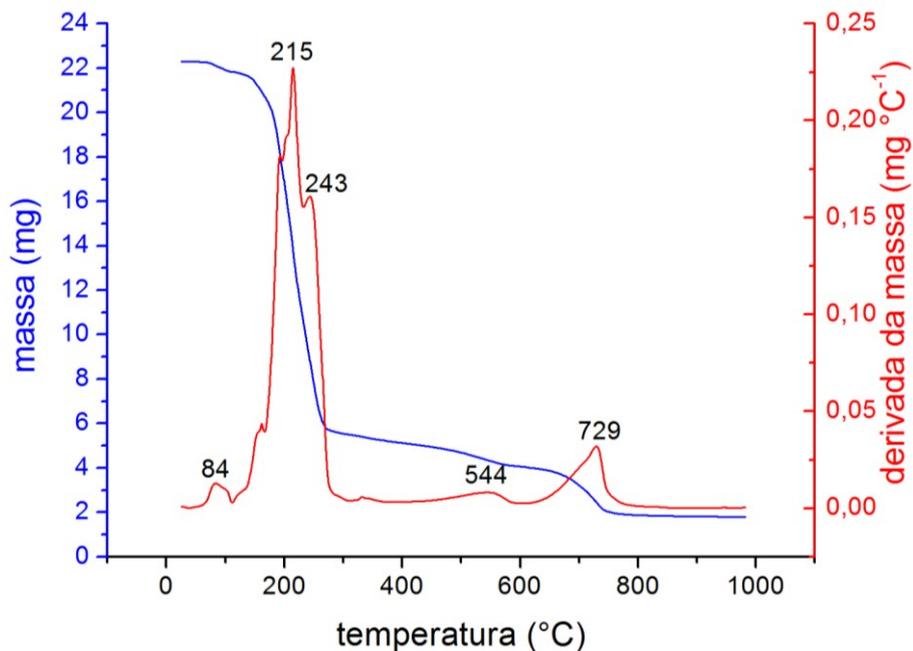
**Figura 18.** Curvas DTA/DTG da amostra  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ , os sinais identificados com (\*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos.



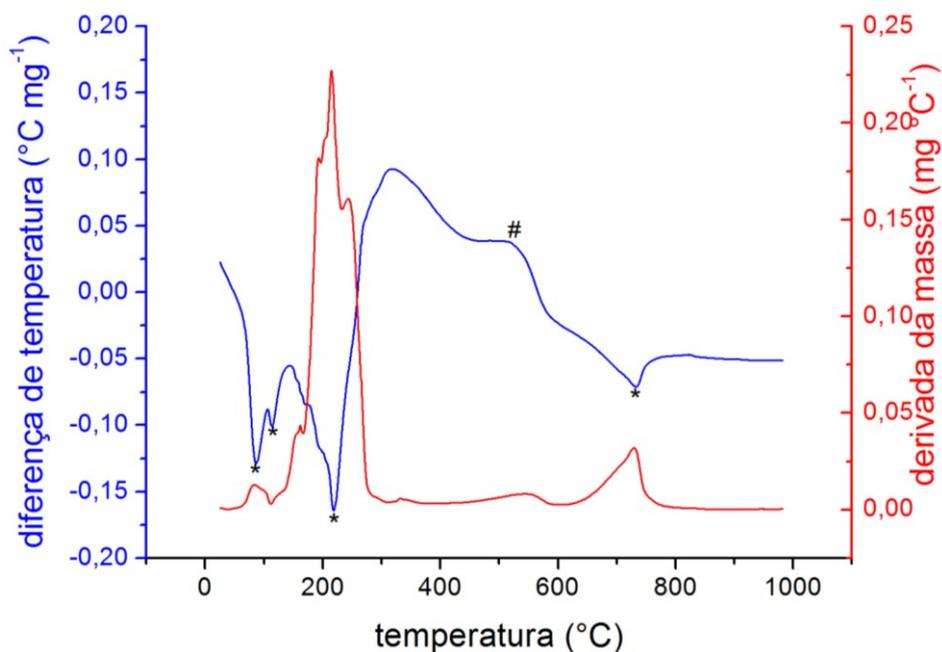
**Figura 19.** Curvas TG/DTG da amostra  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ .



**Figura 20.** Curvas DTA/DTG da amostra  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ , os sinais identificados com (\*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos.



**Figura 21.** Curvas TG/DTG da amostra  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .

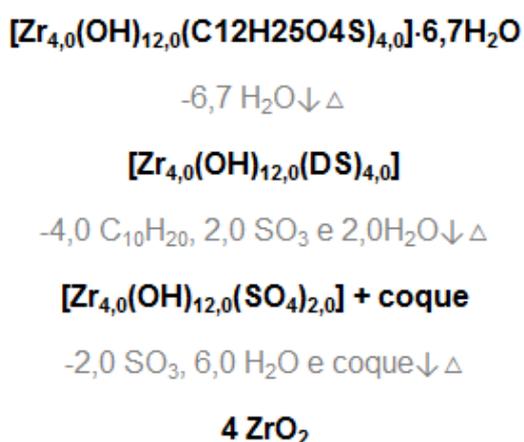


**Figura 22.** Curvas DTA/DTG da amostra  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , os sinais identificados com (\*) indicam processos endotérmicos e com (#) processos exotérmicos.

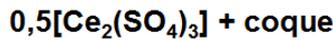
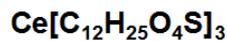
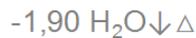
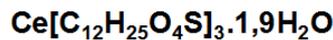
A segunda perda de massa dos materiais  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  com máximos em 154, 187 e 215 °C, respectivamente, está relacionada

principalmente à evolução de hidrocarbonetos e ocorre numa temperatura menor que a observada para o SDS (218 °C).<sup>24</sup> Esta variação de temperatura pode estar relacionada com o aumento da interação eletrostática entre os grupos  $\text{OSO}_3^-$  do surfactante e os cátions de compensação com maior carga positiva ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}]^{4+}$ ). Resultados similares foram reportados na literatura<sup>24,57,66</sup> e foram atribuídos à redução da força da ligação entre a cadeia carbônica e a cabeça polar do surfactante, resultando numa menor temperatura de decomposição.

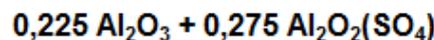
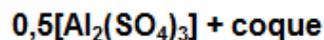
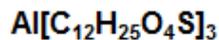
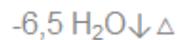
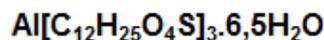
Os Esquemas 2, 3 e 4 exibem os processos de decomposição térmica proposto para os materiais  $[\text{Zr}_{4,0}(\text{OH})_{12,0}(\text{DS})_{4,0}] \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ce}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, com base nas perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas. Os valores obtidos experimentalmente e os calculados a partir das fórmulas dos materiais foram bastante próximos, comprovando as fórmulas determinadas por análise elementar, vide Tabela 7.



**Esquema 2.** Processo de decomposição do  $[\text{Zr}_{4,0}(\text{OH})_{12,0}(\text{DS})_{4,0}] \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$  com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente.



**Esquema 3.** Processo de decomposição do  $[\text{Ce}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente.



**Esquema 4.** Processo de decomposição do  $[\text{Al}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  com base nas perdas de massa obtidas experimentalmente.

**Tabela 7.** Valores de perda de massa experimentais e teóricos com base nas curvas termogravimétricas dos materiais.

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa Experimental (%)		
	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{DS})_4]$	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$
~25 – 150	6,9 (6,9) <sup>a</sup>	3,5 (3,5) <sup>a</sup>	7,1 (6,7) <sup>a</sup>
150 – 300	43,9 (43,2) <sup>a</sup>	59,1 (58,5) <sup>a</sup>	69,5 (70,6) <sup>a</sup>
300 – 1000	22,3 (21,7) <sup>a</sup>	18,1 (18,6) <sup>a</sup>	15,4 (14,9) <sup>a</sup>
Resíduo	27,0 (28,2) <sup>a</sup>	19,3 (19,3) <sup>a</sup>	8,0 (7,8) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Os valores teóricos estão entre parênteses.

### 3.2. Atividade Catalítica

O estudo da atividade catalítica dos catalisadores sintetizados neste trabalho utilizou a esterificação do ácido acético com álcool benzílico como reação modelo. Como a esterificação de ácidos carboxílicos é uma reação de equilíbrio, a razão molar ácido:álcool estequiométrica (proporção 1:1) foi utilizada como condição ideal para comparar os materiais preparados e determinar o melhor catalisador. Posteriormente, foi verificado o efeito da variação da razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo na obtenção do produto desejado (acetato de benzila). A

Figura 23 e a Tabela 8 mostraram que o catalisador de zircônio(IV) alcançou valores de 66,8 e 74,5%, o de cério(III) de 86,0% e 84,8% e o de alumínio(III) de 84,1% e 82,7% de conversão após 2 e 3 h de reação, respectivamente, sendo a seletividade do processo em todos os casos igual a 100%.

Os dados da Tabela 8 mostraram que os materiais  $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ ,  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$  apresentaram uma atividade catalítica superior aos catalisadores HZSM-5, HY, HBEA e 15%HSiW/ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 reportados na literatura.<sup>45,46</sup>

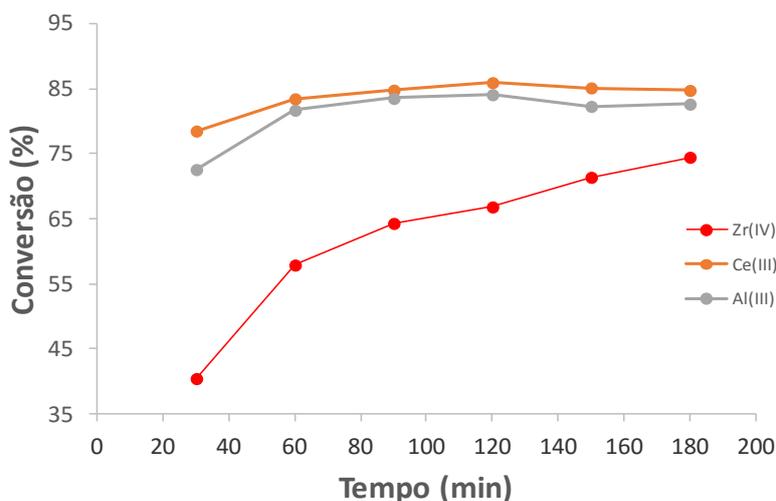


Figura 23. Gráfico de conversão vs. tempo para os materiais de  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  e  $Al^{3+}$ .

**Tabela 8.** Conversão (C) em acetato de benzila dos materiais  $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$ ,  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$  e de outros catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.

Catalisador	C (%) <sup>a,b</sup>	Referência
Branco	5,0	53
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (HPW)	80,5	53
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (HPMo)	64,9	66
zeólita HZSM-5 <sup>c</sup>	~50,0	45
zeólita HY <sup>c</sup>	~50,0 (~85,0)	45
zeólita HBEA <sup>c</sup>	~60,0 (~80,0)	45
ZrHPW <sup>d</sup>	68,6	53
15%HSiW/ZrO <sub>2</sub> /SBA-15 <sup>e</sup>	59,0	46
[CP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>f</sup>	83,8	51
MPSA-Pt <sup>g</sup>	85,5	52
$[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$	66,8	-
$[Ce(DS)_{3,0}]$	85,9	-
$[Al(DS)_{3,0}]$	84,1	-

<sup>a</sup>Conversão após 2 h de reação, com razão molar 1:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 60 °C e usando 10% m/m de catalisador em relação ao ácido. <sup>b</sup>Os valores em parênteses indicam a seletividade (S), quando não indicado S = 100%. <sup>c</sup>Razão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 110 °C e 0,5 g de catalisador. <sup>d</sup> $[Zr_n(OH)_m](1,041/n)H_{(3-x)}PW_{12}O_{40} \cdot (10,5-m)H_2O$ . <sup>e</sup>Conversão após 3 h, com razão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 100 °C e 0,15 g de catalisador. <sup>f</sup>Conversão após 4 h de reação e 20% (mol/mol) de catalisador. <sup>g</sup>Conversão após 5 h de reação, numa temperatura de 80 °C e 2% (m/m) de catalisador.

Em adição, a razão molar e a temperatura utilizadas pelos autores para esses catalisadores foi superior à utilizada neste trabalho, 2:1 (ácido:álcool) e 100-110 °C, respectivamente.<sup>45,46</sup> Com base nas informações fornecidas pelos autores,<sup>45,46</sup> não foi possível determinar a percentagem mássica do catalisador em relação à massa de ácido acético. Os catalisadores  $[CP][CH_3SO_3]$ <sup>51</sup> e MPSA-Pt<sup>52</sup> apresentaram valores de conversão muito próximos aos melhores resultados obtidos no presente trabalho e com condições semelhantes, porém o tempo reacional foi bem superior, 4 e 5 h, respectivamente. As variações de condições reacionais

reportadas na literatura impedem uma comparação efetiva com os resultados obtidos com os catalisadores preparados neste trabalho. Desta forma, a Tabela 8 também mostra resultados obtidos por nosso grupo de pesquisa com catalisadores homogêneos (HPW e HPMo)<sup>53,66</sup> e heterogêneo (ZrHPW)<sup>53</sup> utilizando as mesmas condições deste trabalho para uma melhor comparação. Os dados obtidos via catálise homogênea com os heteropoliácidos HPW e HPMo, apresentando 80,5 e 64,9% de conversão, respectivamente. Os valores obtidos via catálise heterogênea com materiais baseados em Zr(IV) mostraram valores superiores ao do HPMo, mas inferiores ao do HPW. Entretanto, os catalisadores heterogêneos puderam ser recuperados após a reação para serem reutilizados. A comparação entre ZrHPW e  $[Zr_4(OH)_{12}(DS)_4]$  apresentou valores próximos de conversão, sendo identificado em ambos os materiais a presença do *cluster* tetrâmérico de Zr(IV).<sup>53</sup> O catalisador homogêneo HPW foi o que apresentou valores de conversão mais próximos dos catalisadores  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$ .

A partir dos resultados obtidos, foi realizado um estudo dos principais parâmetros reacionais (temperatura, razão molar, quantidade de catalisador e tempo) visando o aumento da conversão dos reagentes em acetato de benzila. Os catalisadores de cério(III) e de alumínio(III), que apresentaram os melhores resultados de conversão nas condições padrão (2 h de reação, razão molar 1:1, temperatura de 60 °C e 10% m/m de catalisador), foram utilizados para os estudos de variação das condições reacionais.

### 3.2.1. Variação da Razão Molar

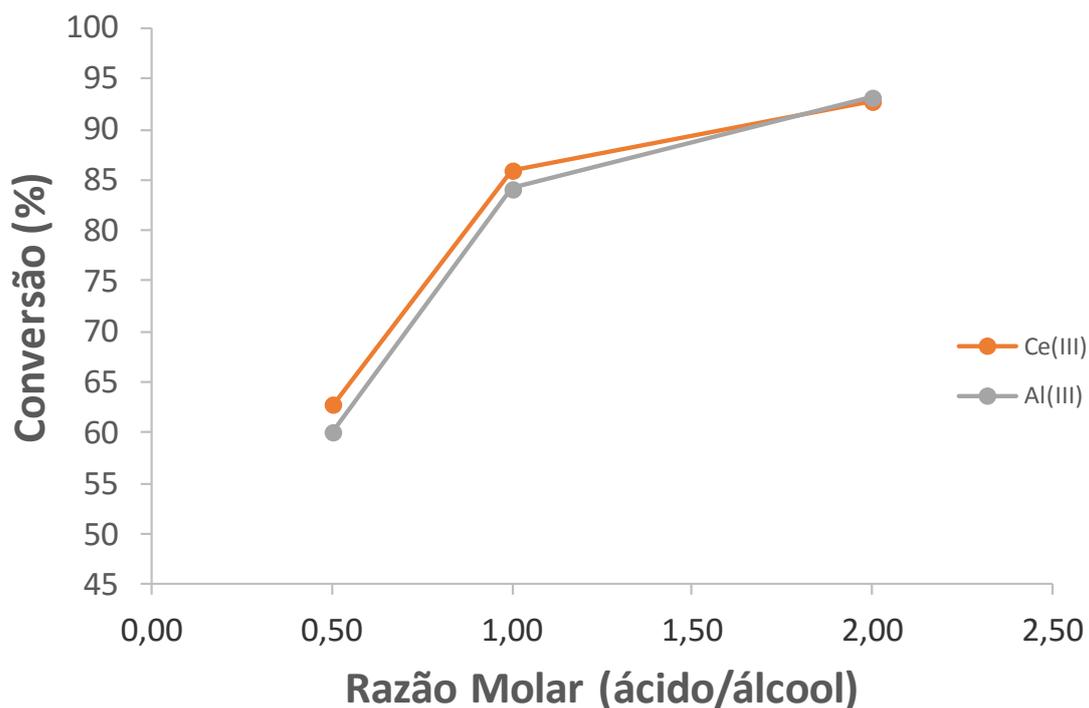
O primeiro parâmetro a ser estudado foi a proporção entre o ácido acético e o álcool benzílico. As razões molares estudadas foram 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool),

sendo as outras condições mantidas constantes, *i.e.*, duração de 2 h, temperatura de 60 °C e 10% m/m de catalisador em relação à massa do ácido acético (Tabela 9).

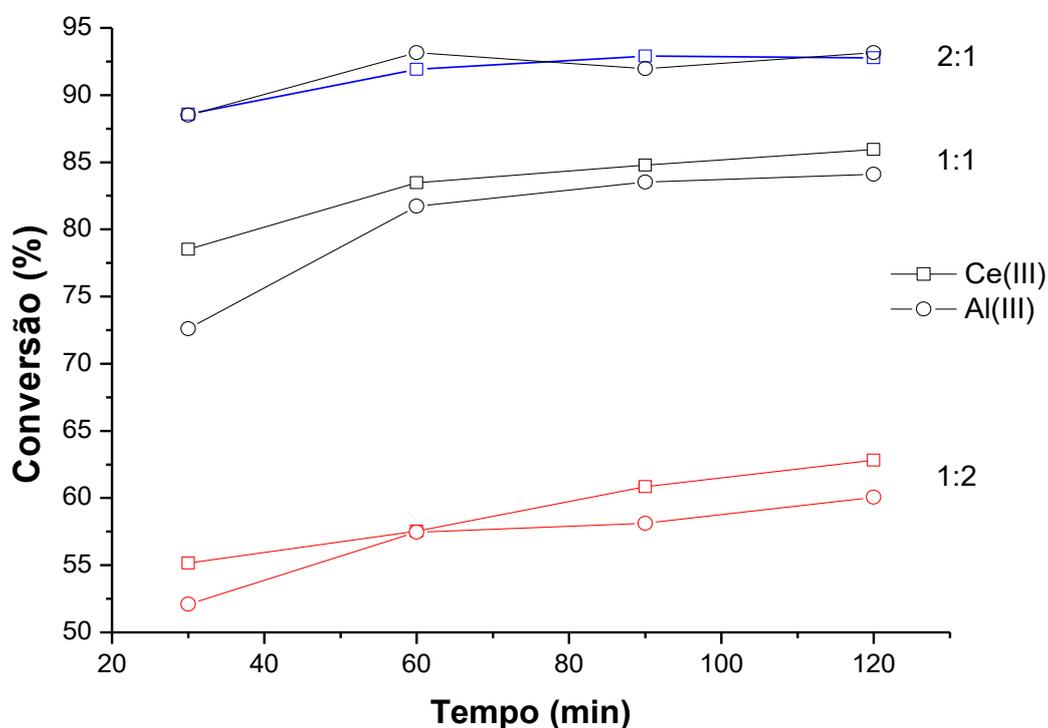
**Tabela 9.** Conversão dos catalisadores  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido acético:álcool benzílico).

Razão Molar	Conversão (%)	
	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$
1:1	85,9	84,1
1:2	62,8	60,1
2:1	92,8	93,2

Os resultados obtidos com os catalisadores de cério(III) e Al(III) nas três razões molares estudadas, evidenciou que a conversão em acetato de benzila aumentou com o aumento da concentração do ácido acético no meio reacional (Figura 24). O mesmo comportamento foi observado para outros catalisadores heterogêneos na literatura,<sup>45</sup> indicando que a adsorção do ácido carboxílico é etapa essencial na reação de esterificação, confirmando o mecanismo proposto na Figura 5. Além disso, esses dados sugerem que a esterificação do ácido acético com álcool benzílico segue o mecanismo de Eley–Rideal, onde um aumento na concentração do álcool provoca uma adsorção competitiva e saturação do catalisador, bloqueando assim os sítios ativos.<sup>45</sup> Desse modo, nos estudos catalíticos subsequentes foi mantida a proporção 2:1 de ácido:álcool. A Figura 25 indica que não houve grande variação de conversão com o aumento do tempo nas três razões molares estudadas, indicando que em todos os casos, a reação atinge o equilíbrio rapidamente.



**Figura 24.** Gráfico de conversão vs. razão ácido/álcool para os catalisadores  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$ .



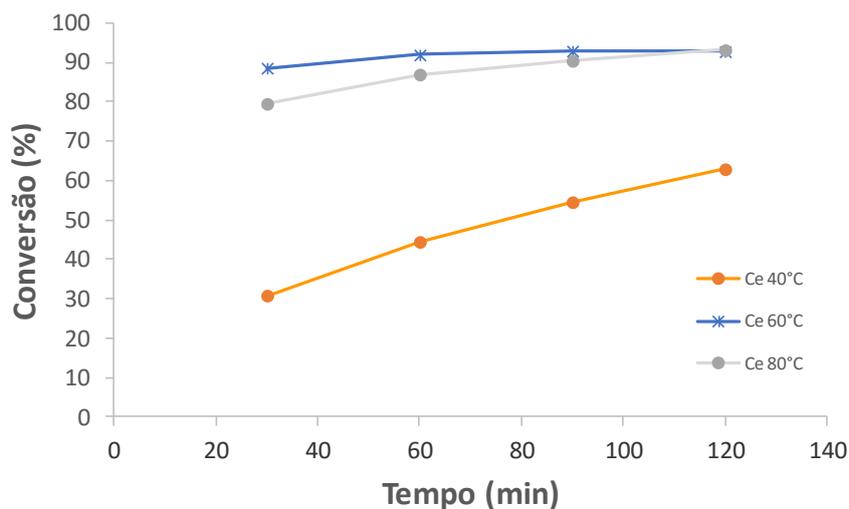
**Figura 25.** Gráfico de conversão vs. tempo para as razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool) para os catalisadores  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$ .

### 3.2.2. Variação da Temperatura

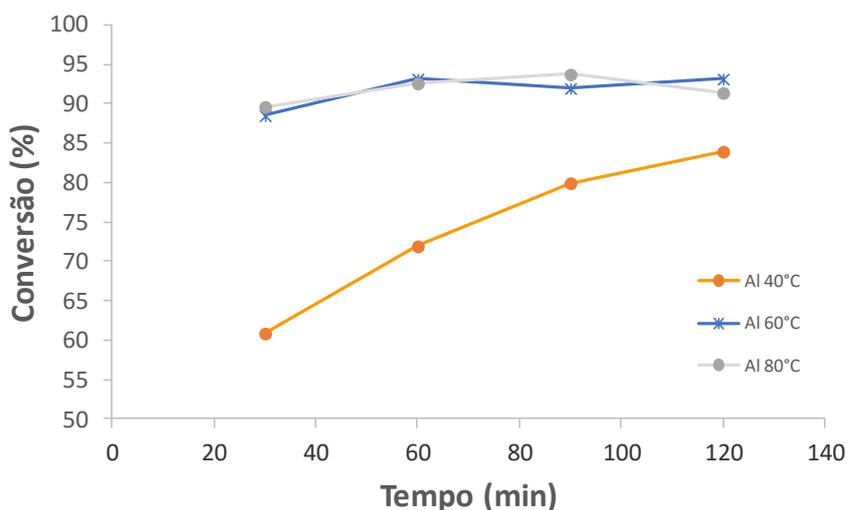
O segundo parâmetro estudado foi a temperatura, sendo utilizado uma variação de 20 °C abaixo a acima da temperatura padrão (60 °C) para determinar sua influência na conversão em acetato de benzila. As outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 2:1 (ácido:álcool), duração de 2 h e 10% m/m de catalisador em relação à massa do ácido acético (Tabela 9). A Tabela 10 evidencia um aumento da conversão com o aumento da temperatura para ambos os catalisadores. Sendo que o material de alumínio(III) apresentou uma conversão maior (83,9%) a baixa temperatura (40 °C) que o material de cério(III), 62,9%. Já os valores de conversão a 60 e 80 °C foram semelhantes para ambos os catalisadores. A maior atividade catalítica do catalisador de alumínio(III) a baixa temperatura pode estar relacionada com o maior caráter duro desse cátion, esse fator será abordado com mais detalhes no tópico de estudo cinético da reação. Devido a esses resultados, foi decidido manter a temperatura em 60 °C, já que nestas condições os catalisadores [Ce(DS)<sub>3</sub>] e [Al(DS)<sub>3</sub>] apresentaram altos valores conversão de 92,8 e 93,2%, respectivamente, e o gasto energético seria menor, vide Figuras 26 e 27.

**Tabela 10.** Conversão dos catalisadores [Ce(DS)<sub>3</sub>] e [Al(DS)<sub>3</sub>] nas temperaturas 40, 60 e 80 °C.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	
	[Ce(DS) <sub>3</sub> ]	[Al(DS) <sub>3</sub> ]
40	62,9	83,9
60	92,8	93,2
80	93,1	91,4



**Figura 26.** Gráfico de conversão vs. tempo para o catalisador  $[Ce(DS)_3]$  nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.



**Figura 27.** Gráfico de conversão vs. tempo para o catalisador  $[Al(DS)_3]$  nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

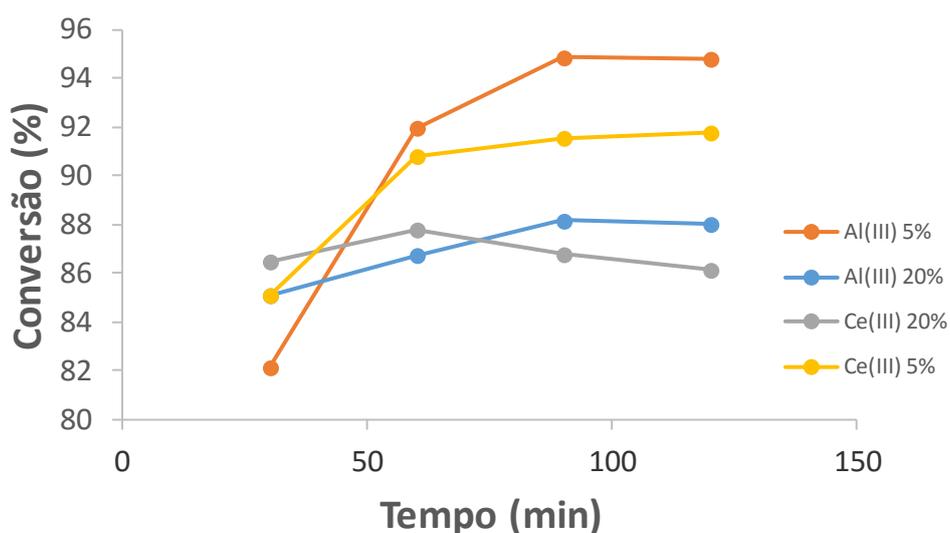
### 3.2.3. Variação da Quantidade de Catalisador

O último parâmetro estudado foi a variação da quantidade de catalisador, sendo utilizado 5, 10 e 20% (m/m) de sólido em relação à massa de ácido acético, para estudar o efeito da massa do catalisador na reação de esterificação. As outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 2:1 (ácido:álcool), duração de 2 h e temperatura de 60 °C. Os resultados obtidos foram divulgados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Conversão dos catalisadores  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$  nas quantidades de 5, 10 e 20% (m/m) de catalisador em relação à massa ácido acético.

Quantidade de Catalisador (%)	Conversão (%)	
	$[Ce(DS)_3]$	$[Al(DS)_3]$
5	91,8	94,8
10	92,8	93,2
20	86,1	88,0

Observou-se que houve apenas uma pequena diferença nos valores de conversão quando a massa do catalisador aumentou de 5 para 10%. De forma que a atividade catalítica de ambos os materiais foi mantida em menores quantidades, deixando-o mais econômico. Para tentar atingir uma conversão mais próxima a 100% usou-se 20% de massa de catalisador na reação. Entretanto, a conversão de acetato de benzila apresentou valores inferiores aos encontrados com 5 e 10% de catalisador. A Figura 28 exibe os gráficos de variação da conversão com o tempo para as massas de 5 e 20% de catalisador.



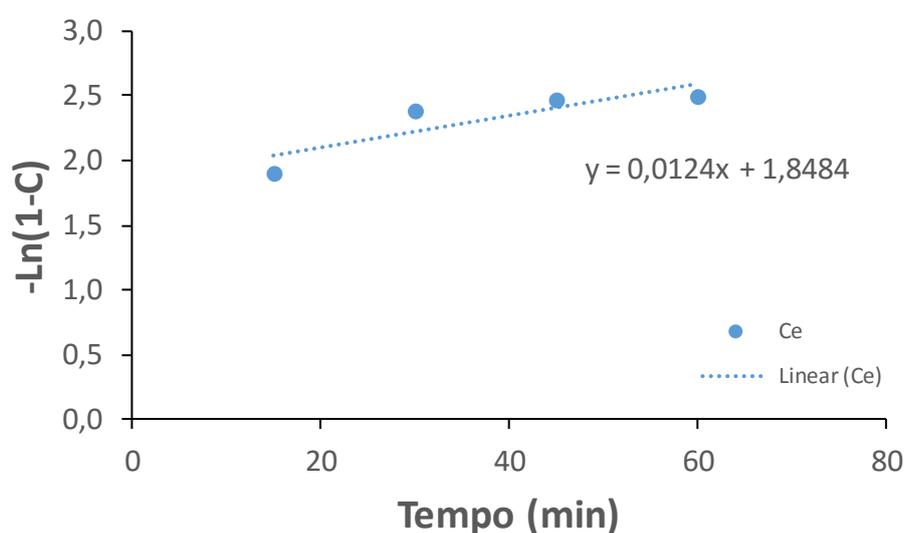
**Figura 28.** Gráfico de conversão vs. tempo para os materiais  $[Ce(DS)_3]$  e  $[Al(DS)_3]$  contendo 5, 10 e 20% de catalisador.

Como pode ser observado, a 20% ambos os catalisadores apresentaram comportamentos similares sem grande alteração nos valores de conversão durante as 2 h de reação. Esse resultado pode indicar que um efeito de limitação de transferência de massa ocorreu na reação de esterificação quando a massa de catalisador aumentou para 20%. De acordo com Madon e Boudart,<sup>67</sup> na ausência de todas as limitações de transporte de massa, a velocidade de uma reação é proporcional ao número de sítios ativos, conseqüentemente, é proporcional à massa do catalisador. Embora seja recomendado que a determinação da constante de velocidade ( $k$ ) seja realizada no início da reação, foram utilizados os três primeiros pontos das curvas da Figura 28 para calcular  $k$  a partir do gráfico de  $-\ln(1-C)$  versus o tempo de reação ( $t$ ), onde  $C$  é conversão e  $k$  o coeficiente angular da reta de regressão linear.<sup>45</sup> Os valores obtidos exibiram uma redução no valor de  $k$  de  $9,46 \times 10^{-3}$  para  $3,70 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  para o  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  quando a massa aumentou de 5 para 20%, respectivamente. De forma similar, o valor de  $k$  para o  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$  diminuiu de  $2,07 \times 10^{-2}$  para  $3,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  quando a massa aumentou de 5 para 20%, respectivamente. Essa redução confirma que houve um efeito de limitação de transferência de massa quando a quantidade de catalisador aumentou. Com base nos resultados obtidos, o estudo cinético do catalisador para determinação da constante de velocidade foi realizado utilizando 5% em massa de catalisador. Condição na qual os efeitos de transferência de massa estejam limitados e a etapa determinante do mecanismo seja a adsorção química dos reagentes no catalisador.

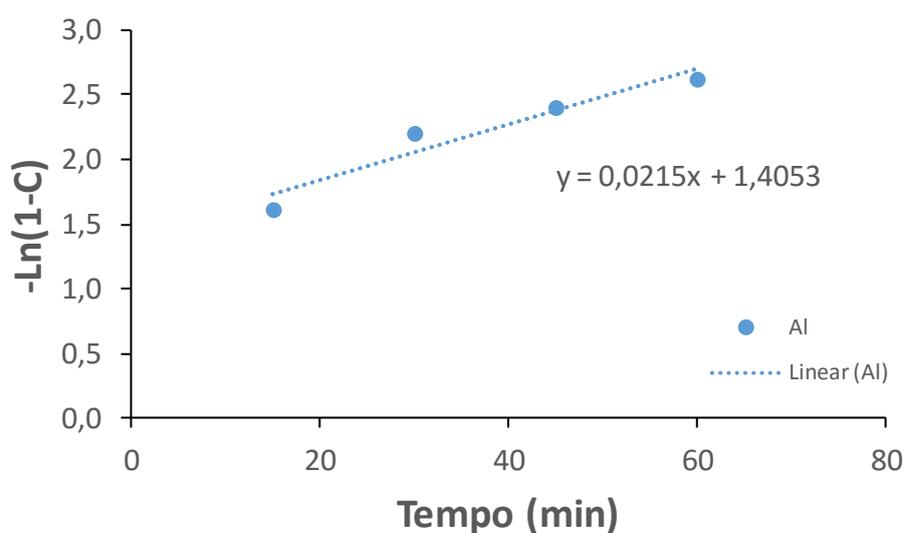
#### **3.2.4. Curva Cinética**

A curva cinética foi construída usando as melhores condições para os catalisadores de alumínio(III) e cério(III), *i.e.*, razão molar 2:1 (ácido:álcool),

temperatura de 60 °C e 5% em massa de catalisador em relação à massa de ácido acético. O estudo cinético foi realizada utilizando dados obtidos no início da reação, *i.e.*, até 60 min. De acordo com Kirumakki e colaboradores,<sup>45</sup> um gráfico de  $-\ln(1-C)$  versus o tempo de reação (t) com tendência linear indicaria que a reação de esterificação é de primeira ordem. As Figuras 29 e 30 exibem os gráficos de  $-\ln(1-C)$  versus t para os catalisadores  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$  e  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ , respectivamente.



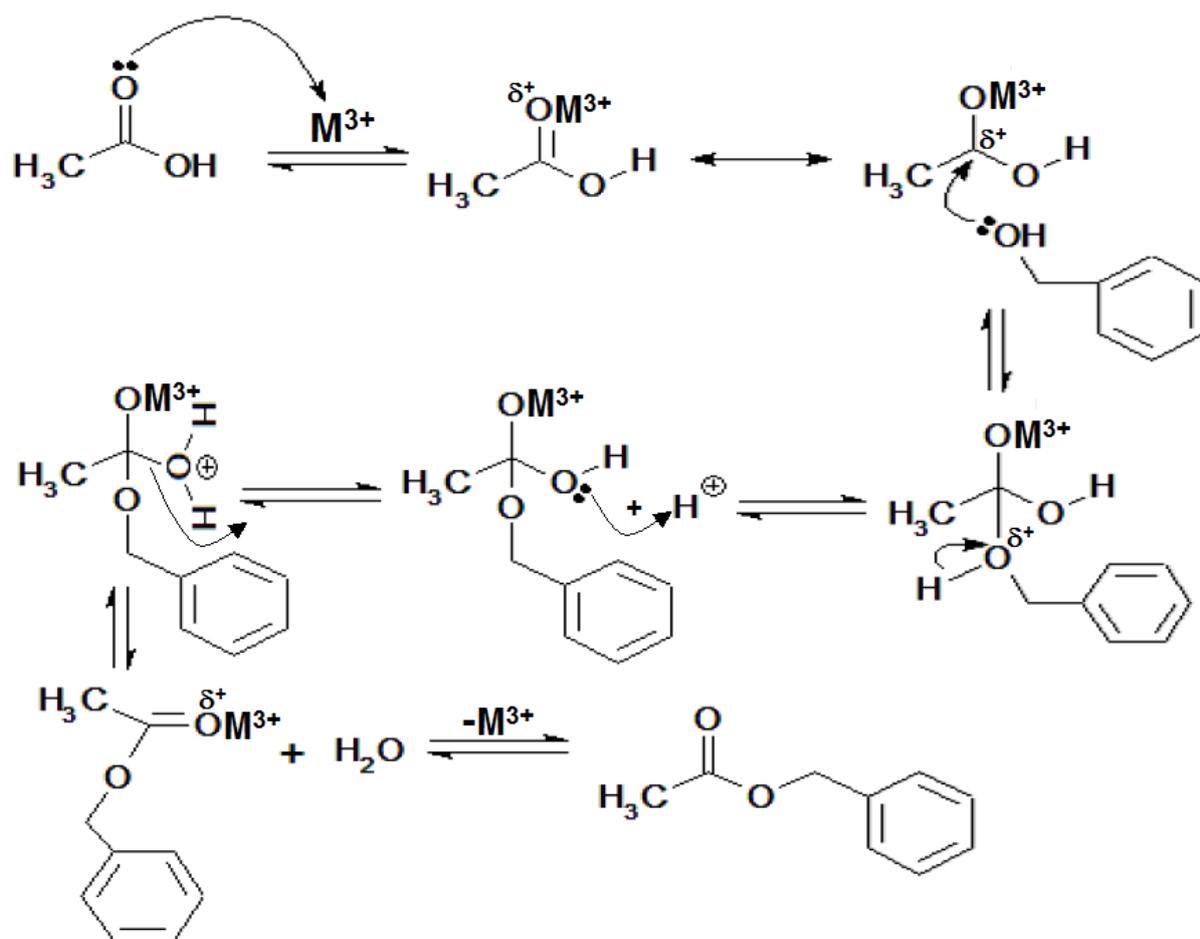
**Figura 29.** Curva cinética da reação do catalisador  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ .



**Figura 30.** Curva cinética da reação do catalisador  $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ .

A constante de velocidade da reação foi obtida a partir do coeficiente angular das retas de regressão linear, mostrando um valor de  $12,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $21,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para os materiais de cério(III) e alumínio(III), respectivamente. Dados reportados na literatura mostraram valores de 5,7, 5,9 e  $8,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para as constante de velocidade das zeólitas HZSM-5, HY e HBEA, respectivamente.<sup>45</sup> Embora as diferentes condições reacionais (vide Tabela 8) limitem uma comparação efetiva, os catalisadores apresentaram valores superiores utilizando condições de reação mais brandas. Dentre eles, o catalisador [Al(DS)<sub>3</sub>] apresentou um valor quase duas vezes maior que o catalisador [Ce(DS)<sub>3</sub>].

O mecanismo da reação de esterificação catalisada por sítios ácidos de Lewis ocorre através do ataque nucleofílico do grupo C=O do ácido carboxílico aos orbitais LUMO dos sítios ativos dos catalisadores. Esta interação polariza os grupos C=O e provoca a formação de um carbocátion, vide Esquema 5. Este último sofre um ataque nucleofílico do álcool e forma um intermediário tetraédrico que elimina uma molécula de água e produz o éster. A maior atividade do material de alumínio(III) pode estar relacionada ao maior caráter duro desse cátion, os átomos de oxigênio do grupo C=O de ácidos carboxílicos de cadeia curta são bases duras e, portanto, preferem se coordenar a ácidos duros de Lewis.<sup>68</sup> Devido ao pequeno raio iônico do alumínio(III) ( $r_+ = 0,54 \text{ \AA}$ ) quando comparado ao cério(III) ( $r_+ = 1,01 \text{ \AA}$ ), o  $\text{Al}^{3+}$  apresentará uma maior densidade de carga e, conseqüentemente, um maior caráter duro. Cálculos teóricos utilizando os raios iônicos ( $r_+$ ) desses cátions na fórmula  $3e/(4/3)\pi r_+^3$ , onde 3 é a carga do cátion e e é a carga do elétron, forneceram valores de  $4,68 \text{ e\AA}^{-3}$  e  $0,70 \text{ e\AA}^{-3}$  para o  $\text{Al}^{3+}$  e o  $\text{Ce}^{3+}$ , respectivamente.



**Esquema 5.** Mecanismo proposto da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico utilizando catalisadores ALSCs.

# CONCLUSÕES

## 4. Conclusões

Neste trabalho foi realizada a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores ácidos de Lewis/surfactante combinados derivados do surfactante dodecilsulfato com os cátions zircônio(IV), cério(III) e alumínio(III). Dentre eles, a variação da concentração de ácido clorídrico não alterou consideravelmente a síntese do catalisador de zircônio(IV), resultando em materiais com composições similares devido à estabilidade do *cluster* tetrâmico  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  em solução. A composição química dos materiais preparados foi determinada por análise elementar (CHN e TG/DTG/DTA) e confirmada por IVTF, RMN- $H^1$  e análises térmicas. As fórmulas obtidas foram  $[Zr_{4,0}(OH)_{12,0}(DS)_{4,0}] \cdot 6,7H_2O$ ,  $[Ce(DS)_{3,0}] \cdot 1,9H_2O$  e  $[Al(DS)_{3,0}] \cdot 6,5H_2O$ . A análise por DRX evidenciou que os sólidos obtidos apresentam uma estrutura lamelar bidimensional, onde as moléculas de surfactante estão empacotadas em um arranjo cabeça-cabeça/cauda-cauda com um espaço interlamelar de 4,78, 3,76 a 2,71 nm para os materiais de zircônio(IV), cério(III) e alumínio(III), respectivamente. O estudo da atividade catalítica dos catalisadores sintetizados utilizou a esterificação do ácido acético com álcool benzílico como reação modelo. Resultados iniciais com razão molar 1:1 (ácido:álcool) mostraram que o catalisador de zircônio(IV) alcançou valores de 66,8 e 74,5%, o de cério(III) de 86,0% e 84,8% e o de alumínio(III) de 84,1% e 82,7% de conversão após 2 e 3 h de reação, respectivamente, sendo a seletividade em todos os casos igual a 100%. Para encontrar as melhores condições reacionais estudou-se a variação da razão molar dos reagentes nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool), da temperatura em 40, 60 e 80 °C, da quantidade de catalisador em 5, 10 e 20% m/m em relação ao ácido acético e do tempo. Os melhores resultados foram obtidos com razão molar

2:1, temperatura de 60 °C e 5% de catalisador após 2 h de reação. Os catalisadores de cério(III) e alumínio(III) apresentaram os melhores resultados, obtendo 91,8 e 94,8%, respectivamente. O estudo cinético desses materiais na reação de esterificação revelou as constantes de velocidade ( $k$ ) através do coeficiente angular obtido da linearização das curvas de conversão *versus* tempo. Os valores encontrados para os catalisadores de cério(III) e alumínio(III) foram 0,0124 e 0,0215  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. A maior atividade do material de alumínio(III) pode estar relacionada ao maior caráter duro desse cátion, os átomos de oxigênio do grupo C=O de ácidos carboxílicos de cadeia curta são bases duras e, portanto, preferem se coordenar a ácidos duros de Lewis.

Como perspectiva de futuro para este trabalho recomenda-se o estudo de ciclos reacionais dos catalisadores preparados na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico nas condições ideais determinadas experimentalmente. Além disso, sugere-se a síntese dos melhores catalisadores com variação do tamanho da cadeia do surfactante. A caracterização e aplicação desses materiais forneceram uma nova rota sintética para a produção de ésteres e contribuem para aumentar o conhecimento de catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados.

## 5. Referências

1. Berzelius, J. J.; *Ann. Chim. Phys.* **1836**, *61*, 146.
2. Robertson, A. J. B.; *Platinum Metals Rev.* **1975**, *19*, 64.
3. Aftalion, F.; *History of the International Chemical Industry: From the Early Days to 2000*, 2<sup>nd</sup> ed.; Chemical Heritage Press: Philadelphia, USA, 2001.
4. Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; *Green Chem.* **2010**, *12*, 743.
5. Osborn, J. A.; Wilkinson, G.; Young, J. F.; *Chem. Comm.* **1965**, 17.
6. Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G.; *Chem. Comm.* **1965**, 131.
7. Constantino, V. R. L.; Araki, K.; Silva, D. O.; Oliveira, W.; *Quím.Nova* **2002**; 25,490.
8. Peacock, J. M.; Parker, A. J.; Ashmore, P. G.; Hockey J. A.; *J.Catal.* **1969**, *15*, 398.
9. Siegel, S.; Smith, G. V.; Dmuhovsky, B.; Dubbell, D.; Halpern, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3136.
10. Charles J. P.; Edward J. R.; *US pat.* 3,140,249 A **1964**.
11. Helden, R.; Kohll, C. F.; Medema, D.; Verberg, G.; Jonkhoff, T.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 961.
12. Lanewala, M. A.; Bolton, A. P.; *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3107.
13. Schrock, R. R.; Osborn, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
14. Oyama, S. T.; Somorjai, G. A.; *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 765.
15. Christopher, P.; Linic, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11264.
16. Smith, M. B.; March, J.; *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. 6<sup>th</sup> ed.; Wiley-Interscience: New Jersey, USA, 2007.
17. Guisnet, M; Ribeiro, F. A.; *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1<sup>a</sup> ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, Portugal, 2004.

18. Lewis, G. N.; *Valence and The Structure of Atoms and Molecules*, 1<sup>st</sup> ed.; The Chemical Catalog Company, Inc.: New York, USA, 1923.
19. Corma, A.; García, H.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
20. Yi, Z.; Zhihao Z.; Yingmei H.; Ruirui H.; Xu C. J.; *Tetrahedron* **2013**, *69*, 11080.
21. Inoue, T; Yamaguchi, M.; Ishimitsu, K.; *WO pat. 9313060* **1993**.
22. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1992.
23. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; Prentice Hall: New Jersey, USA, 1992.
24. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A* **2009**, *355*, 139.
25. Forsberg, J. H.; Spaziano, V. T.; Balasubramanian, T. M.; Liu, G. K.; Kinsley, S. A.; Diuckworth, C. A.; Poteruca, J. J.; Brown, P. S.; Miller, J. L.; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017.
26. Répichet, S.; Zwick, A.; Vendier, L.; Le Roux, C.; Dubac, J.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 993.
27. Mukaiyama, T.; *Org. React.* **1982**, *28*, 203.
28. Kobayashi, S.; *Chem. Lett.* **1991**, 2187.
29. Kobayashi, S.; Manabe, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1373.
30. Kobayashi, S.; Mori, Y.; Nagayama, S.; Manabe, K.; *Green Chem.* **1999**, *1*, 175.
31. Mattos, F. C. G.; Souza, J. A. S.; Cotrim, A. B. A.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Ghesti, G. F.; *Appl. Catal. A* **2012**, *423-424*, 1.
32. Ghesti, G. F.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
33. Gang, L.; Xinzong, L.; Eli, W.; *New J. Chem.* **2007**, *31*, 348.
34. Pradhan, K.; Paul, S.; Das, A. R.; *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3105.

35. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Khoshnood, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *274*, 109.
36. Hasaninejad, A.; Zare, A.; Zolfigol, M. A.; Shekouhy, M.; *Synth. Comm.* **2009**, *39*, 569.
37. Walther, C.; Rothe, J.; Fuss, M.; Büchner, S; Koltsov, S; Bergmann, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 409.
38. Otera, J.; *Esterification: Methods, Reactions and Applications*, 1<sup>st</sup> ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003.
39. Liu, W. T.; Tan, C. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3281.
40. Marchetti J.M.;Errazu A.F.; *Fuel* **2008**, *87*, 3477.
41. Sejidov F. T.; Mansoori Y.; Goodarzi N.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *240*, 186.
42. Corma, A.; Garcia, H.; *Catal. Today* **1997**, *38*, 257.
43. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Chary, K. V. R.; Narayanan, S.; *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 161.
44. Lasperas, M.; Graffin, P.; Geneste, P.; *J. Catal.* **1993**, *139*, 362.
45. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Narayanan, S.; *Appl. Catal. A* **2004**, *273*, 1.
46. Sawant, D. P.; Vinu, A.; Justus, J.; Srinivasu, P.; Halligudia, S. B.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *276*, 150.
47. Roy, R.; Bhatia, S.; *J. Chem. Tech. Biotech.* **1987**, *37*, 1.
48. Patel, A.; Singh, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *195*, 240.
49. D'Souza, J.; Nagaraju, N.; *Indian J. Chem. Tech.* **2006**, *13*, 605.
50. Borges, L. D.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2014.
51. Zhou, H.; Yang, J.; Ye, L.; Lin, H.; Yuan, Y; *Green Chem.* **2010**, *12*, 661.
52. Ghosh, A.; Stellacci, F.; Kumar, R.; *Catal. Today* **2012**, *198*, 77.
53. Borges, L. D.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2014.
54. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.

55. Souza, N. B.; Macedo, J. L.; Relatório Final de Iniciação Científica (ProIC), Universidade de Brasília, Brasil, 2015.
56. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1970.
57. Kartha, V.B.; Leitch, L.C. ; Mantsch, H.H. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 28.
58. Machida, M.; Kawamura, K.; Kawano, T.; Zhang, D.; Ikeue, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3084.
59. Scheuing, D.R.; Weers, J.G. *Langmuir* **1990**, 6, 665.
60. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1991.
61. Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F.; *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, 1<sup>st</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1974.
62. Sicard, L.; Llewellyn, P. L.; Patarin, J.; Kolenda F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 195.
63. Coiro, V. M.; Manigrasso, M.; Mazza, F.; Pochetti, G.; *Acta Cryst. C* **1987**, 43, 850.
64. Sundell, S.; *Acta Chem. Scand. A* **1977**, 31, 799.
65. Sperline, R. P.; *Langmuir* **1997**, 13, 3715.
66. Matias, A. E. B.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2014.
67. Madon, R. J.; Boudart, M.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, 21, 438.
68. Ho, T.-L.; *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1.