



**UnB – Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química – Laboratório de Catálise**

**André Baroni Lacava**

Síntese e caracterização de catalisadores de zeólita

\*BEA impregnada com pentóxido de nióbio e  
aplicação em reação de esterificação

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

**BRASÍLIA – DF**

**2019**



**UnB – Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química – Laboratório de Catálise**

**André Baroni Lacava**

**Síntese e caracterização de catalisadores de zeólita**  
**\*BEA impregnada com pentóxido de nióbio e**  
**aplicação em reação de esterificação**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

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

**BRASÍLIA – DF**  
**2019**

## Resumo

Catalisadores heterogêneos desenvolvem um papel fundamental na indústria petroquímica e na produção de biocombustíveis. Nessa área, zeólitas, óxidos de metais de transição e polioxometalatos são vastamente estudados devidos as suas propriedades como catalisadores, seja pela alta área superficial, acidez, estabilidade em condições adversas ou outros fatores. Neste trabalho, foram preparados catalisadores de pentóxido de nióbio suportados em zeólita BEA\* desaluminizada em 70% de seu conteúdo de alumínio e catalisador de HPW (ácido 12-tungstofosfórico) suportado em zeólita BEA\* na forma protônica. As impregnações foram feitas pelo método de impregnação aquosa, e a desaluminização da zeólita foi feita pelo método de remoção com hexafluorossilicato de amônio (HFSA). Os catalisadores foram caracterizados por diferentes métodos, DRX, FTIR, TG/DTG, adsorção gasosa de piridina, fisissorção de N<sub>2</sub> líquido, RMN de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si. As análises de DRX mostraram a prevalência da estrutura zeolítica após os processos de desaluminização e impregnação, viu-se também bom grau de dispersão para amostra contendo 10% m/m de nióbio e 40% de HPW, além da amostra contendo 30% de nióbio apresentar a formação de picos cristalinos referente à fase T (ortorrômbico). Pela análise de TG/DTG das amostras adsorvidas com piridina constatou-se a variação do número de sítios ácidos pelo processo de desaluminização, que causou a redução desse número, e o aumento dos sítios ácidos com impregnação de espécies ácidas. Os catalisadores foram aplicados em reação de esterificação de ácido oleico com etanol, as reações foram realizadas a 100 °C, com proporção molar ácido:álcool de 1:6 e proporção catalisador:ácido em massa de 1:10, variou-se o tempo reacional de 1 a 4 horas e os produtos reacionais foram quantificados por <sup>1</sup>H RMN. Para o catalisador contendo 40% de HPW em zeólita BEA\* obteve-se um valor de conversão de 89% em 4 horas de reação. Os demais catalisadores apresentaram baixo valor de conversão, entre 15 e 18%. Constatou-se aumento da conversão após processo de desaluminização da zeólita \*BEA e a presença do pentóxido de nióbio não apresentou um efeito positivo na conversão da reação.

## Abstract

Heterogeneous catalysts play a key role in the petrochemical industry and production of biofuels. In this area, zeolites, transition metal oxides and polyoxometalates are extensively studied due to their properties as catalysts, either by high surface area, acidity, stability under adverse conditions or other factors. In this work, niobium pentoxide catalysts supported on BEA \* zeolite dealuminated in 70% of their aluminum content and HPW (12-tungstophosphoric acid) catalyst supported on BEA \* zeolite in proton form were prepared. The impregnations were done by aqueous impregnation method, and the zeolite dealumination was done by the ammonium hexafluorosilicate (HFSA) removal method. The catalysts were characterized by different methods, XRD, FTIR, TG / DTG, pyridine gas adsorption, liquid N<sub>2</sub> physisorption, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR. The XRD analysis showed the prevalence of the zeolitic structure after the processes of dealumination and impregnation. A good dispersion degree was also found for sample containing 10% m / m niobium and 40% HPW, besides the sample containing 30% niobium to present the formation of crystalline peaks related to the T phase (orthorhombic). By TG / DTG analysis of the adsorbed samples with pyridine, the variation of the number of acid sites by the process of dealumination, which caused the reduction of this number, and the increase of the acid sites with impregnation of acidic species was verified. The catalysts were applied in the esterification reaction of oleic acid with ethanol, the reactions were carried out at 100 ° C, with acid: alcohol molar ratio of 1:6 and catalyst: acid ratio in mass of 1:10, reaction time was varied of 1 to 4 hours and the reaction products were quantified by <sup>1</sup>H NMR. For the catalyst containing 40% HPW in BEA \* zeolite a conversion value of 89% was obtained in 4 hours of reaction. The other catalysts had a low conversion value, between 15 and 18%. It was verified an increase in the conversion after the process of dealumination of the zeolite \* BEA and the presence of niobium pentoxide did not present a positive effect on the conversion of the reaction.

## Sumário

1.Introdução .....	1
2.Revisão da literatura .....	2
2.1 Zeólitas .....	2
2.2 Desaluminização .....	6
2.3 Impregnação de espécies ativas em suportes.....	8
2.3.1 Impregnação com nióbio .....	9
2.3.2. Impregnação com $H_3PW_{12}O_{40}$ .....	10
2.4 Esterificação .....	12
3. Objetivos .....	13
3.1 Objetivo geral.....	13
3.2 Objetivos específicos .....	13
4. Materiais e Metodologia .....	14
4.1 Reagentes .....	14
4.2 Metodologia .....	14
4.2.1 Desaluminização da zeólita *BEA .....	14
4.2.2 Preparação dos catalisadores suportados por impregnação aquosa	15
4.3 Técnicas de caracterização .....	16
4.3.1 Difração de raios X (DRX) .....	16
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	16
4.3.3 Parâmetros texturais .....	16
4.3.4 Adsorção gasosa de piridina .....	16
4.3.5 Termogravimetria e Análise termogravimétrica diferencial (TG e DTG)	17
4.3.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}Al$ e $^{29}Si$ (MAS RMN de $^{27}Al$ e $^{29}Si$ ) .....	17
4.4 Reação de esterificação .....	18

4.4.1	Quantificação dos produtos de reação.....	18
5.	Resultados e Discussão.....	18
5.1	Caracterização estrutural.....	18
5.1.1	Difração de raios X.....	18
5.1.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	19
5.1.3	Parâmetros texturais e adsorção gasosa de piridina.....	20
5.1.5	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si (MAS RMN <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si) .....	22
5.2	Quantificação dos produtos reacionais.....	24
6.	Conclusão .....	26
	Referências .....	28

### Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura das zeólitas X, Y, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22.....	4
<b>Figura 2.</b> Modelo de sítios de Brønsted de A) zeólitas e B) aluminossilicatos amorfos.....	6
<b>Figura 3.</b> Estrutura esquemática do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	10
<b>Figura 4.</b> Estrutura primária, secundária e terciária de polioxometalatos.....	11
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de reação de esterificação via catálise ácida.....	12
<b>Figura 6.</b> Difratogramas de raios X das amostras $\text{NH}_4\text{B}$ , HB, BD70Q, 10Nb/BD70Q, 30Nb/BD70Q e 40HPW/HB.....	19
<b>Figura 7.</b> Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras $\text{NH}_4\text{B}$ , HB, BD70Q, 10Nb/BD70Q, 30Nb/BD70Q e 40HPW/HB.....	20
<b>Figura 8.</b> Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.....	23
<b>Figura 9.</b> Espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ deconvoluídos das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.....	24
<b>Figura 10.</b> Resultados da reação de esterificação do ácido oleico com etanol.....	24
<b>Figura 11.</b> Resultados da reação de esterificação do ácido oleico com etanol.....	25

### Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Classificação de zeólitas com relação ao tamanho de poro.....	4
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros texturais e número de sítios ácidos.....	21

### Lista de Abreviaturas

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
HFSA – Hexafluorossilicato de amônio
HPW – Ácido 12-tungstofosfórico
DRX – Difração de Raios X
FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier
TG – Termogravimetria
DTG – Termogravimetria derivada
MAS RMN – Ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico
RMN $^1\text{H}$ – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN $^{27}\text{Al}$ – ressonância magnética nuclear de alumínio
RMN $^{29}\text{Si}$ – ressonância magnética nuclear de silício
EFAL – espécie de alumínio extra rede

## 1.Introdução

Ésteres são compostos químicos com alta demanda na indústria e têm sido estudados como alternativa aos combustíveis fósseis (AJAIKUMAR; PANDURANGAN, 2007; NAIK et al., 2010). Sua produção costuma ser realizada pela catálise ácida ou básica da condensação de um álcool com um ácido carboxílico (NAIK et al., 2010). Os ácidos minerais, tradicionalmente utilizados na indústria para esse propósito, causam certo impacto ambiental e por isso a produção de ésteres requer tratamento posterior do meio reacional para reduzir danos ambientais do procedimento. Tendo isto em mente, uma série de estudos têm sido realizados com catalisadores sólidos, com intuito de substituir ou reduzir o uso de ácidos minerais (ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001).

Diversos sólidos têm sido estudados como catalisadores ácidos, tais como, zeólitas, heteropoliácidos, óxidos de metais de transição e óxidos de metaloides (FREITAS; DIAS, 2017, OLIVEIRA; DIAS 2007; BRAGA et al., 2008). Esses compostos apresentam acidez estrutural e podem ser facilmente removidos do meio reacional por filtração, o que os torna interessantes para o desenvolvimento da Química Verde. Muitos estudos têm sido direcionados na busca da compreensão desses compostos, e na combinação deles, gerando assim materiais de propriedades mistas (BRAGA et al., 2008).

As zeólitas são aluminossilicatos de estrutura cristalina que apresentam propriedades atrativas para a catálise heterogênea. Apresentam alta área superficial, alta estabilidade em água, possuem sítios ácidos em sua estrutura, e canais de tamanhos bem definidos que servem como peneiras moleculares. A alteração estrutural das zeólitas tem sido investigada com intuito de obter materiais com maior força ácida, o que se traduz em capacidade catalítica (MÜLLER; DIAS, 2017).

A desaluminização é um método de modificação da estrutura zeolítica que reduz o teor de alumínio na estrutura, e substitui a vacância gerada por átomos de silício, de forma que a estrutura cristalina seja preservada. Essa troca altera a quantidade de sítios ácidos, e altera a força dos sítios remanescentes (GIANNETTO, 1990). De forma geral, com a redução da quantidade de alumínio ocorre decréscimo do número de sítios e aumento da força dos sítios remanescentes.

Os óxidos de nióbio são empregados em diversas reações industriais devido à sua estabilidade em água e alta acidez, ressaltando-se que o Brasil detém mais de 90% da reserva mundial de nióbio (BRAGA; DIAS, 2008; BRANCO, 2016). Diversos estudos têm sido realizados na caracterização de materiais de nióbia suportada em matrizes porosas, como sílica, alumina, zeólitas etc. (BRAGA et al., 2008; BARROS et al., 2007). A combinação de diferentes materiais permite a formação de catalisadores com melhores propriedades catalíticas que os compostos individuais.

Este trabalho visa a síntese de catalisadores de zeólita \*BEA desaluminizada, impregnada com pentóxido de nióbio e com HPW separadamente, para aplicação em reação de esterificação. Esses catalisadores foram caracterizados, servindo de base para a compreensão dos resultados catalíticos da reação proposta.

## **2.Revisão da literatura**

### 2.1 Zeólitas

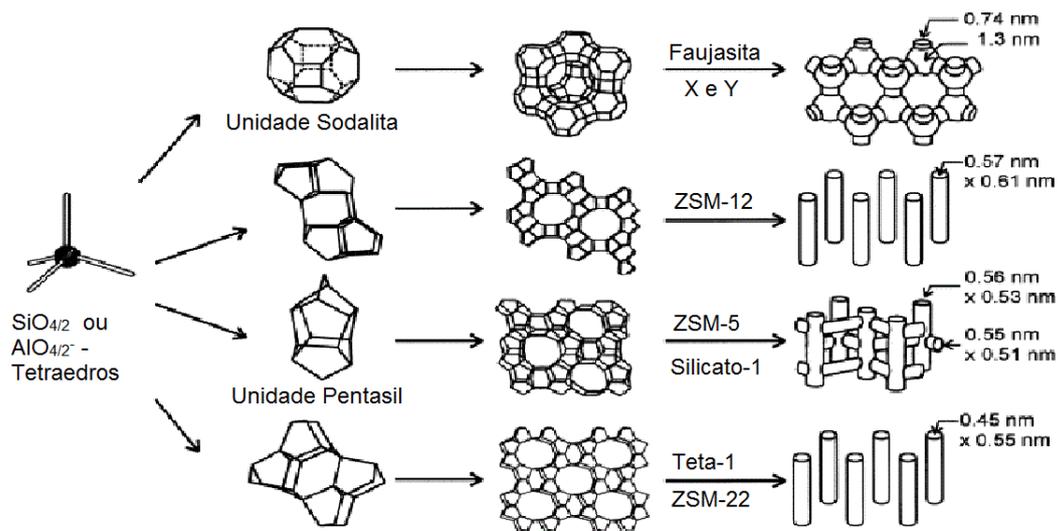
As zeólitas foram relatadas pela primeira vez pelo mineralogista sueco A. F. Crönsted no século XVIII, o qual nomeou-as após observar que liberavam vapor ao serem aquecidas em uma chama e, por causa disso a nomeação “zeólita” [do grego *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra)] (GUINET; RIBEIRO, 2004). Inicialmente, as zeólitas foram utilizadas em joalheria, mas após a descoberta de grandes bacias sedimentares, as zeólitas passaram a ser exploradas em outras áreas como catálise, adsorção e troca iônica (GUINET; RIBEIRO, 2004).

O estudo das zeólitas levou a síntese laboratorial desses materiais para contornar algumas dificuldades que se tinha ao trabalhar com material extraído de fontes naturais; a composição das zeólitas não era uniforme, e as estruturas apresentavam defeitos devido a heterogeneidade do meio onde foram formadas e a separação de outros materiais ocluídos em suas estruturas, tais como argilas, era muito difícil. (MÜLLER; DIAS, 2017) Desde Crönsted, algumas dezenas de zeólitas foram descobertas na natureza, e mais de 130 foram sintetizadas em laboratório (GUINET; RIBEIRO, 2004; MÜLLER; DIAS, 2017). Além disso, cálculos teóricos preveem a possibilidade de um número muito maior de estruturas (GUINET; RIBEIRO, 2004; MÜLLER; DIAS, 2017; FREITAS; DIAS, 2017).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de fórmula  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$  onde M é um cátion, n a valência do cátion e x+y o número total de tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4^-$  por cela unitária (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Com o grande número de zeólitas possíveis em termos de estrutura e composição, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu zeólita como sendo qualquer estrutura tridimensional formada por tetraedros coordenados entre si por átomos de oxigênio, e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos tetraédricos a cada 1000 Å (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

A IUPAC designou códigos de 3 letras maiúsculas para identificar cada estrutura zeolítica. Os códigos podem ser baseados na estrutura (FAU para faujasita), ou nos pesquisadores envolvidos na descoberta (MFI para Mobil Finance Incorporation). (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Algumas estruturas podem apresentar polimorfismos, devido à formação de cristais intercrescidos e para diferenciar as estruturas é adicionado um asterisco ao nome da estrutura intercrescida (\*BEA). (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Dentre as zeólitas, as formas FAU, MFI, \*BEA, MOR e SAPO, foram extensamente estudadas e empregadas na indústria em diversas aplicações (GUISNET; RIBEIRO, 2004; MÜLLER; DIAS, 2017; GIANNETTO, 1990).

Em 1968, W. M. Meier propôs que a formação das macroestruturas zeolíticas ocorre pelo agrupamento de unidades secundárias de construção (SBU). Inicialmente foram propostas 8 unidades de construção e em 2007 esse número já havia crescido para 23 unidades básicas (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). A mesma unidade secundária de construção pode gerar diferentes estruturas tridimensionais e apesar dessas estruturas possuírem as mesmas subunidades, elas são materiais com propriedades diferentes. O que leva a formação desses diferentes materiais é a proporção Si/Al da rede. A Figura 1 apresenta o processo de formação de algumas estruturas zeolíticas.



**Figura 1.** Estrutura das zeólitas X, Y, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22 (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas recebem uma classificação geral baseada no tamanho de seus poros, uma vez que possuem tamanho bem definido. Os diâmetros de poros específicos de cada estrutura fazem com que as zeólitas sejam peneiras moleculares, permitindo a passagem de moléculas apenas com dimensões inferiores aos poros. Tal propriedade das zeólitas permite a aplicação em sistemas de filtração, catálise com seletividade de forma de reagentes, estados de transição e produtos. Uma classificação por tamanho de poros é mostrada na Tabela 1 (GUINET; RIBEIRO, 2004; GIANNETTO, 1990).

**Tabela 1.** Classificação de zeólitas com relação ao tamanho de poro (GIANNETTO, 1990).

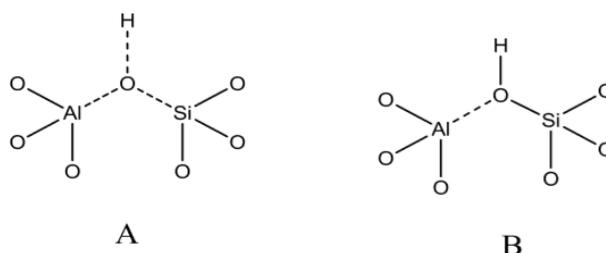
Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$ , $\Omega$
poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
poro pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

A relação Si/Al na estrutura zeolítica é fator determinante de suas propriedades ácidas, uma vez que a maior parte dos sítios ácidos de Brønsted é determinado pelo número de átomos de Al na rede. Grande parte das reações catalisadas por ácido são feitas por centros protônicos. Nas zeólitas, os sítios protônicos mais significativos são formados pelos grupos hidroxilas em ponte Al-(OH)-Si. Dessa forma, o número teórico máximo de sítios ácidos é igual ao número de átomos de Al na estrutura (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Segundo a regra de Loewenstein, não existem ligações Al-O-Al na rede e portanto, obtêm-se um máximo de sítios ácidos em uma estrutura com razão Si/Al de 1 (8,3 mmol de H<sup>+</sup> por grama de zeólita) (GUISNET; RIBEIRO, 2004), como é o caso da zeólita A (GIANNETTO, 1990). Todavia, mesmo que a zeólita A possua a razão Si/Al ideal, o número real de sítios ativos é sempre inferior ao número teórico máximo, o que ocorre devido à uma troca incompleta de cátions e de fenômenos de desidroxilação durante a ativação do catalisador a temperaturas elevadas (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Outro fator importante determinado pela razão Si/Al é a força ácida dos sítios. Em uma estrutura zeolítica, os sítios protônicos podem ser formados por grupos silanóis, por espécies de Al extra rede ou por grupos hidroxilas em ponte. Desses, os dois primeiros apresentam menor atividade, e o terceiro é o tipo de sítio mais ativo e significativo para catálise ácida (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A força de sítios ácidos em estruturas zeolíticas é maior do que em aluminossilicatos amorfos. Essa observação foi explicada pela proposição de diferentes estruturas de sítios ácidos. Nas zeólitas, o cristal sofre um reajuste global, de forma que as ligações Al-O e Si-O sejam praticamente equivalentes e esse efeito promove uma forte interação entre o grupo OH e o átomo de alumínio, aumentando assim, o carácter ácido da ligação O-H. Nos sólidos amorfos não há um ajuste das ligações Al-O e Si-O, de forma que ocorrem interações fracas entre grupos silanóis e átomos de Al. As estruturas propostas estão demonstradas na Figura 2 (GUISNET; RIBEIRO, 2004).



**Figura 2.** Modelo de sítios de Brønsted de A) zeólitas e B) aluminossilicatos amorfos (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Outro fator relacionado a atividade de um sítio envolve os átomos ligados ao grupo (OH), tendo sido constatado que em espécies zeolíticas observa-se a seguinte ordem de acidez:  $\text{Si(OH)} < \text{Si(OH)Ga} < \text{Si(OH)Al}$  nessa série, e a acidez segue a ordem de eletronegatividade dos átomos ligados ao átomo de O. Outros fatores que influenciam a força dos sítios são o ângulo de ligação Al-(OH)-Si, a densidade de Al, a taxa de permuta protônica, e as interações entre os sítios de Lewis e de Brønsted (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Desses fatores, uma das formas de avaliar o efeito da densidade de Al têm sido pelo processo de desaluminização.

## 2.2 Desaluminização

A resistência térmica e hidrotérmica de materiais zeolíticos é aumentada com a diminuição da quantidade de alumínio intrarreticular, isto é, aumentando-se a razão Si/Al. Entretanto, as tentativas de síntese de zeólitas como X e Y com altos teores de Si não surtiram bons resultados. Por isso, as técnicas de desaluminização se tornaram muito estudadas como forma de modificação estrutural das zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Os processo de desaluminização são baseados em duas vertentes, a desaluminização por intercâmbio, onde a vacância gerada pelo alumínio extraído é preenchida por um átomo de silício proveniente de um agente externo ( $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ , etc.) e a desaluminização por remoção, onde não ocorre reposição de átomos de silício à estrutura pelo agente externo, sendo as técnicas mais comuns a desaluminização por vapor de água, com ácidos, com reagentes voláteis e com agentes complexantes (GIANNETTO, 1990; KIM; CHOI; RYOO, 2010).

Durante o processo de desaluminização, a cristalinidade da zeólita pode ser comprometida ou não, a depender da estabilidade do cristal, condições reacionais tais como temperatura, quantidade de solvente, grau de desaluminização, tempo reacional etc (GIANNETTO, 1990; MÜLLER; DIAS, 2017).

A técnica pelo uso de hexafluorossilicato de amônio (HFSA), desenvolvida por Skeels e Breck (1984, 1991) consiste em reagir a zeólita de interesse com uma solução aquosa de HFSA. Os grupos fluorossilicatos são hidrolisados em solução, gerando íons fluoreto e hidróxido de silício, sendo o primeiro responsável pela desaluminização, e o segundo pela reposição da vacância gerada na rede (GIANNETTO, 1990).

Posteriormente, observou-se que os materiais tratados com soluções aquosas de HFSA não apresentavam boa reprodutibilidade de resultados, onde diversos fatores influenciavam no grau de desaluminização, tais como, pH da solução, tempo reacional, temperatura da solução etc. Além disso, a desaluminização por solução aquosa era restrita a um número máximo de átomos de alumínio por célula unitária (cerca de 28 para zeólita Y). Para contornar essas dificuldades, Beyer, Borbély-Pálné e Wu desenvolveram um método de desaluminização onde os materiais eram macerados e mantidos à uma temperatura próxima da de decomposição do complexo  $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$  (BEYER; BORBÉLY-PÁLNÉ; WU 1994; BEYER; BORBÉLY-PÁLNÉ, 2003).

Müller e Dias (2017) avaliaram os efeitos do processo de desaluminização com HFSA na cristalinidade, acidez e propriedades catalíticas de zeólitas. Foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura reacional, solvente de lavagem, temperatura de lavagem, umidade do meio reacional e teor de desaluminização. A análise dos parâmetros foi feita tomando os resultados de conversão da reação de desidratação de etanol catalisada pelos catalisadores modificados. Com isso, chegou-se às condições reacionais que permitiam a preparação do melhor catalisador em termos catalíticos.

O grau de desaluminização mostrou que uma maior desaluminização gera catalisadores com índice de conversão catalítica maior, entretanto, viu-se que estruturas mais frágeis, como da zeólita Y sofrem mudanças estruturais com grandes quantidades de HFSA, enquanto com outras como a \*BEA, isso não

ocorre. Para contornar esse problema, sugeriu-se processos sucessivos de desaluminização das estruturas mais frágeis.

O tipo de solvente de lavagem e sua temperatura indicaram efeitos tanto na conversão catalítica quanto na área superficial dos catalisadores, tendo sido constatado maior conversão e maior área superficial dos catalisadores lavados com solução tampão de acetato de amônio (pH 6,8) à temperatura ambiente em relação aos materiais lavados com água à temperatura ambiente ou mesmo quente.

A temperatura reacional foi avaliada em 150 °C e 190°C, sendo a maior temperatura a melhor condição para tratamento dos catalisadores. A temperatura tem um papel importante na reação com HFSA, uma vez que a temperaturas baixas o reagente se torna pouco reativo, e sofre decomposição caso a temperatura seja muito elevada.

A ausência ou presença de umidade durante a mistura de HFSA com zeólitas também mostrou ter impactos no efeito catalítico, sendo a umidade um fator favorável à conversão.

### 2.3 Impregnação de espécies ativas em suportes

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na indústria, poucos são substâncias puras, como é o caso da platina para reação de hidrogenação. A maioria dos catalisadores tem em sua composição, um constituinte em baixa concentração que confere maior estabilidade, seletividade ou atividade (CIOLA, 1981).

A combinação de diferentes materiais para compor um catalisador pode ser feita pelo depósito de um reagente ativo sobre um suporte. Esse deve conferir ao material propriedades como estabilidade mecânica, estabilidade química, condutividade térmica, e permitir boa dispersão do reagente ativo, evitando assim a sinterização de cristais e consequente desativação do catalisador (CIOLA, 1981).

Outras vezes a atividade catalítica é significativa apenas pela combinação de diferentes materiais, como é o caso de alumina depositada em sílica. Este é inerte para craqueamento catalítico, enquanto a alumina é fracamente ativa, contudo, a combinação é altamente ativa, por possuir em sua estrutura uma superfície fortemente ácida (CIOLA, 1981).

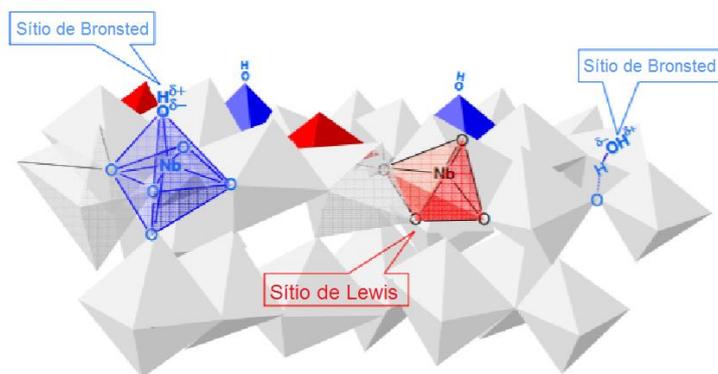
Considera-se como suporte de catalisador o material que constituir maior parte do catalisador, e que sirva de base, suporte ou ligante de um constituinte ativo. A incorporação de um componente ao suporte pode ser feita através de diversas técnicas, tais como impregnação, precipitação, co-precipitação, mistura mecânica, adsorção em fase de vapor e adsorção em fase líquida (CIOLA, 1981).

O método de impregnação consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente, e então calcinar o material, decompondo assim o sal precursor do agente ativo. Dessa forma, pode-se obter um sólido com boa dispersão em sua superfície (CIOLA, 1981).

Apesar de muito empregada, esta técnica tem como objeção a formação de materiais não uniformes, devido ao carreamento do princípio ativo por moléculas do solvente durante fase de evaporação. Para evitar essa questão, a evaporação deve ser realizada em baixas temperaturas (60 - 80 °C para soluções aquosas) (CIOLA, 1981).

### 2.3.1 Impregnação com nióbio

Catalisadores de nióbio suportado têm sido aplicados em diversos processos devido à alta seletividade, atividade e estabilidade desses materiais. Reações de desidratação, esterificação, benzilação, redox estão entre as reportadas pela literatura. (WACHS et al., 1996; MORAIS et al., 1996; VÉDRINE et al., 1996; BRAGA et al., 2008). Nakajima et al.(2011), reportaram que a atividade catalítica do pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) para reações de alilação de benzaldeído e conversão de glicose em hexa-metil-furfural (HMF), se deve principalmente aos sítios de Lewis do catalisador e a inibição dos sítios de Brønsted não afetou o rendimento das reações. Os sítios de Lewis são localizados em estruturas tetraédricas de nióbio (Figura 3), enquanto os sítios de Brønsted existem em nióbio hexacoordenado (estrutura octaédrica).



**Figura 3.** Estrutura esquemática do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Modificado de Nakajima et al.(2011).

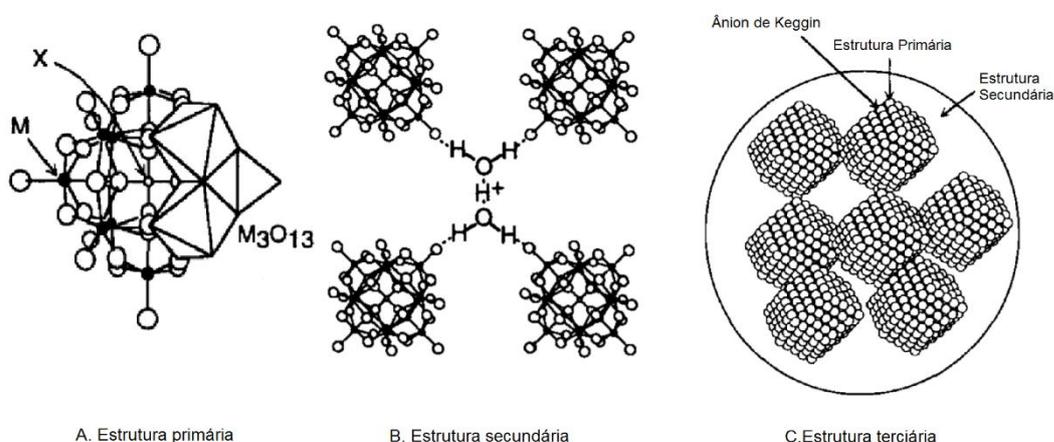
Braga e Dias (2008) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação na cristalinidade, composição e acidez de materiais impregnados com pentóxido de nióbio a partir de oxalato amoniacal de nióbio em zeólitas. Foi constatado que a temperatura de calcinação é determinante na forma cristalina do pentóxido de nióbio, tendo sido identificadas as formas monoclinicas (H e M) e ortorrômbica (T).

Os resultados indicaram que a impregnação de nióbio ao suporte aumenta a temperatura necessária para cristalização e mudança de fase dos óxidos na superfície. Além disso, observou-se que o teor utilizado de precursor representa um fator importante na formação de fase cristalina, já que em baixos teores (5-10%) dificilmente ocorre cristalização, enquanto em teores mais elevados (15 – 25%), é possível identificar a formação de fase T por difração de raios X.

### 2.3.2. Impregnação com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

O ácido 12-tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , ou simplesmente HPW) é um polioxometalato vastamente investigado em catálise devido às suas propriedades ácidas. Dentre os polioxometalatos mais investigados ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), o HPW é a estrutura que possui os sítios de Brønsted com maior acidez, sendo comparável à ácidos inorgânicos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em vantagem aos tradicionais ácidos inorgânicos, os polioxometalatos podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos, pela impregnação em suportes não solúveis, como zeólitas, sílicas, alumina, óxidos de metais de transição etc. (KOZHEVNIKOV, 1987, OLIVEIRA et al., 2007).

A elucidação estrutural dos polioxometalatos passou por significativas mudanças até que fosse atingido um consenso. Atualmente diversas estruturas são aceitas, sendo a estrutura de Keggin a de maior importância, com fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  (estrutura primária) (KOZHEVNIKOV, 1987). Em solução, os heteropoliânions estão presentes em estrutura primária, coordenados a moléculas de solventes e/ou protonadas (Figura 4). Em estado sólido, os heteropoliânions formam cristais iônicos e a organização tridimensional de estruturas primárias forma a estrutura secundária. As espécies  $H_2O_5^+$  desenvolvem um papel fundamental na estabilização das estruturas secundárias, que se organizam em estrutura cúbica. A variação da quantidade de água de cristalização influencia o tipo de empacotamento do cristal, sendo diversas formas possíveis; cúbica de corpo centrado, padrão de diamante, ortorrômbica. A organização tridimensional de estruturas secundárias forma a estrutura terciária, a qual pode ter propriedades alteradas pela troca iônica dos cátions de compensação do meio, tipo de solvente de solvatação dentre outros fatores (OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 1996).



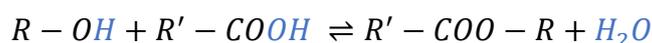
**Figura 4.** Estrutura primária, secundária e terciária de polioxometalatos. Modificada de Okuhara et al., 1996.

Oliveira e Dias (2011), avaliaram o efeito de conversão de catalisadores com diferentes proporções de HPW sobre zircônia como suporte, onde variou-se a proporção de HPW de 5 a 60%, e aplicou-se os catalisadores em reação de esterificação entre ácido oleico e etanol na proporção de 1:6 (ácido:etanol) e com uma proporção de 10% m/m de catalisador:ácido oleico. Com 4 horas de tempo

reacional os valores de conversão variaram de 39 a 97% e os maiores valores de conversão foram obtidos com maiores teores de HPW.

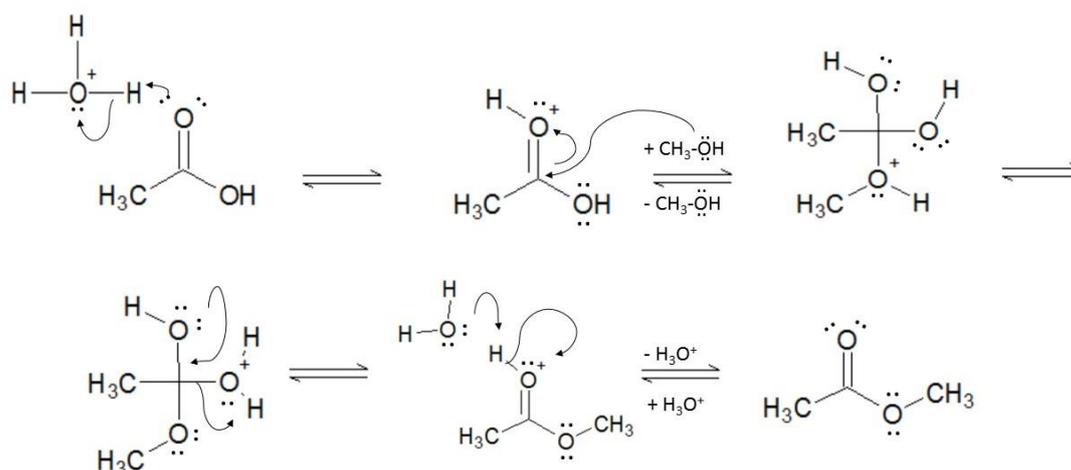
## 2.4 Esterificação

Ésteres possuem a fórmula geral  $\text{RCO}_2\text{R}$ , onde um grupo carbonílico está diretamente ligado a um grupo alcóxido ( $-\text{OR}$ ), podendo ser produzido pela reação de condensação de um ácido carboxílico e um álcool, via catálise ácida, conforme indicado na reação abaixo (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2014).



Nesse tipo de reação, a água pode ser retirada do meio de forma a deslocar o equilíbrio de reação, aumentando assim, o rendimento da reação. Isso pode ser feito pelo uso do dispositivo Dean-Starck, ou por sistemas de evaporação de água (ZOU et al. 2010; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2014).

Uma outra forma de deslocar o equilíbrio da reação é pelo excesso de um dos reagentes, optando-se por utilizar o álcool em excesso, por este ser menos dispendioso. O mecanismo tradicional de esterificação por catálise ácida está representado na Figura 5.



**Figura 5.** Mecanismo de reação de esterificação via catálise ácida, adaptado de Solomons, Fryhle e Snyder (2014).

Na primeira etapa desse mecanismo, ocorre a protonação da carbonila do ácido carboxílico pelo hidrogênio ácido do catalisador, o que faz com que a

ligação C=O se torne mais polarizada, tornando o átomo de carbono da carbonila facilmente suscetível à um ataque nucleofílico pelo par de elétrons não ligante do átomo de oxigênio do álcool.

Em seguida, segue-se reação de adição nucleofílica do oxigênio do álcool à carbonila, após protonação do grupo (OH) originário do ácido carboxílico, eliminação de água e formação de um éster protonado. A carbonila é então desprotonada, levando a formação do éster (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2014).

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente projeto visa a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos zeolíticos impregnados para aplicação em reação de esterificação do ácido oléico com etanol.

#### 3.2 Objetivos específicos

(i) Desaluminização de zeólita \*BEA (CP814E, Zeolyst, amoniacal, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ , área superficial =  $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e 0,05 % em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e Y (CBV 300, Zeolyst, amoniacal, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ , área superficial =  $925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e 2,8 % em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) em estado sólido com o hexafluorsilicato de amônio nas seguintes condições: temperatura de  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ; grau de desaluminização de 70 %mol na presença de umidade e lavagem com tampão de acetato de amônio para posterior calcinação a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa de aquecimento constante de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) por 8 h;

(ii) Impregnação aquosa de oxalato amoniacal de nióbio,  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;

(iii) Impregnação aquosa de ácido-12-tungstosfórico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;

(iv) Caracterização estrutural e morfológica dos diversos catalisadores através de análises DRX, FT-IR, TG/DTG, e MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ ;

(v) Aplicação em reações de esterificação de ácido oleico com etanol;

(vi) Elaboração do trabalho escrito (trabalho de conclusão de curso II).

Se possível, divulgação dos resultados em congressos científicos nacionais, internacionais e publicação dos resultados em periódicos científicos.

## 4. Materiais e Metodologia

### 4.1 Reagentes

- Zeólita \*BEA (CP814E, Zeolyst, amoniacal)
- Hexafluorossilicato de amônio (Aldrich Chemical Company, 98%)
- Acetato de amônio (Dinâmica Química Contemporânea LTDA, PA)
- Oxalato de nióbio amoniacal (Companhia Brasileira de Minério e Metalurgia)
- Água tratada por osmose reversa (QUIMIS, Sistema de Osmose Reversa)
- Álcool etílico (Dinâmica Química Contemporânea LTDA, PA)
- Ácido oleico (Dinâmica Química Contemporânea LTDA, P.S)
- Ácido clorídrico (Vetec Química Fina, PA)
- Ácido 12-tungstofosfórico (Sigma-Aldrich)

### 4.2 Metodologia

#### 4.2.1 Desaluminização da zeólita \*BEA

Foi adotado como base o procedimento otimizado por Müller e Dias (2017) para desaluminização das amostras. Decidiu-se usar a lavagem do material com tampão a quente ao invés de à temperatura ambiente, como foi proposto pelas autoras.

Cerca de 2 g de zeólita foram pesados em um balão de vidro de fundo redondo, onde esse sólido foi mantido em um sistema de secagem a vácuo à uma temperatura de 200 °C por 4 horas. Após esse período, o balão foi vedado com parafilm e levado ao dry-box, onde foi pesado para medir a massa de zeólita seca.

A zeólita foi retirada do dry-box e adicionou-se o agente desaluminizante (hexafluorossilicato de amônio) na quantidade de interesse. A mistura foi macerada e transferida para um copo de teflon, sendo esse mantido em cuba umidificadora por 24 horas. O material foi então calcinado em mufla a 190°C por 3 horas.

A seguir, prosseguiu-se com a lavagem a quente (90°C) do material, adicionando-se 50 mL de  $\text{AcNH}_4$  0,5 mol/L ao material e a mistura foi levada ao ultrassom por 15 minutos. Após esse tempo foi realizada a filtração a vácuo em funil com placa esmerilhada. A solução filtrada foi separada para teste de pH e teste para presença de alumínio (gotejamento de solução de  $\text{NaOH}$  1 mol/L). Adicionou-se mais 4 alíquotas de 50 mL de  $\text{AcNH}_4$  ao funil, separou-se a solução

filtrada, repetiu-se os testes de pH e de presença de alumínio. Por fim, fez-se uma última lavagem com 100 mL de água destilada.

O material foi transferido para um cadinho de porcelana, tampado com papel alumínio furado e levado à estufa por 24 horas.

A zeólita seca foi então macerada, transferida para um cadinho de platina e levada à mufla para calcinação à 550°C por 8 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

As amostras foram desaluminizadas em 70% do conteúdo total de alumínio e identificadas como BD70Q.

#### 4.2.2 Preparação dos catalisadores suportados por impregnação aquosa

O método de impregnação aquosa consiste em dissolver o reagente de interesse em água destilada com o menor volume possível.

A solução aquosa contendo o precursor do pentóxido de nióbio (oxalato amoniacal de nióbio) foi então gotejada sobre uma amostra de zeólita desaluminizada, enquanto essa foi mantida em um banho de óleo (90 - 100°C) com agitação magnética. O banho de óleo foi mantido até a evaporação completa da água.

Após aquecimento em banho de óleo, o material foi macerado e a zeólita foi então transferida para um cadinho de platina e calcinada em mufla a 450 °C por 8 horas.

Foram realizadas impregnações em 10 % e 30% da massa total de catalisador, as amostras foram identificadas como 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.

Para realizar a impregnação de HPW fez-se uso de uma solução aquosa de HCl 0,1 M. O HPW cristalino foi dissolvido nessa solução ácida, e então gotejado sobre uma amostra de zeólita \*BEA protônica, enquanto essa era mantida sobre aquecimento (90 – 100 °C) e agitação em um banho de óleo. Após completa evaporação do solvente, o material foi macerado, transferido para um cadinho e calcinado a 300 °C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Foi realizada uma impregnação com 40% da massa total do catalisador em HPW e a amostra foi identificada como 40HPW/HB.

### 4.3 Técnicas de caracterização

Os catalisadores foram caracterizados quanto à estrutura, através das técnicas de difração de raios X, infravermelho com transformada de Fourier, e ressonância magnética nuclear em estado sólido de silício ( $^{29}\text{Si}$ ) e alumínio ( $^{27}\text{Al}$ ); os parâmetros texturais foram analisados por adsorção-dessorção de nitrogênio; as propriedades catalíticas foram avaliadas por termogravimetria e a quantificação dos produtos de reação de esterificação foi feita por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ).

#### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A obtenção dos padrões de difração de raios X em amostras de pó, foi feita com o difratômetro Bruker D8 FOCUS, sendo que o equipamento faz uso de radiação  $\text{CuK}\alpha$  e possui um monocromador de grafite. As amostras foram analisadas entre  $5^\circ$  e  $50^\circ$  com incremento de  $0,05$  e velocidade de análise de  $1^\circ\text{min}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Foi utilizado o espectrômetro Thermo Scientific (modelo Nicolet 6700) para obtenção dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier de sólidos. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr na região de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.3 Parâmetros texturais

O equipamento ASAP 2020 da Micromeritics foi utilizado para determinar área superficial, diâmetro médio de poro e volume de poro pelo método de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  à temperatura de nitrogênio líquido e foi adotado o modelo BET. As amostras foram tratadas previamente a  $200^\circ\text{C}$  por 4 horas.

#### 4.3.4 Adsorção gasosa de piridina

Foi utilizado um sistema descrito por Freitas e Dias (2013) para quantificar os sítios ácidos das amostras, a partir da adsorção de piridina gasosa. As

amostras foram colocadas em pequenas placas de alumínio, essas foram postas sobre um barco de porcelana, o qual foi inserido em um forno tubular.

Para remoção de água adsorvida pelos materiais, foi ajustado fluxo de N<sub>2</sub> a 100 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura de 300 °C por 1 hora. A temperatura foi então reduzida para 150 °C, e o fluxo de N<sub>2</sub> direcionado para um recipiente com piridina líquida, mantendo-se essa condição por 1 hora e 30 minutos. Interrompeu-se então o fluxo de N<sub>2</sub> pela piridina, fazendo passar apenas nitrogênio pela amostra por mais 1 hora para a retirada da piridina fisicamente adsorvida nas amostras.

#### 4.3.5 Termogravimetria e Análise termogravimétrica diferencial (TG e DTG)

Foi utilizado o analisador termogravimétrico SDT 2960 da TA Instruments para obtenção das curvas de TG e DTG das amostras. Os sólidos foram depositados em recipientes de platina, usando-se entre 15 - 20 mg de amostra para cada análise, as quais procederam em atmosfera de N<sub>2</sub>. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup> para todas as análises e as perdas de massa foram medidas nas faixas de temperatura de 25 °C – 300 °C para água fisicamente e quimicamente adsorvida e de 300 °C – 700 °C para amostras com ou sem piridina.

#### 4.3.6 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si (MAS RMN de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si)

Foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de 600 MHz (Bruker Avance III HD Ascend) de campo 14,1 T para análise em estado sólido do ambiente químico dos átomos de silício e de alumínio nos catalisadores. As amostras foram empacotadas em rotor de zircônica e foi utilizado uma sonda de sólidos CP/MAS 1H de 4mm.

Para obtenção dos espectros de <sup>27</sup>Al foi utilizado o sal cloreto de hexaaquaalumínio(III), [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, como referência. Os espectros foram obtidos a uma velocidade de 10 KHz, duração de pulso de 0,40 µs, com intervalo entre pulsos de 1 s. Fez-se 512 aquisições de cada espectro.

Para obtenção dos espectros de <sup>29</sup>Si foi utilizado tetrametilsilano (TMS), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, como referência. Os espectros foram obtidos a uma velocidade de 10

KHz, duração de pulso de 4,25  $\mu$ s, com intervalo entre pulsos de 20 s. Fez-se 1024 aquisições de cada espectro.

#### 4.4 Reação de esterificação

A reação de esterificação foi realizada em sistema de banho tipo bloco seco (Loccus biotecnologia, DBH-S). Foi utilizado etanol e ácido oléico na proporção 6:1 álcool:ácido, e 10% da massa de catalisador. Cada catalisador foi ativado por 1 hora a 200 °C antes da reação. A temperatura da reação foi de 100 °C, o tempo reacional foi avaliado, variando de 1 a 4 horas. A quantificação dos produtos de reação foi feita por análise de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .

##### 4.4.1 Quantificação dos produtos de reação

Foi adotado o método descrito por Oliveira e Dias (2007), onde a quantificação dos produtos de esterificação por RMN de  $^1\text{H}$  é feita através da razão de sinais, como determinado pela equação abaixo:

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

Onde:

$(-\text{CH}_2)^{\#}$  se deve a um quadrupeto, relativo ao grupo O-CH<sub>2</sub> do oleato de etila na região de 4,20 – 4,00 ppm.

$(-\text{CH}_2)^{*}$  se deve a um triplete, relativo ao carbono alfa ao grupo acila do ácido oleico na região de 2,31- 2,20 ppm, correlacionando-se diretamente à quantidade de oleato de etila e ácido oleico.

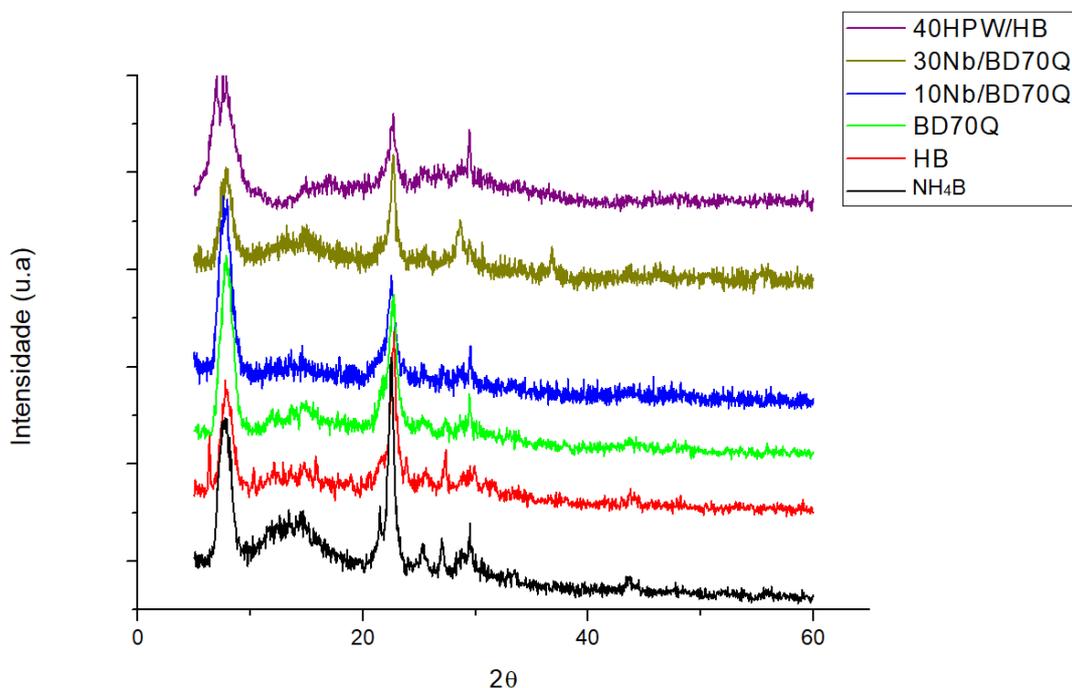
## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização estrutural

#### 5.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X de amostras de pó estão presentes na Figura 6, podendo-se observar a existência dos 2 principais picos da zeólita BEA\* em 7,5° e 23° no difratograma de cada amostra, o que indica a conservação da estrutura zeolítica após os processos de desaluminização e de impregnação. Para as amostras impregnadas, a amostra contendo 10% de nióbio não

apresentou nenhum pico de difração além dos do suporte, o que indica um bom grau de dispersão na superfície do suporte, enquanto a amostra contendo 30% mostrou formação de novos picos em 28° e 36°, devido a cristalização do nióbio em fase T (ortorrômico, BRAGA et al., 2008).



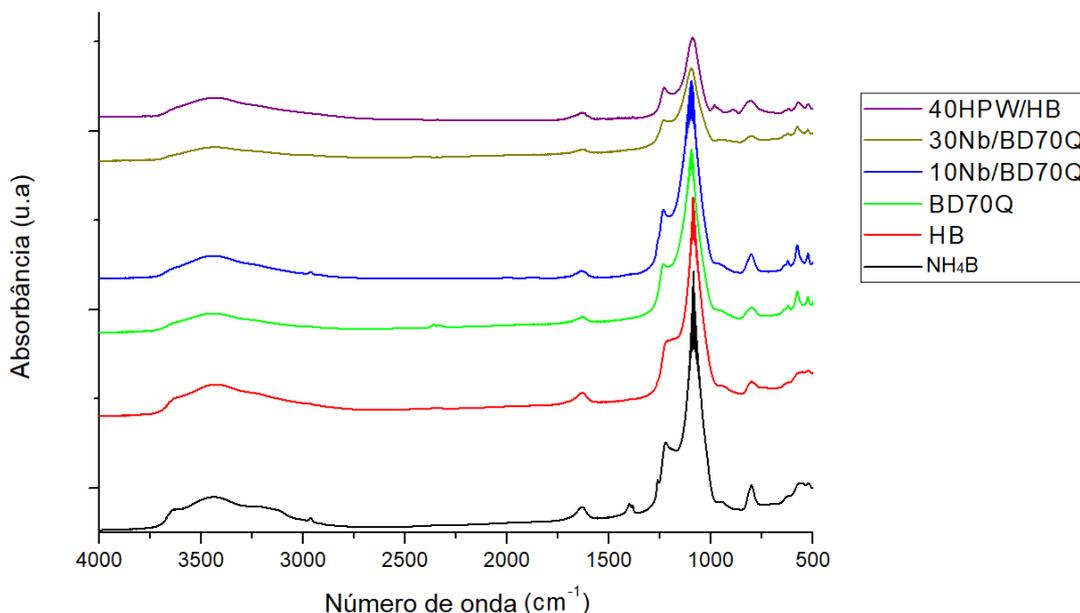
**Figura 6.** Difratogramas de raios X das amostras NH<sub>4</sub>B, HB, BD70Q, 10Nb/BD70Q, 30Nb/BD70Q e 40HPW/HB.

Quanto a amostra impregnada com HPW, o difratograma não apresentou nenhum pico característico de estrutura cristalina do heteropolíácido, os quais estão localizados em 10,3°; 25,3° e 34,6° (CALIMAN et al., 2005). O não aparecimento dos picos indica um bom grau de dispersão sobre o suporte.

#### 5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho estão dispostos na Figura 7. Observa-se nos espectros de infravermelho de todas as amostras analisadas a prevalência dos sinais característicos da zeólita BEA\*, sendo esses as bandas fortes em 1028 e 1095 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento assimétrico de tetraedros internos da estrutura, uma banda próxima a 800 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento simétrico Si-O, um sinal fraco em 617 cm<sup>-1</sup> referente ao modo vibracional de anéis duplos, um sinal em 1630 cm<sup>-1</sup> referente à distorção angular de H<sub>2</sub>O, e uma banda larga

entre 2750~3700  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento O-H (VASILJEVIĆ et al., 2019). Segundo Silva et al. (2019), os picos característicos dos grupos Nb-O se encontram abaixo de 1144  $\text{cm}^{-1}$  e essa região coincide com as bandas mais intensas da zeólita BEA\*. Os autores também atribuem a existência de uma banda entre 500 ~ 980  $\text{cm}^{-1}$  aos modos vibracionais da espécie Nb=O, mas não foi possível observar esses modos nos espectros das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.



**Figura 7.** Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras NH<sub>4</sub>B, HB, BD70Q, 10Nb/BD70Q, 30Nb/BD70Q e 40HPW/HB.

Para a amostra contendo HPW, as principais bandas existentes no infravermelho se devem à região entre 700 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , referente à estrutura  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , formada por tetraedros de  $\text{PO}_4$  rodeados por quatro tríades de octaedros de  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ . As bandas típicas são referentes aos modos P-O (1080  $\text{cm}^{-1}$ ), W=O (983  $\text{cm}^{-1}$ ), W-O<sub>a</sub>-W (oxigênio da aresta do octaedro, 898  $\text{cm}^{-1}$ ), e W-O<sub>v</sub>-W (oxigênio do vértice do octaedro, 797  $\text{cm}^{-1}$ ) (CALIMAN et al., 2005). Dentre esses modos é possível observar o sinal em 797  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da amostra 40HPW/HB.

### 5.1.3 Parâmetros texturais e adsorção gasosa de piridina

As informações obtidas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e os resultados das análises de termogravimetria das amostras adsorvidas com piridina estão contidas na Tabela 2. A área superficial específica das amostras variou de 705,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para o suporte com maior área, a 350,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para amostra 30Nb/BD70Q e dentro dessa faixa as amostras impregnadas apresentam os menores valores de área superficial do grupo. Os valores de volume de poro variaram entre 0,79 a 0,40 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e a mudança de volume de poro se deve principalmente ao efeito da impregnação e parcial bloqueio dos poros (MÜLLER, 2017). Com relação aos diâmetros de poro os valores variaram entre 6,5 e 4,5 nm. A cristalinidade das amostras, calculada pelo método t-Plot variou entre 76 e 99%; tomando-se como referência as amostras NH<sub>4</sub>B e HB. O número de mols de piridina adsorvida variou entre 0,63 e 0,14 mmol.g<sup>-1</sup>.

**Tabela 2.** Parâmetros texturais e número de sítios ácidos.

Amostra	SBET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (nm)	Cristalinidade (%)	Quantidade de piridina adsorvida (mmol.g <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> B	602	0,71	4,7	100	0,53
HB	705	0,79	4,5	100	0,52
BD70Q	482	0,79	6,5	99	0,14
10Nb/BD70Q	453	0,65	5,8	89	0,17
30Nb/BD70Q	351	0,44	5,0	76	0,19
40HPW/HB	353	0,40	4,5	85	0,63

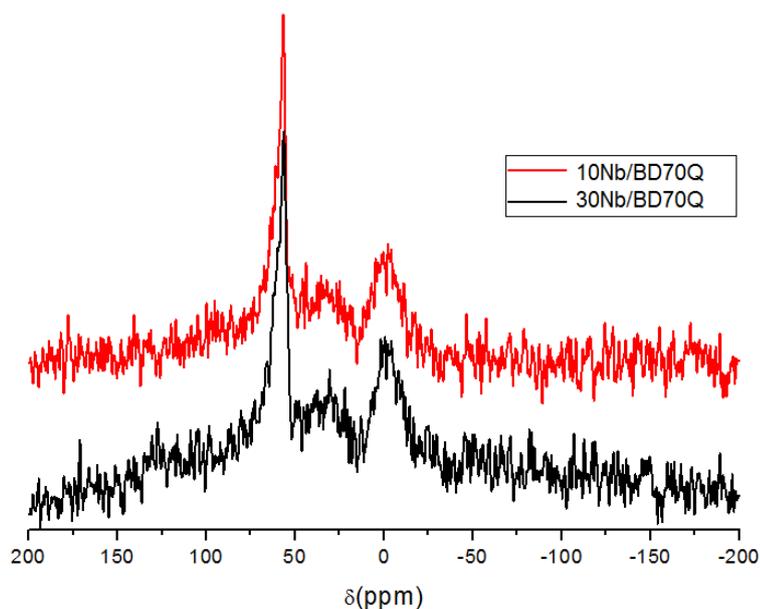
As amostras NH<sub>4</sub>B e HB apresentam valores muito próximos de números de sítios ácidos, 0,53 e 0,52 mmol/g respectivamente, existindo no entanto uma diferença considerável entre suas áreas superficiais, cerca de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, o que pode ser atribuído ao maior volume do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em relação ao H<sup>+</sup> (MÜLLER; DIAS, 2017). Para a amostra desaluminizada, a variação da área superficial é explicada por um processo de amorfização da estrutura que reduz proporcionalmente a área de mesoporoso e microporos. O aumento do diâmetro de poro em relação à forma protônica se deve à formação de vacâncias geradas pelo processo de

desaluminização (MÜLLER; DIAS, 2017). Interessante notar que há um decréscimo considerável da quantidade de sítios ácidos, o que é esperado pois a quantidade de sítios ácidos em uma zeólita é diretamente relacionada a quantidade de alumínio na rede (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Para as amostras impregnadas, observa-se um acréscimo do número de sítios em relação aos seus respectivos suportes, o que é esperado, pois o pentóxido de nióbio possui tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted, sendo o primeiro tipo o principal catalisador nesse material (NAKAJIMA et al., 2011), enquanto HPW possui sítios de Brönsted. Em relação à área superficial dessas amostras, quanto maior o teor de impregnação, maior é a redução da área superficial, uma vez que a impregnação ocasiona no bloqueio de poros do suporte, tornando canais internos inacessíveis, e as espécies impregnadas possuem baixa área superficial específica ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui área superficial entre  $10 \sim 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e HPW de  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (OLIVEIRA et al., 2007, SILVA et al., 2019).

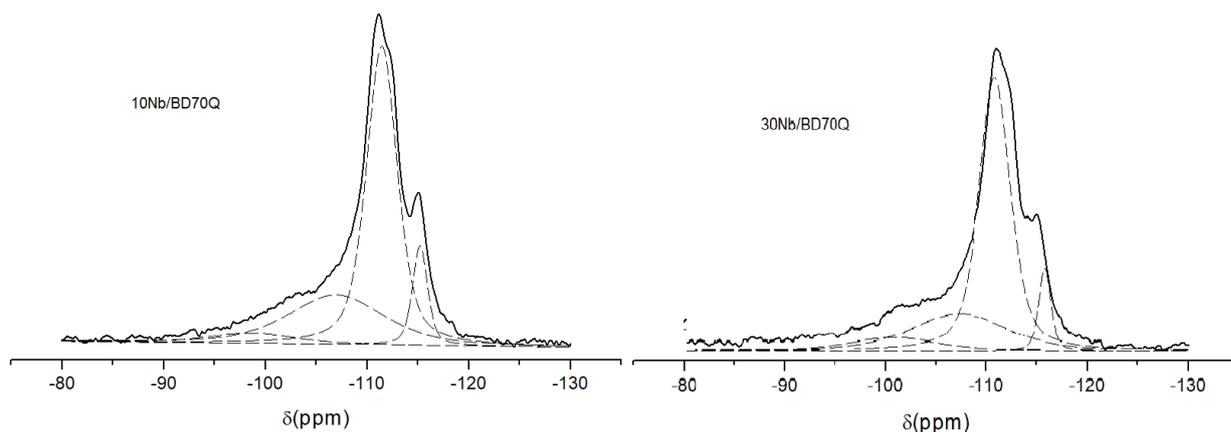
#### 5.1.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$ (MAS RMN $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$ )

A Figura 8 apresenta os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q. Em ambas amostras existem dois picos principais, um em 0 ppm devido a existência de alumínio octaédrico, e o sinal em 60 ppm referente ao alumínio tetraédrico. Existe ainda um sinal intermediário entre 20 e 50 ppm devido à uma forma distorcida de alumínio, que se encontra entre um tetraedro e um octaedro e essa forma é comumente associada à presença de espécies de alumínio extra rede (EFAL) (FREITAS et al., 2018).



**Figura 8.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.

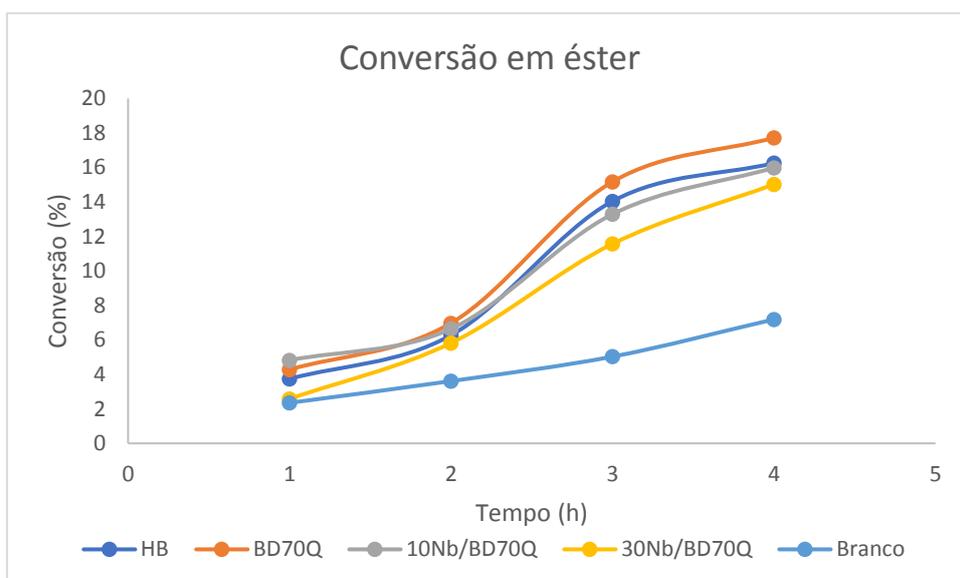
Na Figura 9 abaixo estão dispostos os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  deconvoluídos das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q. As amostras possuem sinais centrados em  $-115$  e  $-110$  ppm referentes ao ambiente de Si (0Al, 4Si) de dois sítios cristalográficos diferentes, em que tetraedros de silício são coordenados a outros átomos de silício por meio de ligações com oxigênio. O sinal em  $-105$  ppm se deve ao ambiente (1Al, 3Si), em que tetraedros de silício se coordenam a outros 3 átomos de silício e um átomo de alumínio por coordenação com oxigênio. Por último, o fraco sinal em  $-98$  ppm se devem ao ambiente (2Al,2Si), em que cada átomo de silício está coordenado a outros 2 átomos de silício e 2 de alumínio. Não foi possível atestar a existência do ambiente (3Al, 1Si), que seria localizado em  $-90$  ppm (FREITAS et al., 2018).



**Figura 9.** Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  deconvoluídos das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q.

## 5.2 Quantificação dos produtos reacionais

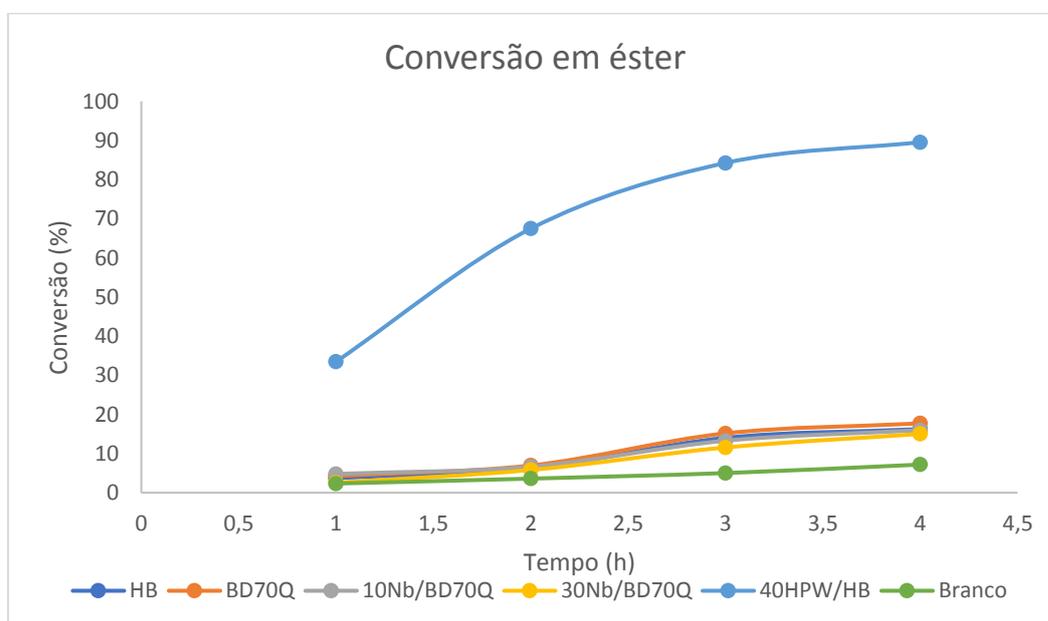
Na Figura 10 estão dispostos os valores percentuais de conversão de álcool em éster para as amostras HB,  $\text{NH}_4\text{B}$ , as amostras contendo nióbio impregnado, e a reação realizada sem uso de catalisador. Para um tempo reacional de 4 horas os valores de conversão variaram entre 15,02 e 17,72 % para as reações catalisadas e a reação não catalisada resultou em 7,19% de conversão. Entre os quatro catalisadores avaliados no gráfico a amostra BD70Q obteve melhor valor de conversão, seguido da HB, 10Nb/BD70Q e por último 30Nb/BD70Q.



**Figura 10.** Resultados da reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Comparando as amostras HB e BD70Q observa-se que a primeira possui alto número de sítios ácidos, o que foi quantificado pela adsorção de piridina, e a segunda possui um número reduzido de sítios ácidos. O menor número de sítios da amostra BD70Q em relação as demais indica que a força ácida dos sítios de Brønsted se mostrou um fator mais importante do que a quantidade de sítios (Müller et al. 2017). O decréscimo do rendimento das amostras 10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q em relação à amostra BD70Q indica que o efeito da impregnação de nióbio foi maior na obstrução dos poros zeolíticos do que no aumento da conversão da reação.

A Figura 11 apresenta o resultado da conversão de álcool em éster pela amostra 40HPW/HB juntamente com a demais amostras citadas anteriormente.



**Figura 11.** Resultados da reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Comparando a amostra 40HPW/HB aos demais catalisadores avaliados, observa-se certa discrepância do rendimento reacional, após 4 horas de reação, onde essa amostra obteve 89,55% de conversão, enquanto o segundo melhor catalisador apresentou 17,72% no mesmo tempo reacional. A amostra 40HPW/HB possui um número maior de sítios ácidos do que as demais amostras, e a acidez dos sítios de Brønsted do HPW é consideravelmente maior do que da amostra desaluminizada de zeólita. Em comparação com outros catalisadores suportados com HPW, como é o caso da amostra 40HPW/ZrO<sub>2</sub>, feita por Oliveira et al. 2007, o pesquisador obteve um rendimento de 93% em condições

reacionais equivalentes. Sugere-se que a diferença de ~ 3% de rendimento entre os resultados aqui apresentados e os disponíveis na literatura se devam ao efeito da zircônia ser um melhor catalisador para reação em comparação à zeólita BEA\* em forma protônica. Apesar do óxido de zircônia apresentar baixa área superficial, possui sítios de Brønsted e Lewis com maior acidez que de tradicionais materiais porosos (GARG et al., 2009).

Apesar do catalisador 40HPW/HB apresentar ótima conversão catalítica no tempo analisado, catalisadores com grandes quantidades de HPW costumam apresentar uma considerável desativação da atividade após repetidos ciclos de uso devido à lixiviação (OLIVEIRA et al. 2007). O processo de lixiviação leva a formação de espécies de HPW em solução, ocorrendo assim a catálise de forma homogênea. Por esse efeito, é aconselhável o uso de outros materiais que não ocorram por meio da catálise homogênea devido às dificuldades de tratamento pós reação (OLIVEIRA et al. 2007).

## **6. Conclusão**

Catalisadores ácidos foram preparados utilizando dois suportes principais, a zeólita BEA\* na forma protônica e na forma desaluminizada e foram feitas impregnações com pentóxido de nióbio nas proporções de 10 e 30% m/m e com HPW na proporção de 40% m/m. Os estudos realizados por difração de raios X, e por FTIR indicam que a impregnação dos materiais foi efetiva, sem danos à estrutura zeolítica. Constatou-se a formação de fase T da espécie  $Nb_2O_5$  na amostra 30Nb/BD70Q.

A avaliação dos parâmetros texturais das amostras, feito por fisissorção de  $N_2$  líquido, mostrou o efeito de aumento de diâmetro de poro da zeólita após processo de desaluminização, e constatou-se a redução da área superficial pelo processo de impregnação, devido ao bloqueio de poros dos canais zeolíticos.

Pela adsorção gasosa de piridina das amostras e análise térmica pôde-se quantificar o número de sítios ácidos de cada catalisador. Esse número reduz significativamente na zeólita após processo de desaluminização e a impregnação de espécies ácidas sobre a essa zeólita causa um aumento do número de sítios.

Através das espectroscopias de ressonância magnética nuclear de  $^{29}Si$  e  $^{27}Al$  foi possível observar os ambientes químicos de Si e Al nas amostras

10Nb/BD70Q e 30Nb/BD70Q. A obtenção de espectros das demais amostras poderia prover um entendimento mais profundo dos processos de desaluminização e impregnação sobre a estrutura zeolítica.

A utilização de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foi eficiente na quantificação dos produtos reacionais. Observou-se que para a reação de esterificação, a força ácida de sítios de Brønsted se mostrou um fator decisivo, mais significativo que o número de sítios e a presença de sítios de Lewis. Obteve-se um rendimento de 89,55% com a amostra 40HPW/HB, valor equivalente a outros catalisadores encontrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2011). As espécies de nióbio não apresentaram uma melhora na conversão reacional dos catalisadores.

Como perspectivas, propõe-se a avaliação dos catalisadores de nióbio em reações com múltiplos produtos possíveis, como é o caso da reação de desidratação de álcoois, para avaliação do potencial para seletividade de produtos.

## Referências

AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A.. Esterification of alkyl acids with alkanols over MCM-41 molecular sieves: Influence of hydrophobic surface on condensation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 266, n. 1-2, p.1-10, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.010>.

ANASTAS, Paul T.; KIRCHHOFF, Mary M.; WILLIAMSON, Tracy C.. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 221, n. 1-2, p.3-13, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x\(01\)00793-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x(01)00793-1).

BAERLOCHER, Christian; MCCUSKER, Lynne B.; OLSON, David H.. **ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 405 p. Disponível em: <[http://www.iza-structure.org/books/Atlas\\_6ed.pdf](http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf)>. Acesso em: 09 nov. 2018.

BARROS, Ivoneide C.I. et al. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 109, n. 1-3, p.485-493, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.050>.

BRAGA, Valdeilson S. et al. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 133-135, p.106-112, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.091>.

BRANCO, Pércio de Moraes, **Nióbio Brasileiro**, 2016, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Serviço Geológico do Brasil. Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

CALIMAN, Ednéia et al. Solvent effect on the preparation of H3PW12O40 supported on alumina. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 107-108, p.816-825, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.102>.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna Ltda, 1981. 377 p.

FREITAS, Elon Ferreira de; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. **Síntese, Caracterização e Aplicação de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  Suportado em MCM-41**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

FREITAS, Elon Ferreira de; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. **Reação de Esterificação e de Biginelli via Catálise por Polioxometalatos em Zeólita Y**. 2017. 98 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

FREITAS, Elon F. et al. Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. **Molecular Catalysis**, [s.l.], v. 458, p.152-160, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.005>.

GARG, Shelu et al. Acidity and catalytic activities of sulfated zirconia inside SBA-15. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 141, n. 1-2, p.125-129, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.021>.

GIANNETTO, Giuseppe. **ZEOLITAS: CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES**. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p.

GUISNET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **ZEÓLITOS: UM NANOMUNDO AO SERVIÇO DA CATÁLISE**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

KIM, Jeongnam; CHOI, Minkee; RYOO, Ryong. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 269, n. 1, p.219-228, 1 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.009>.

KOZHEVNIKOV, I V. Advances in Catalysis by Heteropolyacids. **Russian Chemical Reviews**, [s.l.], v. 56, n. 9, p.811-825, 30 set. 1987. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1070/rc1987v056n09abeh003304>

MORAIS, M. et al. Benzylolation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalyzed by niobic acid. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 28, n. 1-2, p.17-21, abr. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00214-6](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(95)00214-6)

MÜLLER, Júlia Marina; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. **A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas**. 2017. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química,

Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/23366>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

NAIK, S.n. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.578-597, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.

NAKAJIMA, Kiyotaka et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 133, n. 12, p.4224-4227, 30 mar. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja110482r>.

OLIVEIRA, Claudinei Fabiano de; DIAS, José Alves. **Preparação, caracterização e aplicação de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,0 ≤ x ≤ 1,0) em combustão de fuligem de diesel e como suporte para H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>**. 2011. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/10219>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

OLIVEIRA, Claudinei Fabiano de; DIAS, José Alves de. **Preparação, caracterização e aplicação de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado em zircônia**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

OKUHARA, Toshio; MIZUNO, Noritaka; MISONO, Makoto. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. **Advances In Catalysis**, [s.l.], p.113-252, 1996. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564\(08\)60041-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60041-3).

SILVA, Gelson T.s.t. da et al. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO<sub>2</sub> photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 242, p.349-357, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig; SNYDER, Scott. **Organic Chemistry**. 11. ed. [s.i]: Wiley, 2014. 1255 p.

SZOSTAK, R.. Chapter 5 Modified Zeolites. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.153-199, 1991. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)63603-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(08)63603-4)

VASILJEVIĆ, Bojana Nedić et al. In situ synthesis of potassium tungstophosphate supported on BEA zeolite and perspective application for pesticide removal.

**Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 81, p.136-147, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2019.01.018>.

VÉDRINE, J.c. et al. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 28, n. 1-2, p.3-15, abr. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00213-8](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(95)00213-8).

WACHS, I.e. et al. Redox properties of niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 28, n. 1-2, p.199-205, abr. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00229-4](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(95)00229-4).

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 131, n. 1-2, p.175-188, 1 jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00632-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00632-9).

ZOU, Yun et al. Modeling of Esterification in a Batch Reactor Coupled with Pervaporation for Production of n-Butyl Acetate. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 31, n. 8, p.999-1005, ago. 2010. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(10\)60100-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(10)60100-3).