



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

QUÍMICA BACHARELADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ÁCIDO 12-
TUNGSTOFOSFÓRICO EM MATRIZ DE SÍLICA**

EDUARDO DE SOUZA MELLO FALCÃO

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ALVES DIAS

Brasília – DF, BRASIL

1º/2024



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
QUÍMICA BACHARELADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ÁCIDO 12-
TUNGSTOFOSFÓRICO EM MATRIZ DE SÍLICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito final para conclusão do curso de Bacharelado em Química.

EDUARDO DE SOUZA MELLO FALCÃO
ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ALVES DIAS

BRASÍLIA - DF, BRASIL

1º/2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu professor e orientador José Dias, que desde o momento em que decidi mudar da Geologia para a Química, recebeu-me de braços abertos e me fez sentir pertencente ao curso e ao laboratório. Acolheu-me e criou espaço para meu desenvolvimento. Esse mérito também é da Sílvia Dias, professora muito acolhedora e amiga, que desde a época da Geologia, cursando Química Geral e Inorgânica, trocava ideias após as aulas e me auxiliava a conectar meus conhecimentos. Agradeço aos professores Claudia Cristina Gatto e Marcello Moreira por aceitarem fazer parte da banca avaliadora e agregarem informações relevantes referentes ao trabalho.

Agradeço à minha família por terem dado toda base necessária para meu desenvolvimento pessoal e pelo suporte ao longo da minha jornada. Agradeço à minha noiva, Julia Portella, por estar ao meu lado sempre, apoiar-me e auxiliar-me em todas as escolhas, assim como sua família. Sua profissão de psicóloga ainda me proporcionou melhores formas de lidar com todas as adversidades.

Agradeço aos meus amigos, por estarem comigo nos momentos que mais precisei, e por me proporcionarem momentos de lazer em meio a tantos trabalhos ao longo do curso. Agradeço ao Matheus Blanco, em especial, por dedicar um tempo para conferir detalhes da formatação durante o TCC2 e por estar presente em todos os momentos.

Agradeço também a toda equipe do LabCat, que me auxiliou em todas as etapas do meu trabalho, com uma enorme atenção aos detalhes e cuidados no manuseio dos equipamentos do laboratório e de análise. Em especial, a Deborah e a Marina Leal, que estiveram sempre presentes e disponíveis para qualquer ajuda. Agradeço aos colegas do LASIC, em especial a Daniela Soares, que foi parceira durante o Laboratório de Físico-Química e me auxiliou na produção do TCC1 com muita dedicação, principalmente na formatação.

Muito obrigado!

RESUMO

Polioxometalatos (POMs) são uma classe de oxoânios poliméricos inorgânicos do tipo metal-oxigênio formados por metais de transição em seus estados de oxidação mais elevados (d^0 , d^1). Os heteropoliácidos (HPAs) de Keggin são os mais usados em catálise heterogênea devido às suas propriedades ácido-base e redox. Nesse trabalho, buscou-se aprimorar os estudos sobre os catalisadores de $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) imobilizados em matriz de sílica, uma vez que são ácidos de Brønsted fortes. Esses materiais têm sido empregados em várias reações, tais como: alquilação de Friedel-Crafts, esterificação, hidratação e hidrólise. O HPW (20% m/m) foi inserido no compósito por: (i) encapsulamento via método sol-gel usando diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol butanol e octanol) na solubilização da matriz de sílica; (ii) impregnação direta em sílica comercial. Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente e por suas propriedades físico-químicas pelos métodos: FT-IR, DRX, MAS RMN de ^{31}P e Adsorção de N_2 a baixa temperatura ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Os catalisadores preparados foram testados em reações de desidratação de 1-propanol e esterificação de ácido oleico com etanol. Os resultados mostraram a manutenção da estrutura de Keggin do HPW para todos os catalisadores preparados. Importantes transformações do sistema encapsulado (20%HPW@SiO₂-álcool) foram observadas via propriedades texturais. Houve a formação de catalisadores com maior área específica total em função do aumento da cadeia carbônica do álcool (máximo para o butanol) utilizado na síntese, além de um crescimento da área microporosa e do volume de mesoporos, demonstrados pelas isotermas de adsorção de N_2 . Além disso, este aumento da área específica está diretamente relacionado à eficiência da conversão catalítica dos reagentes em produtos, tanto na reação de desidratação quanto na de esterificação. O compósito 20%HPW@SiO₂-butanol mostrou boa conversão do 1-propanol com eficiência no rendimento para a formação de propeno ($\sim 97\%$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$), além de ser efetivo para esterificar o ácido oleico com etanol no oleato de etila (rendimento de $\sim 75\%$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$). Comparativamente, o material impregnado (20%HPW/SiO₂) mostrou rendimento de 87 e 62%, respectivamente, nas mesmas condições reacionais. Portanto, o método sol-gel de inserção de HPW em sílica (20%HPW@SiO₂-butanol) produziu um material catalítico mais ativo.

Palavras-chave: estrutura de Keggin; ácido 12-tungstofosfórico; polioxometalatos; heteropoliácido suportado; encapsulamento; impregnação; desidratação 1-propanol; esterificação ácido oleico com etanol.

ABSTRACT

Polyoxometalates (POMs) are a class of inorganic polymeric oxoanions of the metal-oxygen type formed by transition metals in their highest oxidation states (d^0 , d^1). Keggin heteropolyacids (HPAs) are the most widely used in heterogeneous catalysis due to their acid-base and redox properties. In this work, the aim was to improve the studies on $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) catalyst immobilized in silica matrix, since they are strong Brønsted acids. These materials have been used in several reactions, such as: Friedel-Crafts alkylation, esterification, hydration, and hydrolysis. HPW (20 wt.%) was inserted into the composite by: (i) encapsulation via sol-gel method using different alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol, and octanol) in the solubilization of the silica matrix; (ii) direct impregnation in commercial silica. The synthesized materials were characterized structurally and in their physicochemical properties by the following methods: FT-IR, XRD, ^{31}P MAS NMR and N_2 adsorption at low temperature (-196 °C). The prepared catalysts were tested in reactions of 1-propanol dehydration and esterification of oleic acid with ethanol. The results showed the maintenance of the Keggin structure of HPW for all prepared catalysts. Important transformations of the encapsulated system (20%HPW@SiO₂-alcohol) were observed via textural properties. There was the formation of catalysts with a larger total specific area because of the increase in the carbon chain of the alcohol used in the synthesis (maximum for butanol), in addition to an increase in the microporous area and the volume of mesopores, demonstrated by the N_2 adsorption isotherms. Furthermore, this increase in specific area is directly related to the efficiency of catalytic conversion of reactants into products in both dehydration and esterification reactions. The 20%HPW@SiO₂-butanol composite showed good conversion of 1-propanol with efficiency in the yield for the formation of propene ($\sim 97\%$ at 400 °C), in addition to being effective in esterifying oleic acid with ethanol into ethyl oleate (yield of $\sim 75\%$ at 100 °C). Comparatively, the impregnated material (20%HPW/SiO₂) showed yields of 87 and 62%, respectively, under the same reaction conditions. Therefore, the sol-gel method of inserting HPW into silica (20%HPW@SiO₂-butanol) produced a more active catalytic material for the dehydration reaction of 1-propanol and esterification of oleic acid with ethanol.

Keywords: Keggin structure; 12-tungstophosphoric acid; polyoxometalates; supported heteropolyacid; encapsulation; impregnation; 1-propanol dehydration; esterification of oleic acid with ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura primária do ânion de Keggin	17
Figura 2	Esquema padrão para síntese de HPW encapsulado em SiO ₂	22
Figura 3	Esquema em diagrama da síntese do HPW em sílica pelo método sol-gel.....	29
Figura 4	Esquema da síntese em laboratório do HPW em sílica pelo método sol-gel.....	30
Figura 5	Esquema em diagrama da síntese do HPW em sílica pelo método de impregnação simples	31
Figura 6	Esquema da síntese em laboratório do HPW em sílica pelo método de impregnação simples.....	31
Figura 7	Comparação das bandas de absorção no FTIR dos precursores e produtos com representantes dos métodos I e II.....	36
Figura 8	Comparação das bandas de absorção no FTIR dos materiais de HPW@SiO ₂	37
Figura 9	Comparação do padrão de DRX do HPW puro e dos materiais de HPW@SiO ₂	39
Figura 10	Comparação dos sinais de MAS RMN ³¹ P dos materiais HPW@SiO ₂	40
Figura 11	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ do 20%HPW/SiO ₂ -MeOH.....	43
Figura 12	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ do 20%HPW/SiO ₂ -EtOH.....	44
Figura 13	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ do 20%HPW/SiO ₂ -PrOH.....	45
Figura 14	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ do 20%HPW/SiO ₂ -BuOH.....	46
Figura 15	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ do 20%HPW/SiO ₂ -OcOH.....	47
Figura 16	Influência da cadeia carbônica na síntese, na formação da área BET do 20%HPW@SiO ₂	48
Figura 17	Influência da cadeia carbônica na síntese, na formação dos microporos do 20%HPW@SiO ₂	49
Figura 18	Influência da cadeia carbônica na síntese para a formação do volume dos microporos do 20%HPW@SiO ₂	49
Figura 19	Espectros de absorção no FTIR dos materiais de HPW@SiO ₂ com adsorção de piridina.....	50

Figura 20	Mecanismo sugerido para a desidratação do isopropanol.....	51
Figura 21	Conversão do 1-propanol em propeno na reação com 20%HPW@SiO ₂ -Álcool a diferentes temperaturas.....	53
Figura 22	Relação entre a conversão e área total BET das amostras.....	53
Figura 23	Reação de Esterificação do Ácido Oleico.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação do número de carbono nos álcoois da síntese com as áreas dos poros dos materiais.....	42
Tabela 2	Relação do número de carbono nos álcoois da síntese com os volumes dos poros dos materiais.....	42
Tabela 3	Conversão (C) de 1-propanol a propeno em diferentes temperaturas usando os catalisadores de 20%HPW@SiO ₂ -Álcool.....	52
Tabela 4	Conversão do ácido oleico para oleato de etila em 1 h de reação.....	56

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

HPW	cido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$)
HPW/SiO₂	cido 12-Tungstofosfrico suportado em sílica
HPA/SiO₂	Heteropolicido suportado em sílica
POM(s)	Polioxometalato(s)
HPA(s)	Heteropolicido(s)
UK	Unidade(s) Keggin
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
DRX	Difraco de raios x
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ASAP	Fisissoro de N ₂ a baixa temperatura (77 K)
CG	Cromatografia Gasosa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
Py	Piridina
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
PrOH	Propanol
i-PrOH	Isopropanol
BuOH	Butanol
OcOH	Octanol
TEOS	Tetraetilortossilicato
20%HPW/SiO₂	Amostra de HPW suportado (adsorvido por impregnao simples)
20%HPW@SiO₂ -MeOH	Amostra de HPW encapsulado em sílica preparado em Metanol
20%HPW@SiO₂ -EtOH	Amostra de HPW encapsulado em sílica preparado em Etanol
20%HPW@SiO₂ -PrOH	Amostra de HPW encapsulado em sílica preparado em Propanol

20%HPW@SiO₂-BuOH Amostra de HPW encapsulado em sílica preparado em Butanol

20%HPW@SiO₂-OcOH Amostra de HPW encapsulado em sílica preparado em Octanol

LabCat Laboratório de Catálise

IQ-UnB Instituto de Química da Universidade de Brasília

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3. OBJETIVOS.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Materiais	29
4.2. Síntese dos Compósitos	29
4.2.1. Método I – Encapsulamento	29
4.2.2. Método II – Impregnação	31
4.3. Caracterização	32
4.3.1. Difração de Raios X (DRX)	32
4.3.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR).....	32
4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹ H).....	33
4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo em estado sólido (MAS RMN de ³¹ P) 33	
4.3.5. Fisissorção de Nitrogênio (ASAP)	34
4.3.6. Adsorção em Piridina (Py)	34
4.3.7. Cromatografia Gasosa (CG)	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterização por FTIR	36
5.2. Caracterização por DRX.....	38
5.3. Caracterização por MAS RMN ³¹ P	40
5.4. Caracterização textural por ASAP.....	41
5.5. Caracterização por adsorção de Piridina	50
5.6. Desidratação do Propanol.....	51
5.7. Esterificação do Ácido Oleico	55
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	58
7. REFERÊNCIAS	61

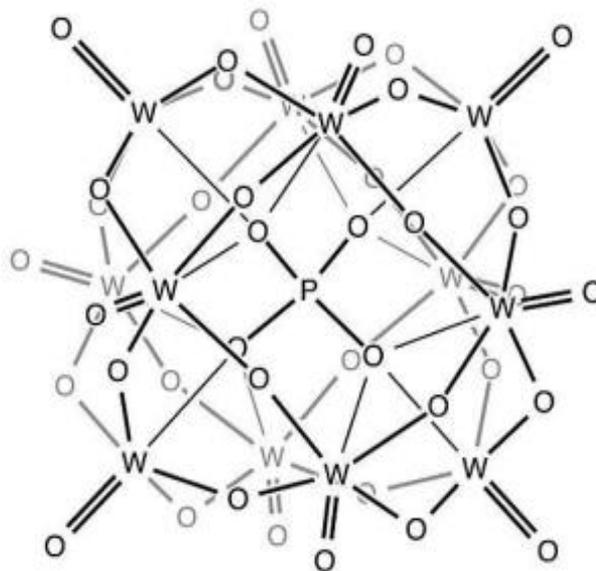
1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Polioxometalatos (POMs) são uma classe de oxoânions poliméricos inorgânicos do tipo metal-oxigênio formados por metais como V, Nb, Ta, Mo, W em seus estados de oxidação mais elevados (Dufaud et al, 2010). Quando há condensação de dois ou mais oxoânions, são gerados os chamados heteropoliânions, que podem assumir diversas estruturas cristalinas tais como Silverton, Dawson, Keggin, Waugh e Anderson (Rafiee et al, 2016). A estrutura mais comum citada nos estudos devido a sua maior estabilidade térmica e relativa facilidade de preparo é a de Keggin, cuja fórmula geral é $[X_n+M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, onde M corresponde ao poliátomo que normalmente é um metal dos grupos 5 ou 6 da tabela periódica (Mo, W, V, etc.) e X corresponde ao heteroátomo que pode ser um metal (V, Cr, Mn, Co, Fe, etc) ou um não-metal (P, As, Si, Ge, etc.) (Kuvayskaya et al, 2019). O heteroátomo é importante tanto para direcionar o crescimento do polioxometalato quanto para ajustar sua estabilidade e propriedades físicas e químicas. As mesmas condições de síntese com heteroátomos diferentes em solução podem causar a formação das diferentes estruturas supracitadas (Weinstock et al, 2018).

Os heteropoliácidos (HPAs) com estrutura Keggin têm sido aplicados por vários anos para catalisar várias reações químicas como oxidação seletiva para transformação de moléculas orgânicas catalisadas por ácido nos sistemas heterogêneo e homogêneo. A estrutura é composta de um tetraedro central, do tipo PO_4 , rodeado por 12 octaedros do tipo WO_6 compartilhados pelos vértices e pelas arestas, como na Figura 1 (Almeida et al, 2012).

Figura 1. Estrutura primária do ânion de Keggin.



Fonte: Almeida e colaboradores (2012)

As vantagens proporcionadas pelo uso de HPAs do tipo Keggin nas reações são devido à forte acidez, menor proporção de reações colaterais e ausência de resíduos tóxicos. Como os HPAs puros geralmente apresentam baixa reatividade catalítica em meio heterogêneo devido à sua pequena área superficial específica, geralmente são impregnados em diferentes materiais porosos com alta área superficial (sílica, polímeros, entre outros) ou incluídas em uma matriz de sílica por métodos sol-gel a fim de se aumentar essa área específica (Popa et al, 2010).

Particularmente, os catalisadores ácidos sólidos como os HPAs desempenham papéis importantes no desenvolvimento de processos químicos favoráveis ao meio ambiente, por substituírem ácidos homogêneos problemáticos, como tricloreto de alumínio (AlCl_3), trifluoreto de boro (BF_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Estes ácidos têm sido amplamente utilizados para muitas reações homogêneas em fase líquida (e.g., catálise de reações como Friedel Crafts, esterificação, hidratação e hidrólise). Neste contexto, vários sólidos ácidos baseados em resina de troca iônica, zeólita, argila montmorillonita, sílica-alumina, óxido metálico dopado com sulfato e os próprios HPAs e seus sais foram investigados na literatura (Izumi et al, 1998).

O campo da síntese de materiais com polioxometalatos encapsulados tem sido diversificado nos últimos anos, uma vez que, partindo de uma simples hidrólise e policondensação de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ na presença de POM, métodos sintéticos cada vez mais complexos e sutis foram desenvolvidos. Isso leva a uma grande variedade de materiais adaptados a

numerosas aplicações, além de mostrarem melhores propriedades catalíticas do que a simples impregnação dos HPAs nas matrizes porosas (Dufaud et al, 2010).

Considerando a necessidade da minimização da emissão de carbono na indústria química e a importância da geração de produtos usando fontes renováveis, Alasmari e colaboradores (2024) testaram os HPAs em um processo mais eficiente em termos de energia para a desidratação do propanol para produzir seletivamente propileno em condições mais brandas. Motte e colaboradores (2022), usaram um estudo de caso de um processo chamado C123 como proposta para a produção de 1-propanol renovável, considerando que a desidratação de propanol é uma reação importante em nível industrial para produzir propeno (propileno). Embora a introdução dos HPAs no campo da catálise seja bastante recente, hoje são aplicados comercialmente como catalisadores eficientes em diversos processos petroquímicos, principalmente no Japão e na Rússia. Estes incluem a hidratação direta de propeno, isobuteno e n-butenos, a oxidação da metacroleína em ácido metacrílico, e a oligomerização de tetrahydrofurano a dióis poliméricos (Izumi et al, 1998).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

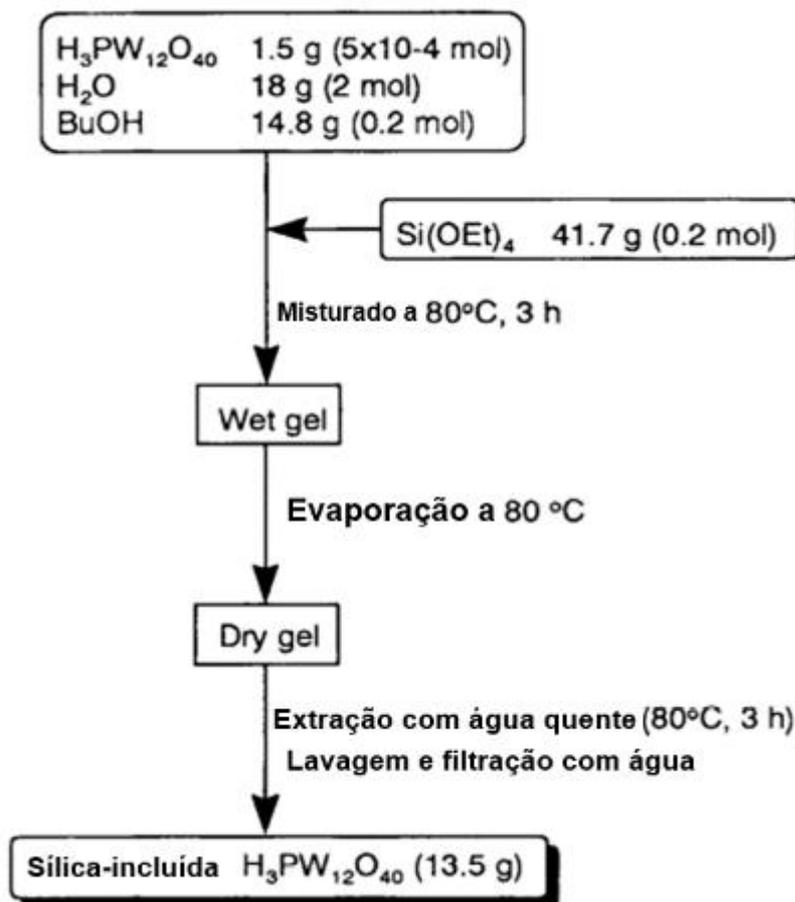
Kuang e colaboradores (2003) utilizaram o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportado em sílica com carga variando 10–60% em massa pelo método de impregnação. Estudaram e analisaram a estrutura e reatividade do catalisador por meio da difração de raios X (DRX), infravermelho (FT-IR), FT-Raman, termogravimetria (TG), RMN ^{31}P , além da medição de área superficial e testes em microrreatores. Verificaram que a maior parte do HPW nas amostras está bem dispersa no suporte e podem existir principalmente como pequenas partículas cristalinas com um tamanho médio em torno de 24,3–27,6 nm, confirmados pelos resultados do DRX. Com base nas outras técnicas de caracterização, concluíram que o HPW suportado em sílica ainda mantém sua estrutura de Keggin. O efeito de diferentes massas do HPA na matriz de sílica foi estudado pela reação de isomerização de n-hexano e a reatividade é fortemente relacionada à carga do HPW inserida, de forma que a conversão do n-hexano aumenta com o aumento da massa de HPW.

Izumi e colaboradores (1998) testaram diferentes suportes porosos para imobilizar HPAs tais como carbono ativado, sílica, zeólitas e comparar suas atividades. Utilizaram também o HPA na forma de sal insolúvel usando Cs e NH_4 . No suporte em zeólita, o método de síntese “ship-in-bottle” utilizado não foi um bom catalisador para reações em fase líquida a baixas temperaturas. No suporte de carbono ativado, o catalisador funcionou bem para a esterificação em fase líquida, porém com atividade menor do que em catalisadores de resina de troca iônica. Misono e colaboradores (1987) demonstraram que o sal ácido de Césio ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), é insolúvel em água e possui uma grande área superficial além de apresentar boa atividade catalítica em reações de fase líquida como hidrólises e esterificações. Porém, outros sais ácidos de HPAs como $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, que são catalisadores sólidos ácidos eficientes para as reações Friedel-Crafts em fase líquida, mostraram-se desfavoráveis na reação de hidrólise do acetato de etila porque eles foram parcialmente dissolvidos no decorrer da reação. Para conseguir que os sais de HPAs fossem recuperados após reação catalítica, foi utilizado o método sol-gel a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) para encapsular o sal em matriz de sílica. Izumi e colaboradores (1998) ressaltam que quanto maior o teor de sílica, menor a perda do HPA e que essa nova matriz é menos estável que o sal sem estar encapsulado, porém exibe alta acidez e a manutenção da estrutura de Keggin mesmo com temperaturas até 450 °C, confirmadas por FT-IR. A matriz

de sílica gerada é porosa como o carvão ativado, possui uma grande área superficial, o catalisador foi facilmente recuperado por filtração simples e pôde ser reutilizado por mais 4 vezes antes de ser desativado.

Izumi e colaboradores (1998) testaram a impregnação dos HPAs $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PW_6Mo_6O_{40}$, que não puderam ser efetivamente incluídos na matriz de sílica porque esses ácidos foram lixiviados da rede de sílica durante a inclusão, além de concluírem que titânia e zircônia eram inadequadas como matrizes para incluir HPAs. Portanto, compararam o $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) encapsulado em sílica por meio da síntese segundo a Figura 2 com outros catalisadores (de resina de troca iônica Amberlyst-15, H-ZSM-5 e até mesmo o próprio HPW em solução aquosa), de forma a descobrirem que o HPW encapsulado na rede de sílica (HPW/SiO_2) é o mais estável termicamente e o mais eficiente na hidrólise do acetato de etila. Concluíram também que o HPW incluído em sílica foi muito mais ativo para a reação de hidrólise do que o HPW aquoso, sendo a quantidade mantida a mesma para ambos os sistemas catalíticos. Afirmaram que possivelmente nesta reação de hidrólise, o HPW/SiO_2 estava altamente concentrado em gotículas aquosas na matriz de sílica, e sua concentração se tornaria muito maior do que o do sistema homogêneo (HPW aquoso). Consequentemente, o HPW existente como gotículas aquosas altamente concentradas em matriz de sílica apresenta maior atividade do que o HPW aquoso.

Figura 2. Esquema padrão para síntese de HPW encapsulado em SiO₂.



Fonte: Adaptado de Izumi, Yusuke (1998)

Popa e colaboradores (2009) sintetizaram HPAs imobilizados em sílica mesoporosa, H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ e H₄PMo₁₁VO₄₀/SiO₂, pela técnica de sol-gel que envolve hidrólise de TEOS. O efeito da incorporação de espécies de HPAs na matriz de sílica foi estudado por DRX, FT-IR, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), adsorção e dessorção de N₂ a baixa temperatura e dessorção, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Após a síntese e caracterização, mostraram que as propriedades intrínsecas do poliânion de Keggin e sua estrutura ainda são mantidas após a imobilização dos HPAs na sílica, além de serem dispersos uniformemente na matriz. Concluíram ao final que o encapsulamento do HPA em sílica permite que o catalisador se torne insolúvel e um sólido facilmente separável do meio reacional. Além disso, a técnica sintética aumentou o volume dos poros e a área de superfície, sendo muito favoráveis para a catálise heterogênea.

Guangqiang e colaboradores (2016) utilizam os POMs $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) em sílica para transformação de frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) em fase aquosa que, juntamente com o furfural, podem ser aplicados como precursores químicos, polímeros e combustíveis. Os HPAs/ SiO_2 foram preparados pelo método sol-gel com diferentes proporções em massa dos HPAs, mostrando ser catalisadores ácidos altamente reativos, seletivos e reutilizáveis para desidratação de frutose em sistema aquoso e bifásico. A desidratação da frutose por HPAs/ SiO_2 foi comparada em diferentes temperaturas e concluíram que na presença dos dois HPAs/ SiO_2 , a conversão de frutose aumentou com o aumento da temperatura da reação. No entanto, a seletividade de HMF tende a ser melhor em temperaturas mais baixas. Maior conversão de frutose foi alcançada com HPW/ SiO_2 do que com HSiW/ SiO_2 , sob todas as temperaturas de reação investigadas, devido à maior acidez do HPW/ SiO_2 . Como o HSiW possui menor acidez, o tempo da hidrólise do HSiW foi mais alto que do HPW, mas os resultados da caracterização mostraram ótimos resultados também para o HSiW/ SiO_2 , que é um material microporoso com sítio ácido de Brønsted, possuindo grande densidade ácida, área superficial e excelente performance na desidratação da frutose.

Kai Yan e colaboradores (2013) a partir da síntese do catalisador $H_4SiW_{12}O_{40}$ - SiO_2 mesoporoso usando um surfactante não iônico (Brij30) como molde, também aplicou HPAs suportados para síntese de combustíveis, mas para formação dos aditivos metil levulinato (ML) e etil levulinato (EL). Testou com diferentes concentrações do HPA/ SiO_2 disperso no molde, caracterizou os compósitos por DRX, FT-IR, MEV e EDS. Concluiu que o melhor desempenho do catalisador foi com 20% em massa do HPA, que gerou 67% de rendimento na síntese do EL e de 73% na síntese do ML, demonstrando novamente que os catalisadores mantiveram atividades catalíticas estáveis e promissoras.

Caetano e colaboradores (2008) estudou a esterificação do ácido palmítico com metanol usando como catalisadores os HPAs: HPW ($H_3PW_{12}O_{40}$), HPMo ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e HSiW ($H_4SiW_{12}O_{40}$) encapsulados em sílica pela técnica sol-gel. Sintetizaram o HPW com diferentes proporções em massa (2,5% - 8,4%) e verificou que a melhor atividade foi do HPW 4,2% o qual foi testado também para esterificação dos ácidos oleico e esteárico, obtendo bons resultados e apenas 4% de perda do ácido por lixiviação após a imobilização. A atividade catalítica dos HPAs utilizados decrescem com a seguinte ordem: HPW > HSiW > HPMo. Caracterizou os HPAs em termos da área superficial pelo ASAP, além das principais bandas no espectro do infravermelho exibidas pelos catalisadores (ex.: exibe bandas em 1080, 985 e 890

cm^{-1} que são atribuídas aos modos de estiramento da ligação do Oxigênio ao Tungstênio e ao Fósforo, $\text{W} = \text{O}$, $\text{P} - \text{O}$ e $\text{W} - \text{O} - \text{W}$, típicas do HPW).

Ballarini e colaboradores (2007) compararam os HPAs/ SiO_2 por dois métodos: o clássico sol-gel e o por diluição da fase ativa, que consiste em dissolver uma quantidade do HPA (de acordo com a proporção relativa do POM com a sílica na amostra) em HCl e, em seguida, adicionar o TEOS mantendo o aquecimento até a formação do gel. Depois do tratamento térmico por calcinação, obtém-se o compósito que foi utilizado para oxidação em fase gasosa de isobutano a metacroleína e ácido metacrílico, em uma única etapa, como uma forma de substituir a reação intermediária envolvendo cianoidrinas que são tóxicas para o ambiente. Os catalisadores foram analisados por FT-IR, DRX, ASAP e espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível. A finalidade da diluição da fase ativa era favorecer a dispersão do calor da reação e limitar o processo de degradações oxidativas no produto desejado. No entanto, o composto diluído era menos estável que o não diluído, devido a troca entre o P e o Si no POM. O autor afirma que o desempenho catalítico dos catalisadores diluídos foi pior do que os de referência (encapsulados pelo método sol-gel) devido a vários efeitos como o considerável grau de combustão durante a formação do ácido metacrílico, a modificação das propriedades redox do POM pela diluição em sílica e, por fim, a diminuição da estabilidade estrutural do POM. Aponta também que se deve tomar cuidado na temperatura de calcinação para que não haja queda da área superficial do catalisador e para que não passe de $400\text{ }^\circ\text{C}$ por conta da decomposição da estrutura de Keggin.

D.S. Pito e colaboradores (2010) obtiveram os catalisadores pela técnica sol-gel e, a partir deles, realizaram o estudo dos efeitos do ácido 12-tungstofosfórico (HPW), do ácido dodecamolibdofosfórico (HPMo), ácido dodecatungstosilícico (HSiW), e ácido dodecamolibdosilícico (HSiMo) imobilizados em sílica para catalisar a reação de metoxilação do α -pineno. Dentre os efeitos, citaram a influência da massa do HPA, da concentração inicial do α -pineno, da temperatura, da estabilidade, da capacidade de reutilização do catalisador e do efeito cinético. Também realizaram as caracterizações por ASAP, DRX e FT-IR e observaram que as atividades dos catalisadores apresentaram a seguinte ordem: $\text{SiMo} < \text{PMo} < \text{SiW} < \text{PW}$. Ressaltam que a atividade catalítica aumenta com a quantidade de HPW imobilizado em sílica, porém, em alta quantidade de HPW na sílica, há uma diminuição da atividade catalítica. Apesar da melhor atividade do HPW, todos os catalisadores testados na metoxilação do α -pineno tiveram boa seletividade (em torno de 60% de conversão).

Molnár e colaboradores (1999) sintetizaram diferentes HPAs ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportados em sílica pelo método sol-gel e pelo método de impregnação simples. Realizaram as caracterizações por fluorescência de raios x (FRX), DRX, FT-IR, ASAP, entre outros. Estudaram o potencial catalítico por meio de algumas reações incluindo a hidrólise do acetato de etila, a transalquilação do tolueno (alquilação de Friedel-Crafts) e a conversão do álcool terc-butílico. Compararam as atividades dos HPAs impregnados com os encapsulados na sílica e concluíram que na reação de hidrólise, as conversões foram maiores para os encapsulados (de 22% a 40% em 4 h) do que para os impregnados (de 15% a 22% em 4 h), enquanto na alquilação de Friedel-Crafts os dois métodos tiveram excelentes conversões (de 60% a 100% em 35 min). Acrescentaram que o potencial dos HPAs/ SiO_2 como catalisadores sólidos de caráter ácido e a capacidade de reciclagem após as devidas reativações, os torna catalisadores promissores tanto para a catálise heterogênea como para a redução de impacto ao meio ambiente.

A partir do levantamento bibliográfico, foi dada a continuidade e maior detalhamento aos trabalhos relacionados à síntese e caracterização dos materiais de HPW, utilizando a sílica como matriz por ser um material barato e com alta porosidade. Foi utilizada a proporção de 20% em massa de HPW em Sílica (SiO_2), uma vez que esta demonstrou ser ideal em vários trabalhos para os melhores resultados dos catalisadores em diferentes reações químicas.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

O presente Trabalho de Conclusão de Curso teve como objetivo principal promover a síntese e a caracterização de compósitos do ácido 12-tungstofosfórico (HPW), de fórmula geral $H_3PW_{12}O_{40}$, imobilizados em matriz de sílica. A inserção foi efetuada considerando duas formas de adsorção: encapsulamento e impregnação na matriz de sílica.

Além disso, foram testados diferentes álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol) na síntese por encapsulamento via sol-gel (Figura 2) e posteriormente verificada a influência da cadeia carbônica na porosidade dos materiais. Este trabalho ainda possui os seguintes objetivos específicos:

- I. Síntese de materiais com potencial catalítico de ácido 12-tungstofosfórico suportado em sílica via impregnação simples.
- II. Síntese de materiais com potencial catalítico de ácido 12-tungstofosfórico suportado em matriz de sílica por encapsulamento, via processo sol-gel, utilizando diferentes álcoois.
- III. Caracterização dos materiais produzidos, por meio de técnicas analíticas.
- IV. Condução de testes modelos reacionais para verificar a capacidade catalítica dos materiais e sua possível aplicação como catalisador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

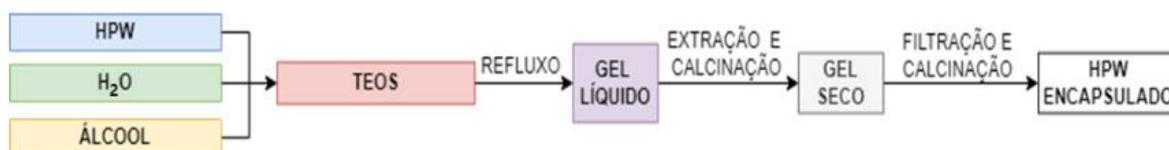
4.1. Materiais

As soluções para a síntese do compósito foram preparadas a partir do ácido 12-tungstosfosfórico hidratado sólido, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (pureza $\geq 99,9\%$, SIGMA-ALDRICH). Também foi utilizado álcool metílico (p.a., CH_3OH , SYNTH), álcool etílico absoluto (p.a., C_2H_6O , VETEC), álcool propílico normal (p.a., 1-propanol, $CH_3(CH_2)_2OH$, VETEC), álcool butílico normal (p.a., 1-butanol, $C_4H_{10}O$, VETEC), álcool octílico normal (p.a., $C_8H_{18}O$, 1-octanol, NEON); tetraetilortossilicato (pureza de 98%, $SiC_8H_{20}O_4$, SIGMA-ALDRICH), sílica gel (SiO_2 , Aerosil 200) e o ácido oleico ($C_{16}H_{34}O_2$, VETEC). Solução de HCl 0,1 mol/L feita com HCl (p.a. 37%, VETEC).

4.2. Síntese dos Compósitos

4.2.1. Método I – Encapsulamento

Figura 3. Esquema em diagrama da síntese do HPW em sílica pelo método sol-gel.

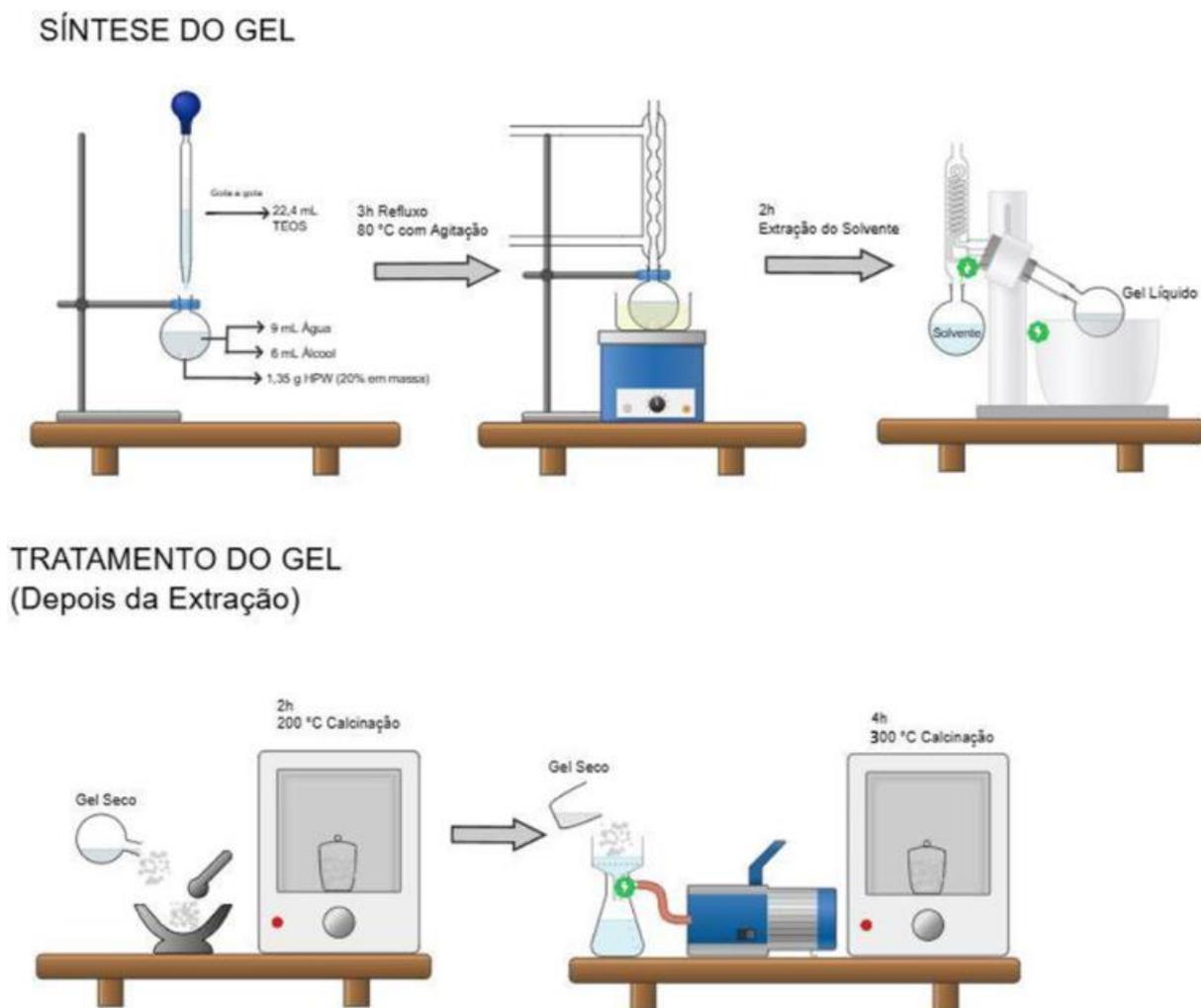


Fonte: elaborado pelo autor (2023)

O método por encapsulamento sol-gel foi esquematizado segundo a Figura 3. O procedimento experimental foi realizado conforme a Figura 4, que mostra um balão de fundo redondo no qual foi adicionado o HPW (1,35 g), pré-calcinado por 4 h a 200 °C, com 9 mL de água e cerca de 6 mL de algum dos álcoois (MeOH, EtOH, PrOH, BuOH e OcOH). Em seguida, a mistura foi agitada com o auxílio de um agitador magnético e, gota a gota, foi acrescentado cerca de 22,4 mL de TEOS. A mistura foi mantida sob constante agitação enquanto o sistema aquecia até 80 °C. Após atingir a temperatura, o sistema foi mantido em refluxo por 3 h, até a formação de um gel líquido que, posteriormente, foi levado para uma extração a 80 °C por 2 h

no rotaevaporador. Após a evaporação do solvente, a mistura (gel seco) foi pesada, macerada no gral e foi levada para a mufla a 200 °C por 2 h. Passadas as 2 h, o produto foi pesado novamente para verificar a perda em massa de água, seguido de uma extração com água quente (quantidade de água 5 a 10 vezes a massa obtida pelo gel após a secagem na mufla, aproximadamente 15 mL) para retirar o HPW que poderia ser lixiviado. Por fim, foi realizada uma filtração a vácuo com 10 mL de água e o produto foi calcinado por 4 h a 300 °C com a finalidade de fortalecer as ligações do HPW encapsulado na sílica.

Figura 4. Esquema da síntese em laboratório do HPW em sílica pelo método sol-gel.



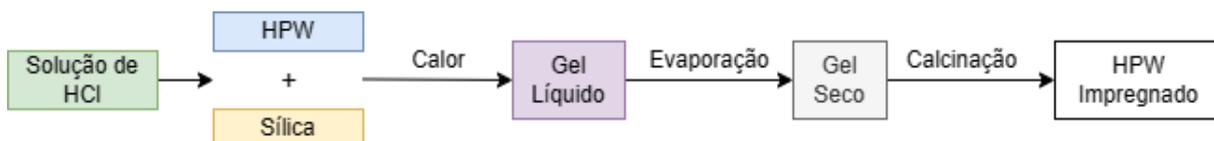
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Ao longo do trabalho, os materiais sintetizados por este método serão nomeados da seguinte maneira: 20%HPW@SiO₂-XOH, onde: “20%” remete ao fato do HPW ser 20% em massa na matriz de sílica; “@” para indicar o encapsulamento e “X” ao tipo de álcool usado para solubilizar durante a síntese. Dessa maneira, os materiais serão: 20%HPW@SiO₂-MeOH,

20%HPW@SiO₂-EtOH, 20%HPW@SiO₂-PrOH, 20%HPW@SiO₂-BuOH, 20%HPW@SiO₂-OcOH.

4.2.2. Método II – Impregnação

Figura 5. Esquema em diagrama da síntese do HPW em sílica pelo método de impregnação simples.

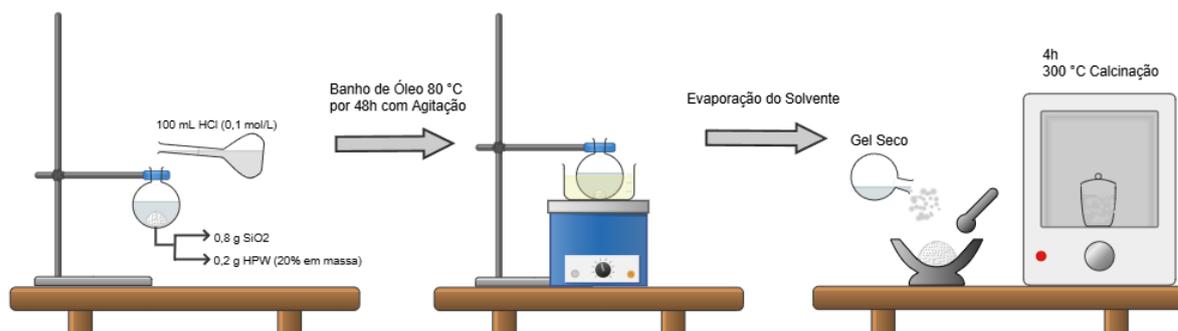


Fonte: elaborado pelo autor (2023)

O método de impregnação simples foi esquematizado segundo a Figura 5. O procedimento experimental em laboratório encontra-se na Figura 6, que mostra o catalisador sendo obtido por meio da imobilização do HPW na sílica pronta (Aerosil 200, EVONIK) da seguinte maneira: uma solução de 0,1 mol/L de HCl foi previamente preparada em um balão volumétrico de 100 mL e vertida em um balão de fundo redondo de 250 mL, onde foram adicionados 0,8 g de sílica e 0,2 g de HPW (de forma a ter a proporção de 20% em massa, como no Método I de preparo). O balão foi colocado em banho de óleo a 80 °C por 48 h até a completa evaporação do solvente. O sólido obtido foi macerado no gral e posteriormente levado à mufla em 300 °C por 4 h.

Figura 6. Esquema da síntese em laboratório do HPW em sílica pelo método de impregnação simples.

SÍNTESE DO GEL IMPREGNADO



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Para este método de síntese, o material será nomeado por 20%HPW/SiO₂, sendo a barra (/) utilizada para designar que o material está sendo suportado por meio de uma adsorção superficial do tipo impregnação. Esse material será mais usado como um comparativo, uma vez que não possui um álcool associado no processo de síntese.

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X é uma técnica capaz de identificar se a estrutura do HPW está uniformemente dispersa na rede de sílica, já que existem padrões de DRX característicos da molécula. O equipamento que foi utilizado é o modelo D8 FOCUS, da Bruker, presente na Central Analítica do IQ-UnB, com a faixa 2θ de 5-80°, com incremento de 0,02° a uma velocidade de 0,5 graus/min.

4.3.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR)

Para verificar a presença de determinados grupos funcionais e complementar as informações estruturais dos compostos, são obtidos espectros de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Para os materiais sintetizados, espera-se comparar espectros de HPW e SiO₂ puros com os espectros obtidos dos compósitos, para verificar a manutenção da estrutura de Keggin do HPW na superfície destes após impregnação ou encapsulamento em matriz de sílica. A radiação interage com as amostras diluídas em pastilhas de KBr em uma dada proporção (tipicamente, 1:100 de catalisador/KBr). O equipamento que foi utilizado é o modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific, que fará repetidas leituras (128 varreduras) com números de onda na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹, presente no LabCat do IQ-UnB.

4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H) permite elucidar as estruturas de uma forma mais precisa analisando o deslocamento químico dos átomos de hidrogênio. Esta será utilizada para determinar o potencial catalítico dos materiais sintetizados por meio do rendimento da reação teste de esterificação. Esta reação será a esterificação do ácido oleico com a presença dos compósitos de HPW/SiO₂, em que a determinação do rendimento será feita segundo Oliveira (2010), que realiza o cálculo por meio da integração de 2 sinais relevantes (um específico do reagente e outro específico do produto). O quociente destes sinais seria proporcional à porcentagem de conversão do reagente para o produto. O equipamento usado foi um Bruker, console Avance III HD, Ascend (14,1 T, 600 MHz para ^1H) presente na Central Analítica do IQ-UnB.

4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo em estado sólido (MAS RMN de ^{31}P)

A ressonância magnética nuclear de estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS RMN) foi realizada no mesmo equipamento Bruker, porém usando o núcleo ressonante de fósforo. Uma sonda CP/MAS de 4 mm e rotores de zircônia foi usada para estudar o núcleo ^{31}P (243,1 MHz) com rotação de 10 kHz. Os pulsos serão de 90° (com duração de 4,75 μs); Intervalo de 10 s entre pulsos; 512 aquisições; Referência secundária externa: dihidrogenofosfato de amônio, NH₄H₂PO₄ ($\delta = 0,9$ ppm), que foi corrigido digitalmente para a referência primária de ácido fosfórico, H₃PO₄ 85% ($\delta = 0$ ppm).

4.3.5. Fisissorção de Nitrogênio (ASAP)

A técnica de fisissorção de N₂ a baixa temperatura (77 K) foi realizada no equipamento Accelerated Surface Area and Porosity System (ASAP), no qual são obtidas isotermas de adsorção do nitrogênio, interpretadas por métodos que são usados para a obtenção de informações sobre a área superficial e a porosidade de um material. O modelo que foi utilizado é o ASAP 2020C, da Micrometrics, presente no LabCat do IQ-UnB.

4.3.6. Adsorção em Piridina (Py)

A adsorção de piridina em fase gasosa (Py) foi conduzida simultaneamente para os catalisadores suportados. Foram utilizados cadinhos de platina carregados com 15 mg das amostras que posteriormente foram colocados em um cadinho raso de porcelana e inseridos em um tubo de vidro dentro de um forno tubular (Termolyne, modelo F21135). Os catalisadores foram desidratados em N₂ seco com vazão de 100 mL.min⁻¹ a 300 °C por 1 h, resfriados até 100 °C e, por fim, a piridina gasosa diluída em N₂ foi deixada passar pelas amostras por 1 h. A temperatura foi mantida em 150 °C sob N₂ durante 2 h para remover a piridina fisicamente adsorvida. Em seguida, os catalisadores foram analisados por FTIR na região característica correspondente à piridina quimicamente adsorvida.

4.3.7. Cromatografia Gasosa (CG)

Os catalisadores foram usados na desidratação do 1-propanol como reação teste de atividade, usando cromatografia gasosa (GC) para avaliar suas propriedades. A coluna dentro do CG era Pona e as condições usadas nas reações foram: Massa do catalisador 10 mg, Volume de injeção 0,1 µL, Temperatura do injetor ajustada para 300 °C, 350 °C e 400 °C, Temperatura da coluna 35 °C, Temperatura da chama 250 °C, Pressão 95,6 kPa, Fluxo total 6 mL/min, Fluxo da coluna 0,1 mL/min, Velocidade linear 6,4 cm/s, Purga do fluxo 1 mL/min, Razão de divisão 49. Cada pulso e posterior eluição dos produtos na coluna, foi de aproximadamente 35 minutos de duração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

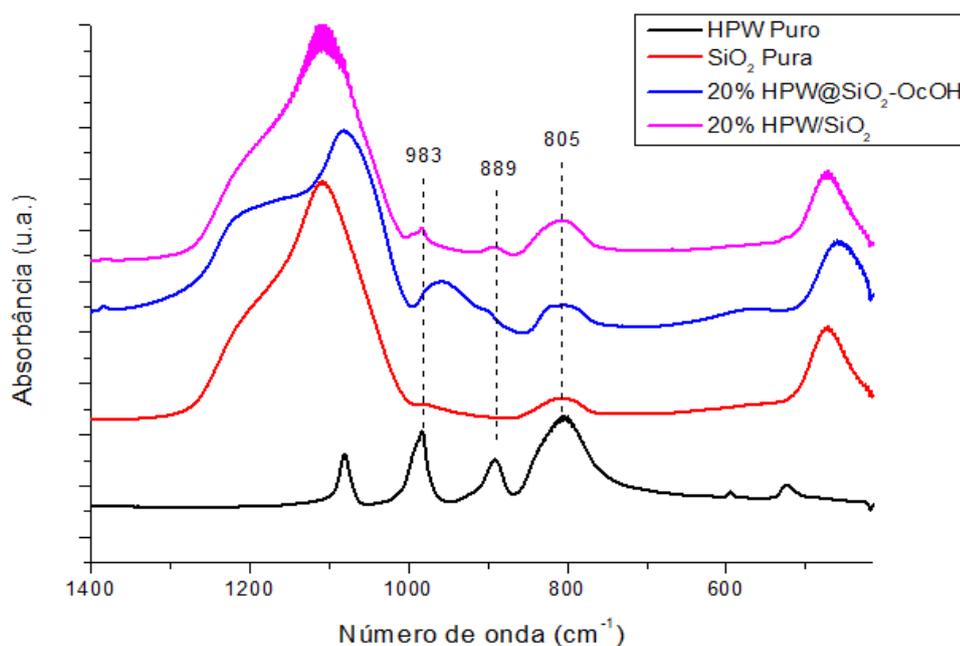
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados e analisados os dados obtidos após as sínteses dos materiais de HPW@SiO_2 , de forma a caracterizar a estrutura, textura, potencial catalítico e demais correlações. Para esse fim, cada série de resultados foi obtida pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios x (DRX), ressonância magnética nuclear de fósforo em estado sólido (MAS RMN ^{31}P), fisissorção de nitrogênio a baixa temperatura (ASAP) e adsorção de piridina verificada por FTIR. O potencial catalítico foi testado por meio de duas reações: esterificação do ácido oleico com etanol e desidratação do 1-propanol.

5.1. Caracterização por FTIR

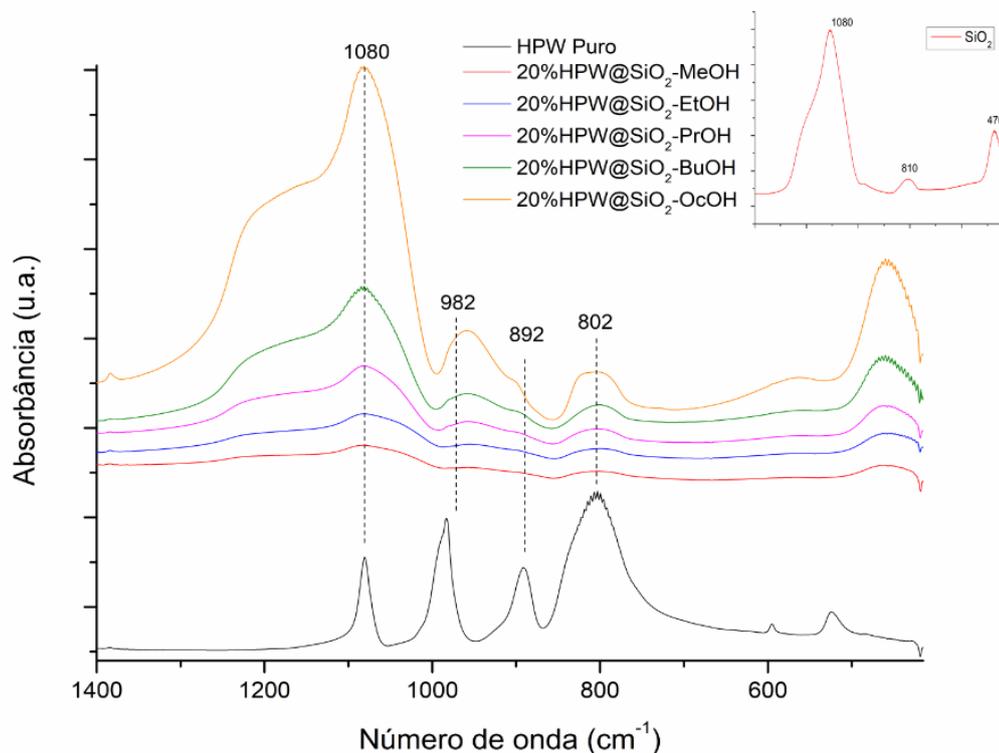
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para verificar a presença de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) e sua integridade estrutural em nível molecular após a síntese de cada um dos materiais obtidos pelos métodos I e II.

Figura 7. Comparação das bandas de absorção no FTIR dos precursores e produtos com representantes dos métodos I e II.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 8. Comparação das bandas de absorção no FTIR dos materiais de HPW@SiO₂.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

A estrutura do HPW exibe bandas de absorção de vibração em 1080 cm⁻¹, 982 cm⁻¹, 892 cm⁻¹ e 802 cm⁻¹, sendo essas as principais vibrações por representarem as posições específicas (interna, terminal, aresta e vértice compartilhados) dos diferentes átomos de oxigênio na estrutura Keggin. A sílica (SiO₂) gel por sua vez tem bandas características em 470 cm⁻¹, 810 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ e 3480 cm⁻¹. Entretanto, a partir da Figura 7, quando se compara a banda obtida do material impregnado (20%HPW/SiO₂) e do 20%HPW@SiO₂-OcOH com os dois precursores (HPW puro e SiO₂ pura), percebe-se que as bandas características de ambos os reagentes acabam se sobrepondo parcialmente, especialmente para cargas mais baixas de HPW, já que todos os materiais foram produzidos com apenas 20% em massa de HPW. Além disso, é possível perceber que na amostra 20%HPW@SiO₂-OcOH foram geradas bandas mais largas do que na amostra 20%HPW/SiO₂, bem evidente na banda correspondente a 983 cm⁻¹.

Embora a análise quantitativa por FTIR usando pastilhas de KBr não sejam possíveis, a Figura 8 mostra as bandas de absorção de todos os compósitos de 20%HPW@SiO₂-Álcool de forma que possam apenas sugerir a presença da estrutura Keggin no material. Por outro lado,

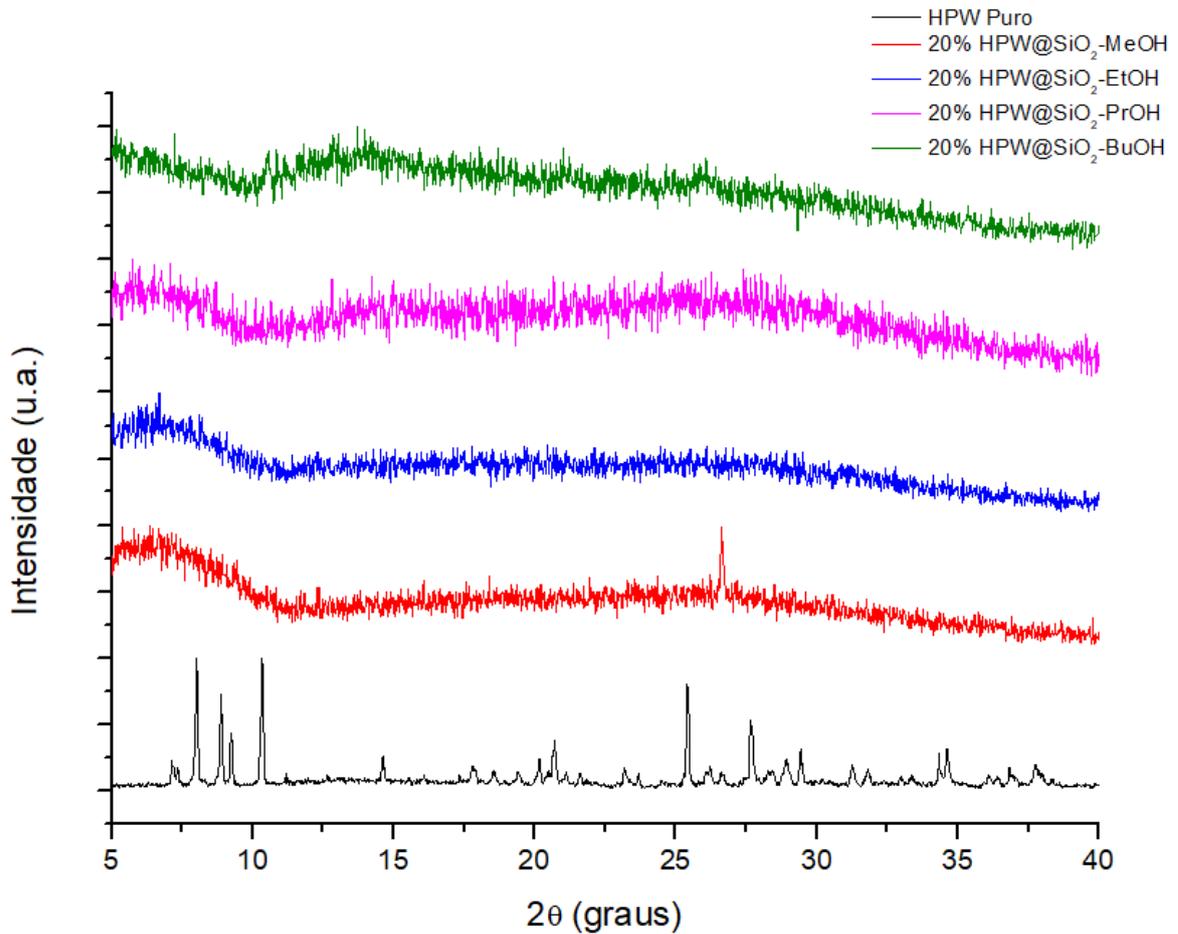
pode-se notar que as bandas reais em 982 cm^{-1} e 892 cm^{-1} são levemente visíveis em quase todos os materiais, com maior dificuldade no material de $20\% \text{HPW@SiO}_2\text{-MeOH}$ e maior facilidade no $20\% \text{HPW@SiO}_2\text{-OcOH}$. Portanto, para poder comprovar a manutenção da estrutura Keggin nos materiais suportados em SiO_2 , faz-se necessária a combinação de mais técnicas de caracterização.

5.2. Caracterização por DRX

Sabe-se que a estrutura primária do HPW é caracterizada por unidades de Keggin (UK) onde um átomo P central em coordenação tetraédrica é cercado por 12 octaedros de metal-oxigênio (WO_6) que compartilham as arestas. A carga negativa dessa estrutura é neutralizada na forma ácida por prótons, onde são obtidas as formas hidratadas, que são solvatadas pela água em quantidades variadas. Em particular, a forma hidratada melhor estruturalmente definida contém 6 moléculas de H_2O por UK. Em temperaturas de desidratação inferiores a $320\text{ }^\circ\text{C}$, as espécies H_5O_2^+ são destruídas pela perda de água, porém a estrutura de Keggin ainda é mantida, embora com modificação dos parâmetros de célula. (Paze et al, 2000)

Como uma primeira tentativa de complementar os resultados estruturais obtidos pelos dados do FTIR, foram coletados e comparados os padrões de DRX de alguns materiais de HPW@SiO_2 e do HPW puro, conforme a Figura 9.

Figura 9. Comparação do padrão de DRX do HPW puro e dos materiais de HPW@SiO₂.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

O HPW puro tratado a 300 °C por 4 h, apresentou padrão cristalino bem definido e estruturado que está provavelmente relacionado à fase cristalina com mais de 6 moléculas de água de hidratação. Porém, as reflexões mais intensas estão com o $2\theta = 8^\circ$, 10° e 25° . Quando incorporados ou suportados na sílica, as estruturas estão aparentemente bastante dispersas na matriz, diminuindo o tamanho dos cristais de HPW.

Sabe-se que sílica (SiO₂) é um sólido amorfo conhecido na literatura e apresenta apenas um grande halo com o máximo (2θ) em torno 22-23°. O padrão de DRX dos materiais de HPW suportados em SiO₂ são muito semelhantes à sílica pura, exceto por uma larga reflexão presente em 2θ entre 5 e 10°, mas de pouca definição em nossos difratogramas. Essas reflexões têm sido interpretadas na literatura como o espalhamento de raios X por poliânions hidratados não ordenados de HPW. Estes poliânions estão presentes na superfície tanto como porções

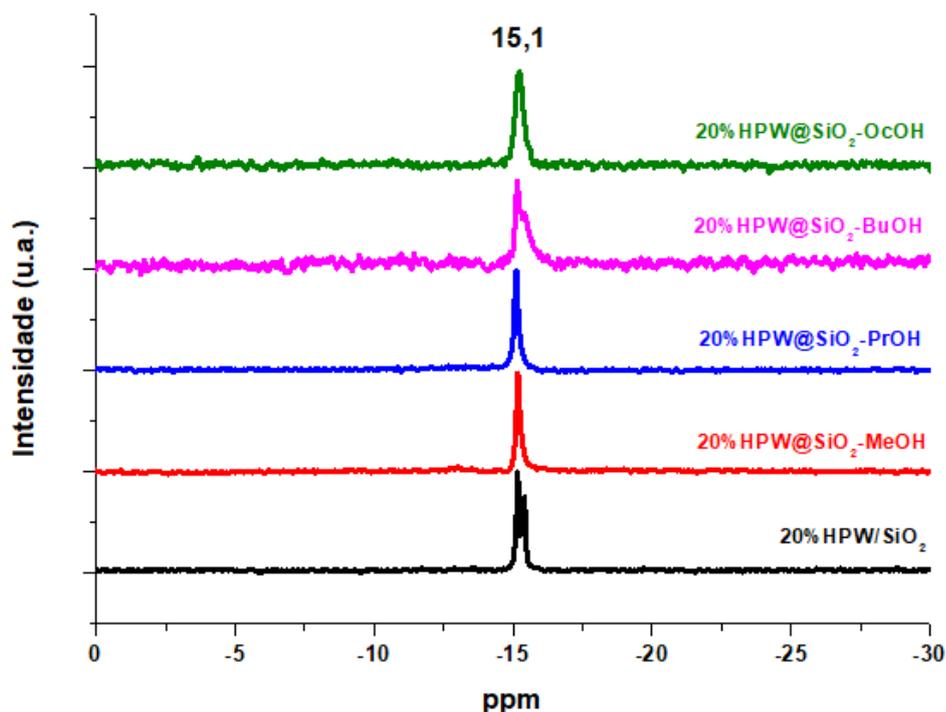
moleculares isoladas ou como pequenos aglomerados contendo poucas Unidades Keggin (UK). (Mattos et al, 2017)

Portanto, os dados de DRX apresentaram uma indicação para a existência de HPW adsorvido em sílica na forma de espécies moleculares hidratadas ou de pequenos nanocristais contendo poucas UK, porém não conclusivos da presença da estrutura de Keggin.

5.3. Caracterização por MAS RMN ^{31}P

A espectroscopia de MAS RMN ^{31}P pode estabelecer a presença da estrutura Keggin para o HPW suportado na matriz de sílica (SiO_2) de forma mais definida do que FTIR e DRX. A Figura 10 mostra os espectros de diferentes amostras na proporção de 20% em massa.

Figura 10. Comparação dos sinais de MAS RMN ^{31}P dos materiais HPW@ SiO_2 .



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

A interação do HPW com SiO_2 produziu um sinal largo característico em -15,1 ppm em todas as amostras presentes no gráfico (Figura 10), relacionado ao ambiente cristalino do ^{31}P , o qual é similar ao HPW hidratado puro (Mattos et al, 2017). O HPW anidro tem um sinal em -

10,9 ppm no espectro de MAS RMN ^{31}P correspondente a prótons diretamente ligados a átomos de oxigênio que estão estruturalmente em ponte nos ânions de Keggin (Mattos et al, 2017). O deslocamento para valores mais positivos em ppm sugerem menor grau de hidratação no HPW.

Para o HPW hidratado incorporado em sílica, o sinal característico em -15,1 ppm é condizente com vários dados relatados na literatura para HPAs suportados em diferentes matrizes (e.g., zircônia, alumina, sílica-alumina) que podem variar de -13 até -16 ppm. Um único pico do HPW hidratado evidencia a mobilidade do ambiente de água em torno do ^{31}P , uma vez que a mobilidade do próton distribui a densidade eletrônica de maneira semelhante em torno do ânion Keggin durante o tempo do experimento de RMN. (Dias et al, 1999)

5.4. Caracterização textural por ASAP

Área superficial específica, volume de poros e área dos microporos das amostras foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção do nitrogênio obtidas a 77 K (-196 °C) no instrumento ASAP 2020 usando o método BET e curvas t-plot fornecidas no resultado da análise, usando o software fornecido pelo fabricante do equipamento. A partir desses dados listados nas Tabelas 1 e 2 e das curvas geradas (Figuras 11 a 15), foram obtidas correlações entre diversos desses parâmetros com o número de átomos de carbono contidos nos álcoois no processo de síntese dos compósitos HPW@SiO₂-álcool, que geraram os gráficos das Figuras 16 a 18.

O compósito 20%HPW/SiO₂ foi sintetizado usando o método II, sendo adsorvido por impregnação. Por esse motivo, não precisou de álcool para solubilização, o que virou referência de Carbono igual a zero. Em contraste, os demais materiais sintetizados pelo método I envolvendo a adsorção por encapsulamento, tiveram álcoois adicionados durante o procedimento de preparo dos materiais, que foram acrescentando uma quantidade de Carbono que estará presente na matriz de sílica com o HPW adsorvido, mas que após calcinação a 300 °C, será totalmente removido.

Tabela 1. Relação do número de carbono nos álcoois da síntese com as áreas dos poros dos materiais.

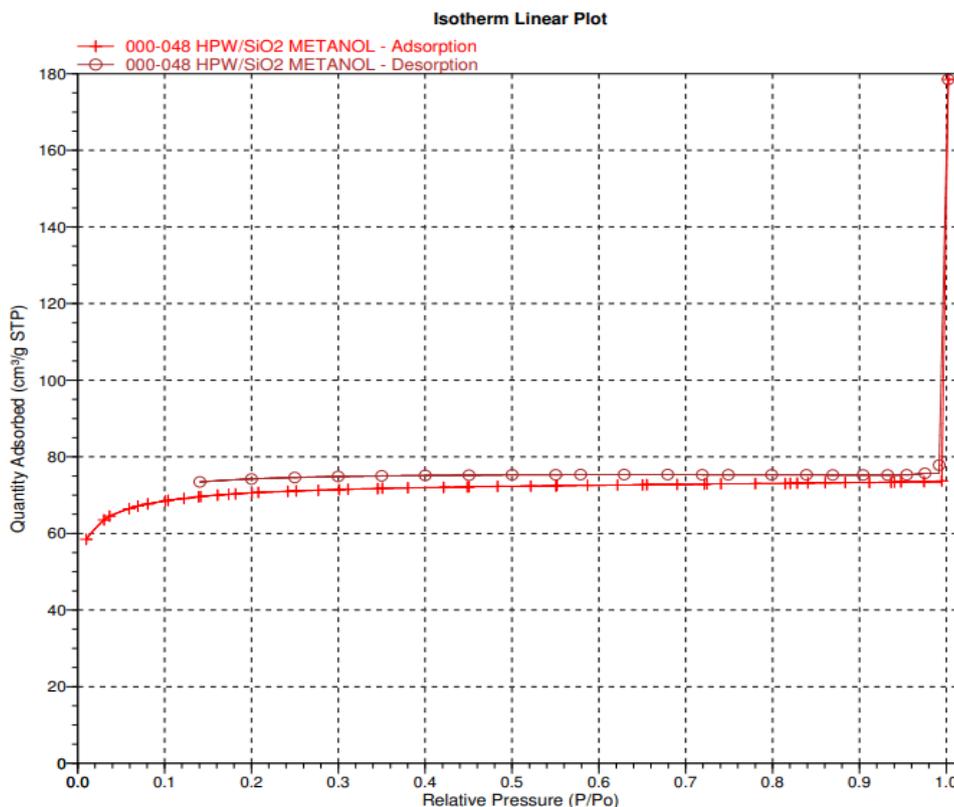
Material	Número de Carbonos	Área Específica BET (m²/g)	Área dos Microporos (m²/g)	Área dos Mesoporos (m²/g)
20%HPW/SiO ₂	0	132,5	10,9	121,6
20%HPW@SiO ₂ -MeOH	1	270,6	226,2	44,4
20%HPW@SiO ₂ -EtOH	2	337,1	337,5	0,1
20%HPW@SiO ₂ -PrOH	3	481,6	264,2	217,4
20%HPW@SiO ₂ -BuOH	4	588,9	312,9	276,0
20%HPW@SiO ₂ -OcOH	8	620,6	296,9	323,7

Tabela 2. Relação do número de carbono nos álcoois da síntese com os volumes dos poros dos materiais.

Material	Número de Carbonos	Volume Total dos Poros (cm³/g)	Volume dos Microporos (cm³/g)	Volume dos Mesoporos (cm³/g)
20%HPW/SiO ₂	0	0,094	0,005	0,089
20%HPW@SiO ₂ -MeOH	1	0,114	0,090	0,024
20%HPW@SiO ₂ -EtOH	2	0,099	0,112	0,003
20%HPW@SiO ₂ -PrOH	3	0,227	0,107	0,120
20%HPW@SiO ₂ -BuOH	4	0,284	0,126	0,158
20%HPW@SiO ₂ -OcOH	8	0,293	0,118	0,175

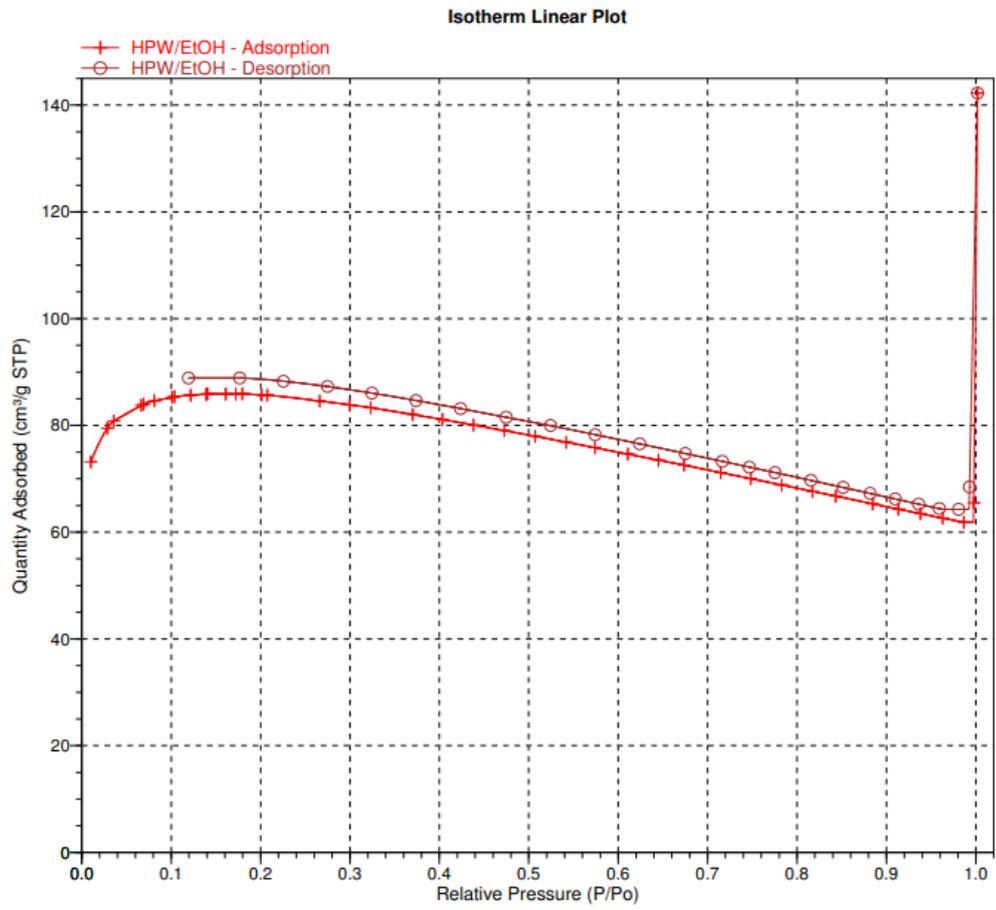
Pelos dados da Tabela 1, pode-se confirmar a natureza microporosa dos materiais encapsulados, visto que a área dos microporos é sempre maior que a área externa (área dos mesoporos) nos compósitos. Por outro lado, o HPW/SiO₂, impregnado, é predominantemente mesoporoso já que a área externa é sempre maior que a de microporos. Essa área externa pode ser tomada como área de mesoporos que foram se formando, conforme as curvas de isotermas de adsorção (Figuras 11 a 15) sugerem misturas de isotermas do tipo I_(b) com IV_(a), de acordo com a IUPAC. As isotermas do tipo I_(b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla do que a do tipo I_(a), incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (< 2,5 nm). No caso de uma isoterma Tipo IV_(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura (Thommes et al, 2015).

Figura 11. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do 20%HPW/SiO₂-MeOH



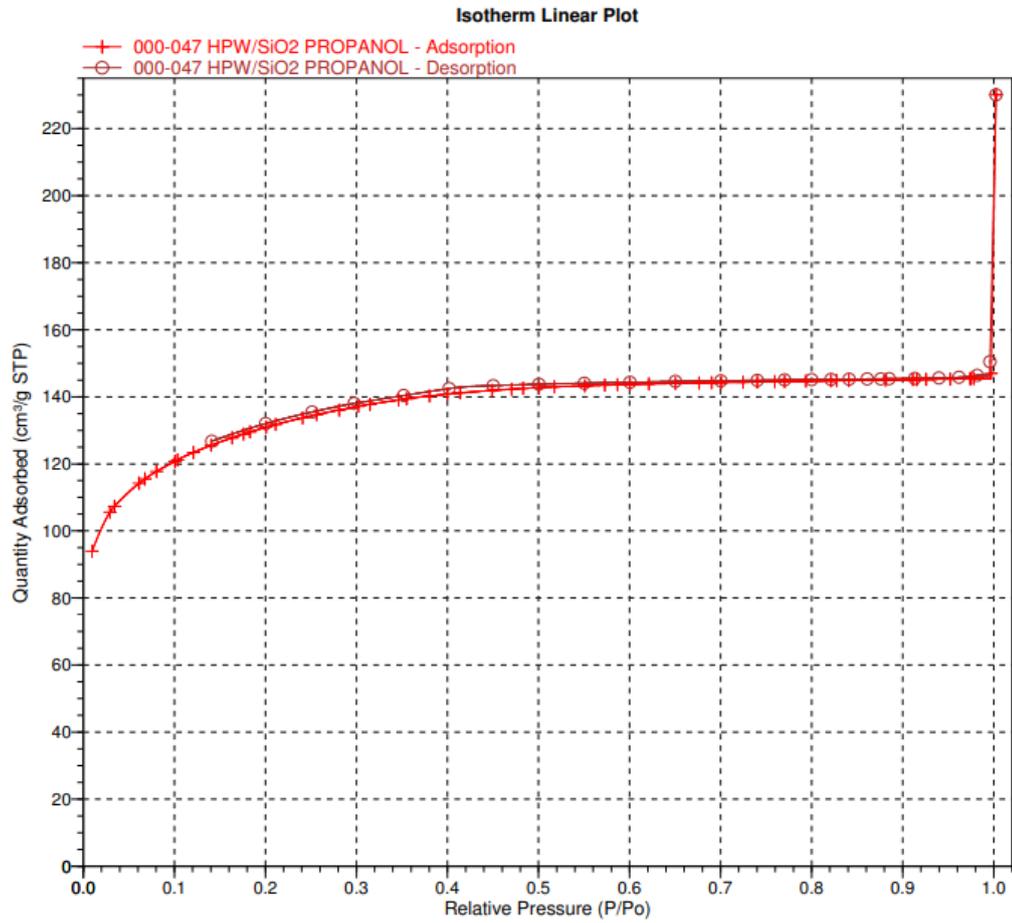
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 12. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do 20%HPW/SiO₂-EtOH



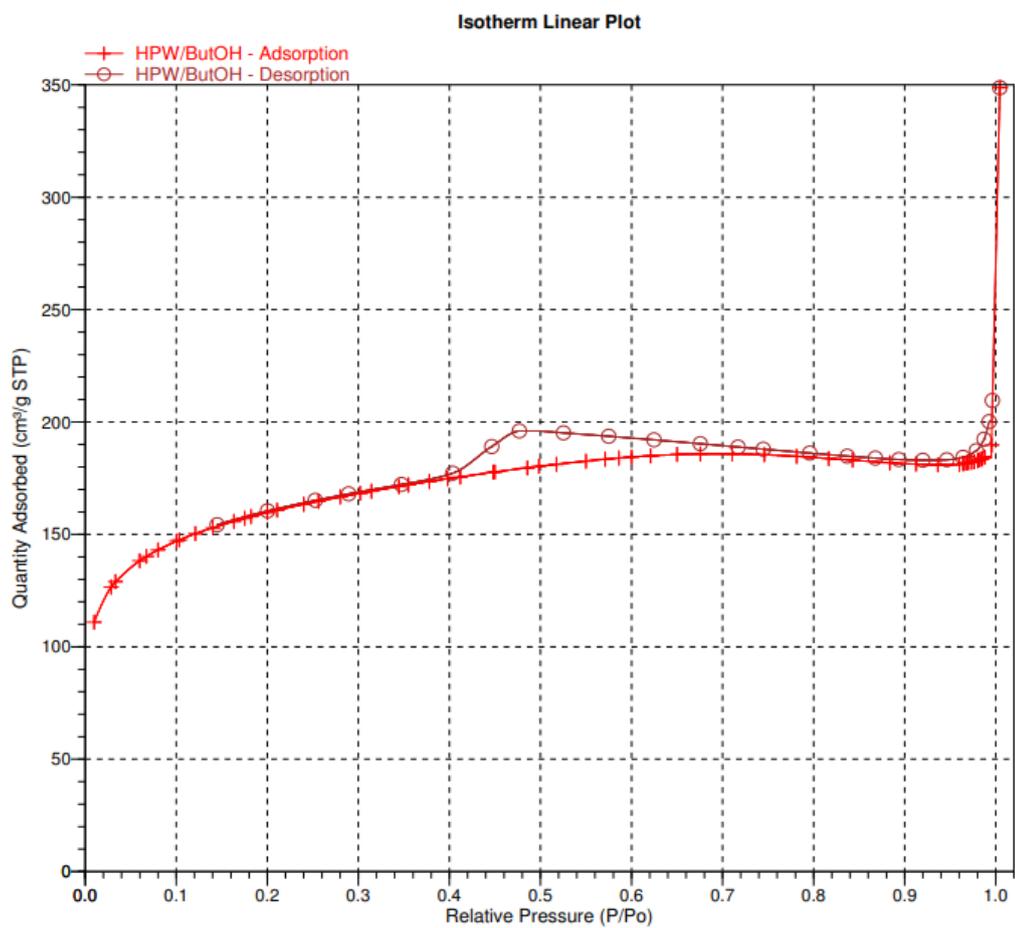
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 13. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do 20%HPW/SiO₂-PrOH



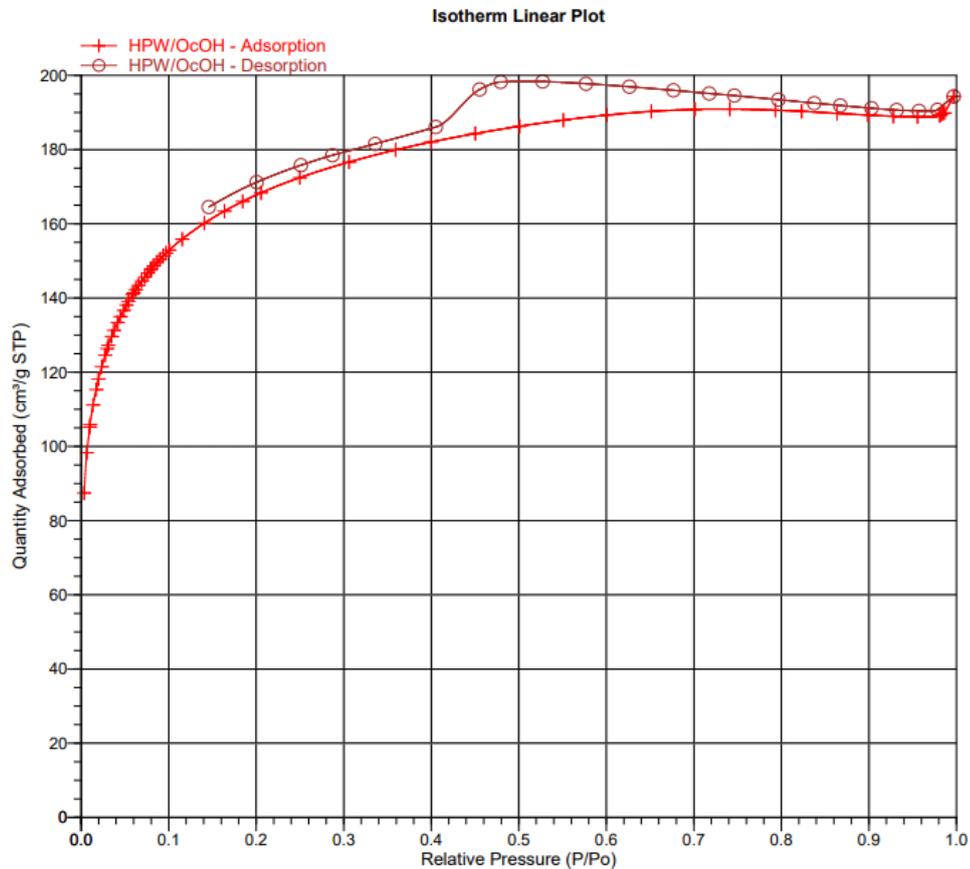
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 14. Isothermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do 20%HPW/SiO₂-BuOH



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

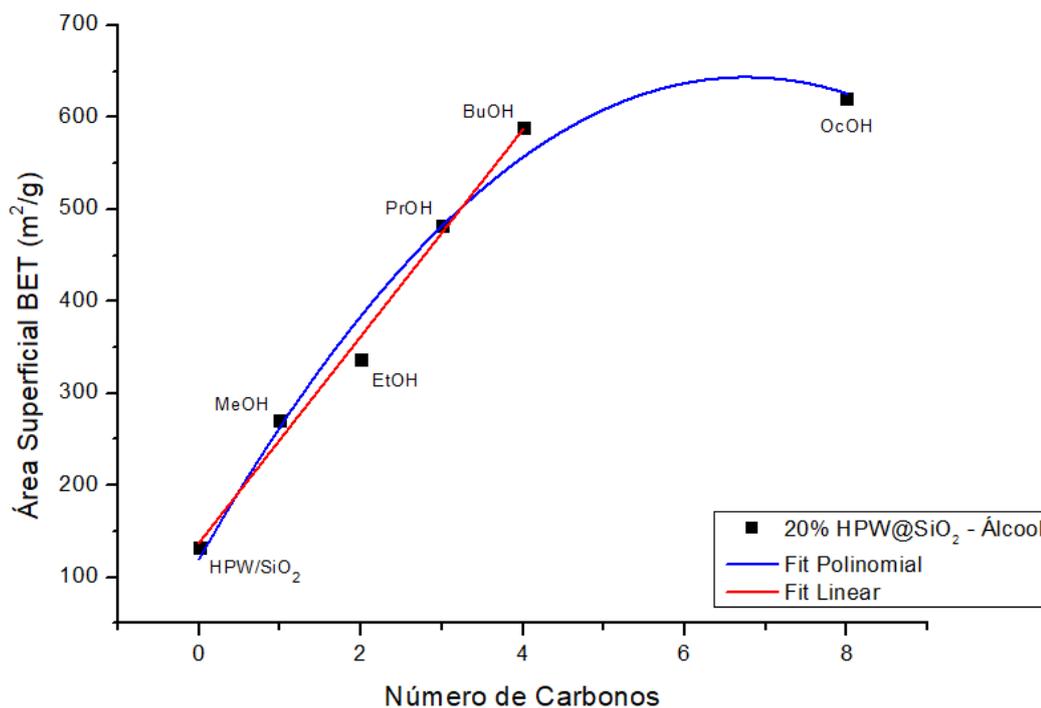
Figura 15. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do 20%HPW/SiO₂-OcOH



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

A partir do gráfico na Figura 16, que correlaciona a área superficial BET com o número de carbonos, percebe-se um aumento linear dos valores obtidos desde o início do acréscimo da cadeia carbônica (i.e., 20%HPW@SiO₂-MeOH até 20%HPW@SiO₂-BuOH), como mostrado pelo ajuste linear no gráfico (linha em vermelho). Depois da síntese com BuOH, a área superficial BET passa a ter um aumento mais reduzido, proporcionalmente, sugerindo que deva existir um limite da influência da cadeia carbônica na área total BET, como se pode observar pelo ajuste polinomial (linha em azul) obtido pela inclusão da amostra 20%HPW@SiO₂-OcOH.

Figura 16. Influência da cadeia carbônica na síntese, na formação da área BET do 20%HPW@SiO₂.

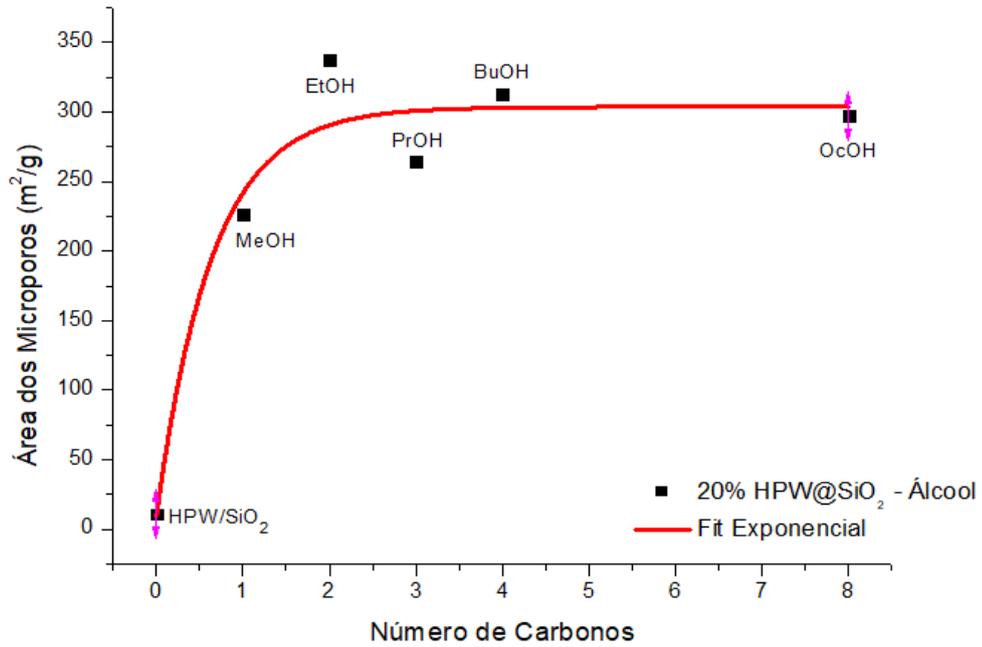


Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Observa-se na Figura 17, que apesar do aumento da área dos microporos com o aumento do número de átomos de carbono, a influência que a cadeia carbônica exerce na área dos poros atinge um máximo, visualizada pela tendência exponencial (linha vermelha). Na Figura 18, assim como ocorreu com a área dos microporos, o volume de microporos cresceu com o aumento da cadeia carbônica, atingindo um máximo na influência que foi comprovada pelo valor obtido na amostra solubilizada com Octanol (OcOH), que gerou a mesma tendência exponencial.

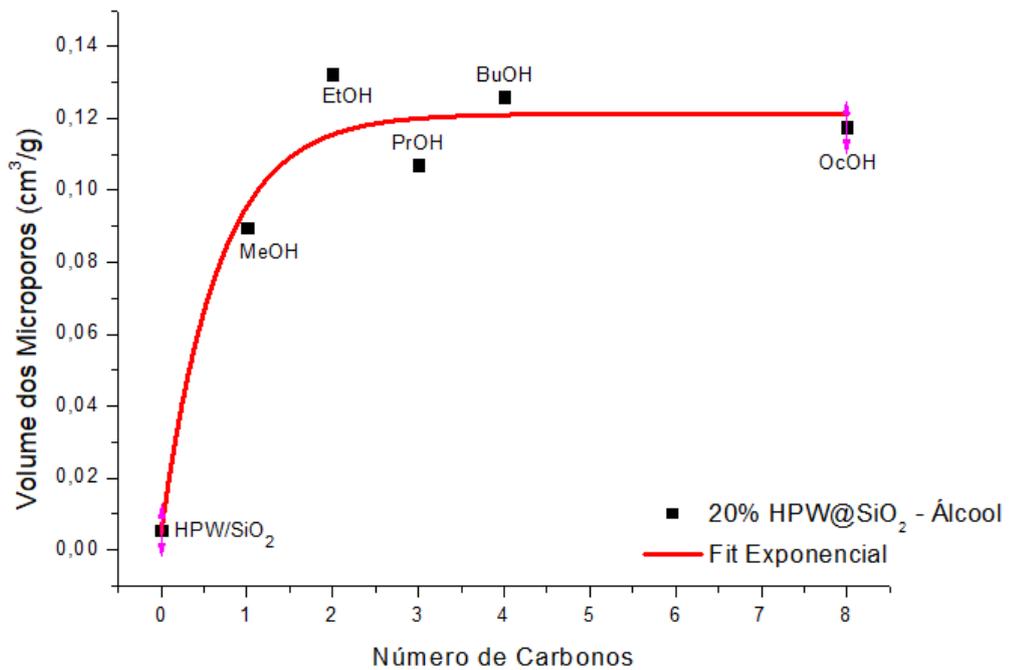
Os resultados apresentados mostram claramente que há uma atuação desses álcoois na formação do gel de sílica, de modo a promover um possível maior espaçamento na rede da sílica e gerar uma área específica maior, além de influenciar na formação de microporos e mesoporos nos materiais após o processo de remoção (Rao et al, 2004).

Figura 17. Influência da cadeia carbônica na síntese, na formação dos microporos do 20%HPW@SiO₂.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 18. Influência da cadeia carbônica na síntese para a formação do volume dos microporos do 20%HPW@SiO₂.



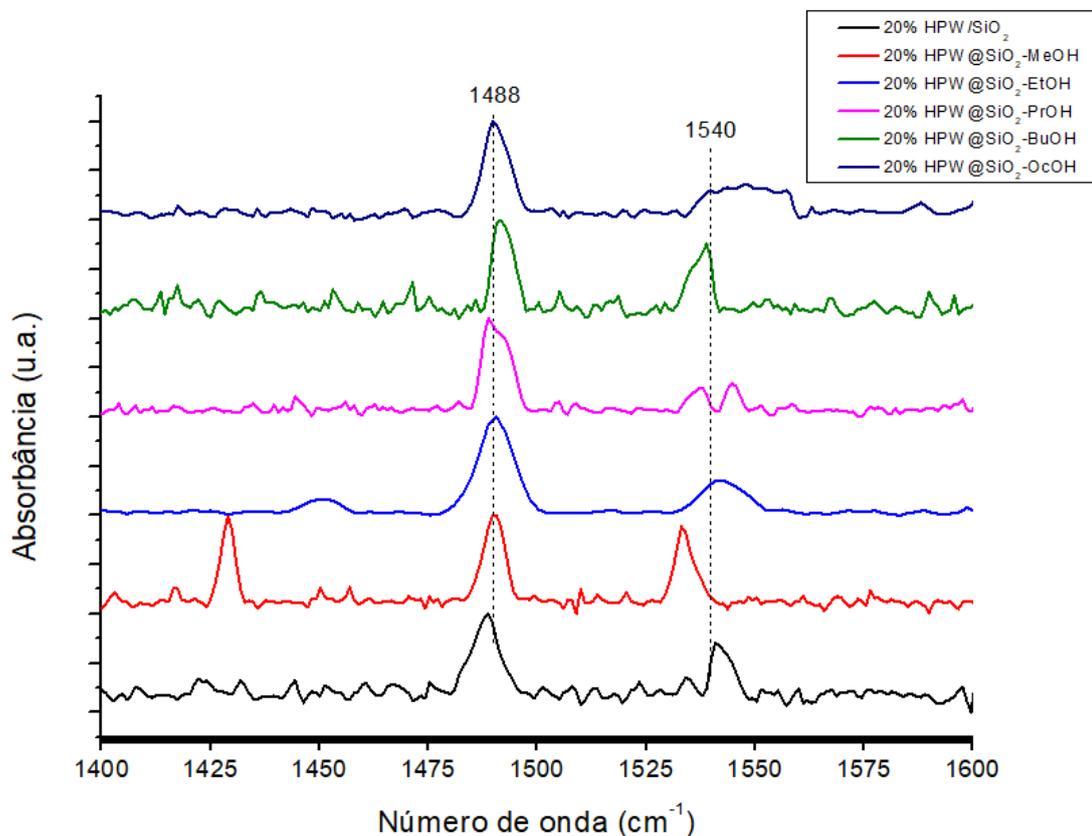
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

5.5. Caracterização por adsorção de Piridina

A natureza dos sítios ácidos do HPW encapsulado em sílica (SiO_2) foi examinada também por FTIR, após procedimento já desenvolvido no LabCat para a adsorção de Piridina (Mattos, 2017). Os materiais de HPW@SiO_2 mostram sítios de Brønsted, em conformidade com a literatura para materiais de HPW suportado (Dias, 2003). Ademais, a inserção do HPW em sílica torna os sítios fortes originais de Brønsted do HPA mais fracos, o que é esperado, pois parte dos prótons de HPW reage com os sítios de superfície mais básicos da sílica, para interagir e se fixar na superfície, causando um efeito de nivelamento na força do sítio (Dias, 2003).

Por meio da Figura 19, é possível identificar as bandas de absorção do íon piridínio em 1540 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} que são característicos da presença de sítios de Brønsted. Apenas na amostra de $20\%\text{HPW@SiO}_2\text{-EtOH}$ foi observada uma fraca absorção característica de sítio de Lewis em 1450 cm^{-1} .

Figura 19. Bandas de absorção no FTIR dos materiais de HPW@SiO_2 com adsorção de piridina.



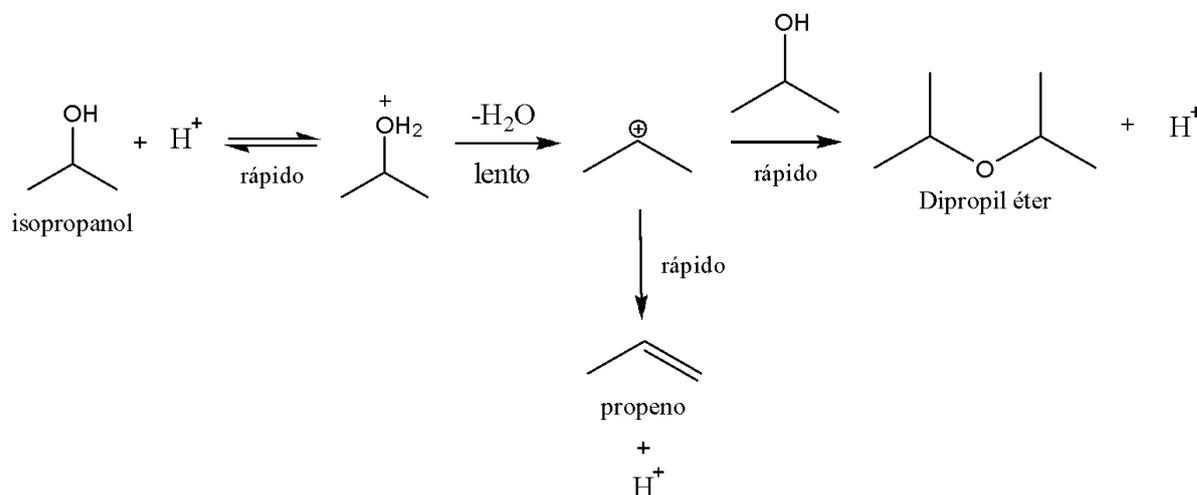
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

5.6. Desidratação do Propanol

Considerando a atual tendência global de desenvolvimento econômico sustentável e minimização da emissão de carbono na indústria química, um processo mais eficiente em termos energéticos é desejável para a desidratação de propanol de forma a produzir propeno seletivamente e em condições reacionais mais suaves. Para tanto, HPAs de tungstênio têm grande potencial como catalisadores na reação de desidratação de n-PrOH e i-PrOH a pressão ambiente, uma vez que têm atividade catalítica muito elevada e seletiva para a formação do propeno (Alasmari et al, 2024).

Muitos estudos demonstraram a utilidade do HPW como um catalisador ácido, sendo mais eficaz que ácidos comuns, tais como o ácido sulfúrico. Além disso, sabe-se que esses ácidos fortes podem ser usados como catalisadores em reações de desidratação de vários tipos de álcoois. No caso do iso-propanol (2-propanol), por se tratar de um álcool secundário, o mecanismo de desidratação com catalisador ácido é simples e forma propeno preferencialmente como produto (Alasmari et al, 2024). O mecanismo pode ser simplificado com a Figura 20.

Figura 20. Mecanismo sugerido para a desidratação do isopropanol.



Fonte: Adaptado de Alasmari (2024)

A escolha da desidratação do i-PrOH se deve ao valor prático em dois aspectos: o primeiro é a utilização do excedente de acetona produzida através do processo Hock (fabricação padrão de fenol e acetona) e o segundo é a produção de propeno a partir de resíduos e recursos renováveis. O processo Hock envolve a alquilação do benzeno com propeno em cumeno,

seguido pela oxidação do cumeno em hidroperóxido de cumeno e depois a clivagem catalisada por ácido do hidroperóxido de cumeno em fenol e acetona, produzindo assim 0,62 toneladas de acetona por 1 tonelada de fenol. Este processo se manterá dominante desde que o excedente de acetona possa ser reciclado de volta a propeno (Alasmari, 2024).

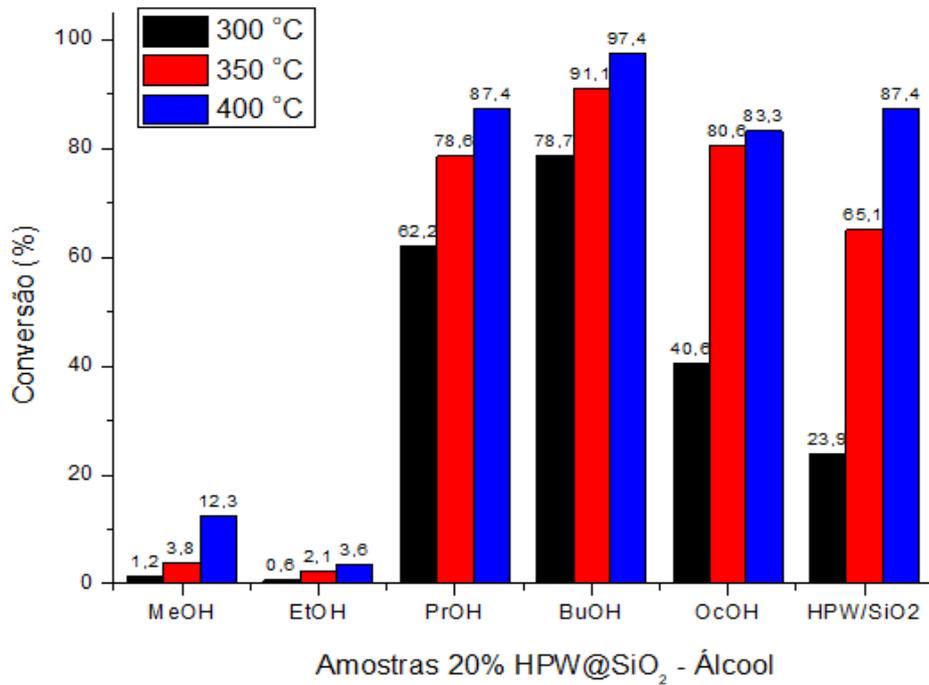
Enquanto isso, a produção de propeno a partir de recursos renováveis e resíduos foi viabilizada através do desenvolvimento de fermentação de gases residuais em escala industrial, que produz acetona e isopropanol com seletividade total de 90%. O i-PrOH também pode ser produzido via fermentação de biomassa para uma mistura de isopropanol-butanol-etanol através de uma versão modificada do processo acetona-butanol-etanol (ABE). (Alasmari et al, 2024)

Neste trabalho, foi efetuada a desidratação do 1-propanol. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa (CG) e seus resultados foram organizados por meio da Tabela 3.

Tabela 3. Conversão (C) de 1-propanol a propeno em diferentes temperaturas usando os catalisadores de 20%HPW@SiO₂-Álcool.

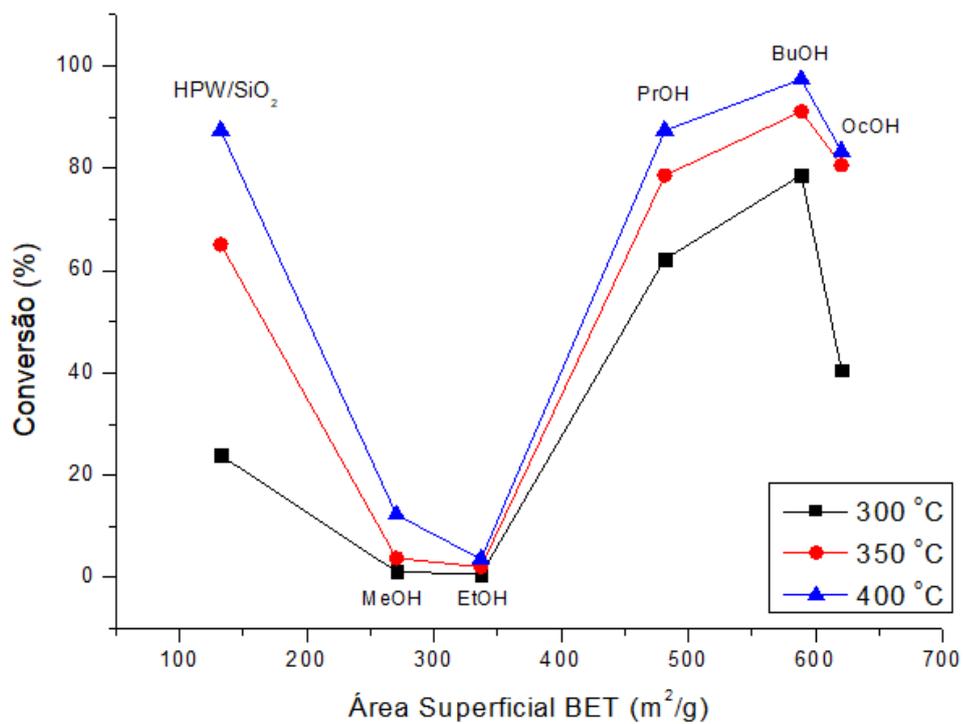
Material	C (%) / 300 °C	C (%) / 350 °C	C (%) / 400 °C
20%HPW@SiO ₂ -MeOH	1,2	3,8	12,3
20%HPW@SiO ₂ -EtOH	0,6	2,1	3,6%
20%HPW@SiO ₂ -PrOH	62,2	78,6	87,4
20%HPW@SiO ₂ -BuOH	78,7	91,1	97,4
20%HPW@SiO ₂ -OcOH	40,6	80,6	83,3
20%HPW/SiO ₂	23,9	65,1	87,4
Sem catalisador	0	0,2	0,8

Figura 21. Conversão do 1-propanol em propeno na reação com 20%HPW@SiO₂-Álcool a diferentes temperaturas.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Figura 22. Relação entre a conversão e área total BET das amostras.



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

De acordo com os dados da Tabela 3, pode-se concluir que a amostra 20%HPW@SiO₂-BuOH foi a amostra que apresentou melhor atividade em todas as temperaturas, tendo uma conversão de cerca de 97% em três pulsos de reação, enquanto as amostras de 20%HPW@SiO₂-MeOH e 20%HPW@SiO₂-EtOH não foram muito eficientes para a conversão de produtos em nenhuma das temperaturas, sendo o valor mais alto de apenas 12,3% de conversão a 400 °C.

Pela Figura 21, que mostra o gráfico de colunas de cada uma das conversões das amostras nas diferentes temperaturas, pode-se concluir que amostra 20%HPW/SiO₂ teve sua atividade muito melhorada com o aumento da temperatura, favorecendo uma conversão de quase 90% em produto (propeno), enquanto a 300 °C tinha convertido apenas 23,9%. Um caso semelhante ocorreu com a amostra 20%HPW@SiO₂-OcOH, onde a 300 °C favoreceu a conversão de produto em apenas 40,6%, porém a 350 °C o valor dessa conversão quase dobrou (80,6%). Em termos termodinâmicos, todas as conversões aumentaram com o aumento da temperatura. Porém, uma análise das reações sem catalisador mostra que as conversões para propeno foram de: 0; 0 e 13,8% nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C, respectivamente. Assim, podemos afirmar que a atividade catalítica é essencial para obtermos a formação do propeno nas quantidades obtidas.

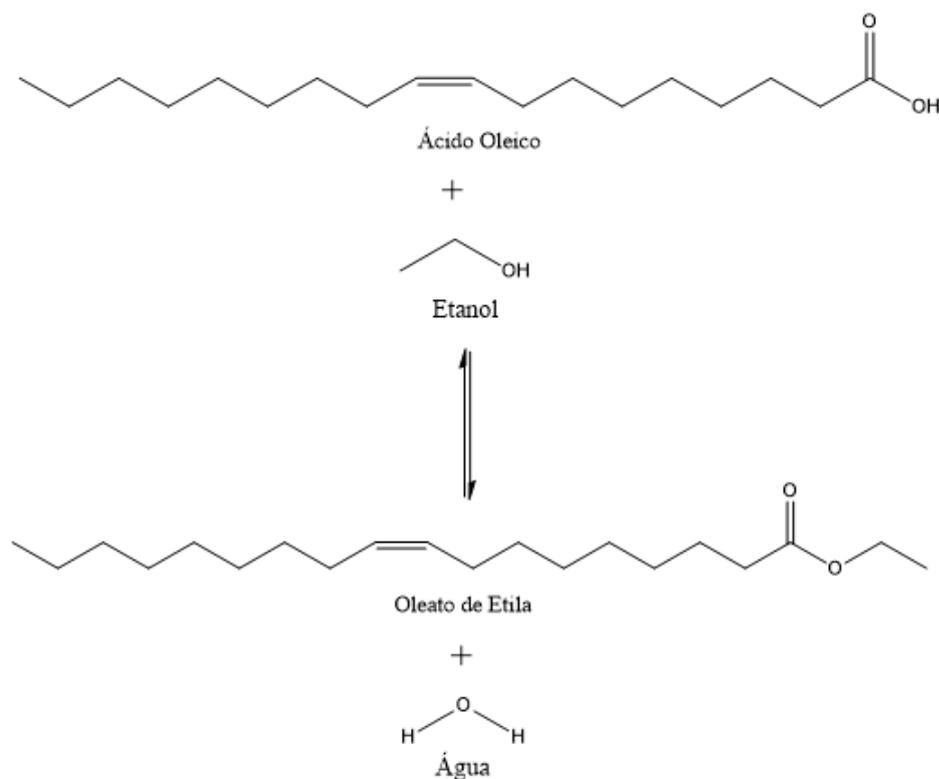
Pela Figura 22, que correlaciona as conversões com as áreas superficiais BET das amostras em diferentes temperaturas, pode-se observar que não houve uma correlação linear entre o aumento da área superficial e a formação do propeno, uma vez que as amostras 20%HPW@SiO₂-MeOH e 20%HPW@SiO₂-EtOH já tiveram valores de conversões bem abaixo da amostra de 20%HPW/SiO₂ (que possui a menor área superficial BET). O material de 20%HPW@SiO₂-EtOH teve sua conversão menor inclusive que as de 20%HPW@SiO₂-MeOH em todas as temperaturas. Além disso, a amostra 20%HPW@SiO₂-OcOH, que possui a maior área superficial, teve suas conversões menores que as de 20%HPW@SiO₂-BuOH nas temperaturas de 300 °C e 350 °C.

5.7. Esterificação do Ácido Oleico

A Figura 23 mostra a reação de esterificação do ácido oleico com etanol, cujo produto (oleato de etila) terá sua quantificação (porcentagem de conversão, %C) sendo realizada utilizando a Equação 1, onde I_Q representa a área sob o sinal quadrupletto nos espectros de RMN de ^1H de amostras de solução na faixa de 4,20–4,00 ppm. Nesta faixa, o sinal de RMN vem exclusivamente dos dois átomos de hidrogênio presentes no grupo $\text{O}-\text{CH}_2-$ do oleato de etila produzido. I_T significa a área sob o espectro de RMN de ^1H relacionada ao oleato de etila mais ácido oleico nos 2,31–2,20 ppm produzidos. A área sob o sinal triplete está associada aos dois átomos de hidrogênio do grupo $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}$ (a $-\text{CH}_2$ do grupo acil), que se correlacionam diretamente com a quantidade de oleato de etila e ácido oleico no volume da amostra. Assim, a razão $2I_Q/2I_T$ é uma medida da concentração de oleato de etila na amostra.

$$\text{Equação 1: } \%C = 100 \frac{I_Q}{I_T}$$

Figura 23. Reação de Esterificação do Ácido Oleico



Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Tabela 4. Conversão do ácido oleico para oleato de etila em 1 h de reação.

Material	Conversão (%)
20%HPW@SiO ₂ -MeOH	62,1
20%HPW@SiO ₂ -EtOH	62,5
20%HPW@SiO ₂ -PrOH	72,7
20%HPW@SiO ₂ -BuOH	75,5
20%HPW/SiO ₂	62,0
Sem catalisador	24,3

Com base em outros estudos desenvolvidos em nosso laboratório, a reação foi conduzida com uma proporção de 1 mol de ácido oleico para 6 mols de etanol e 10% em massa do catalisador (pré-calcinado a 300 °C por 1 h) por 1 h no reator a temperatura de 100 °C.

De acordo com os dados da Tabela 4, conclui-se que os materiais de HPW@SiO₂ foram excelentes catalisadores ácidos para a conversão de ácido oleico em oleato de etila, tendo todas as reações uma atividade superior a 60% em apenas 1 h de reação. Assim como nas reações de desidratação do 1-propanol, o material 20%HPW@SiO₂-BuOH foi que apresentou maior atividade de conversão. Porém, pode-se concluir que os materiais foram aparentemente mais seletivos para a conversão de propeno (principalmente em temperatura de 400 °C) do que para a conversão de oleato de etila. Por outro lado, os materiais de 20%HPW@SiO₂-MeOH e 20%HPW@SiO₂-EtOH foram mais seletivos para a conversão de oleato de etila, uma vez que suas conversões ficaram acima de 60%, enquanto nas conversões para propeno as conversões não chegaram nem a 15% em 1 h de reação na maior das temperaturas testadas.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Catalisadores baseados em $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ imobilizados em matriz de sílica são importantes, uma vez que são ácidos de Brønsted fortes e tem mostrado ampla atividade em várias reações, (e.g., alquilação de Friedel-Crafts, esterificação, hidratação, hidrólise). Assim, o trabalho aqui desenvolvido foi realizado para a preparação desses materiais por dois métodos experimentais: (i) encapsulamento de HPW em síntese sol-gel usando TEOS como fonte de sílica solubilizada em diferentes álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e octanol); (ii) impregnação convencional usando sílica comercial (Aerosil). O teor de HPW foi de 20% (m/m) em todos os casos.

Estruturalmente falando, os dados de FTIR e DRX mostraram-se parcialmente conclusivos, se avaliados individualmente, porém combinados com os dados de MAS RMN ^{31}P , confirmam a presença da estrutura de Keggin em todos os compósitos. Após os materiais 20%HPW/SiO₂-álcool serem adsorvidos com piridina, os espectros de FTIR mostraram a natureza ácida dos materiais catalíticos, caracterizados pela presença de sítios de Brønsted.

Com os dados obtidos pelo ASAP, pôde-se concluir que os materiais sintetizados pelo método I (20%HPW@SiO₂-álcool) são texturalmente microporosos e que grande parte da área dos poros é dependente do tipo de álcool utilizado para o encapsulamento na matriz. Por outro lado, o material sintetizado pelo método II (20%HPW/SiO₂) foi majoritariamente mesoporoso. Além disso, existe um máximo de área e volume de poros que é influenciado pelo tamanho da cadeia carbônica usada na síntese, que também está diretamente relacionada à eficiência da conversão em produtos dos materiais catalíticos.

Apesar dos materiais 20%HPW@SiO₂-MeOH e 20%HPW@SiO₂-EtOH funcionarem bem como catalisadores ácidos para a reação de esterificação do ácido oleico, tiveram suas atividades muito baixas na reação de desidratação do propanol (12,3% e 3,6% a 400 °C, respectivamente). Em contrapartida, o compósito 20%HPW@SiO₂-BuOH mostrou boa conversão e eficiência na conversão do 1-propanol para propeno (~ 97% a 400 °C), além de ter se mostrado efetivo para converter, na esterificação do ácido oleico com etanol para o oleato de etila (rendimento de ~ 75% a 100 °C em 1 h de reação). Comparativamente, o material impregnado (20%HPW/SiO₂) mostrou rendimento de 87%, nas mesmas condições reacionais na desidratação do propanol, enquanto na esterificação o rendimento foi em torno de 62%. Portanto, o método sol-gel de inserção de HPW em sílica (20%HPW@SiO₂-BuOH) produziu

um material catalítico mais ativo para as reações de desidratação do 1-propanol e esterificação do ácido oleico com etanol.

Algumas perspectivas para a continuidade do trabalho podem ser apontadas:

- Realizar microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou microscopia eletrônica de varredura (MEV) para complementar dados de morfologia e textura;
- Realizar novos testes de adsorção de piridina para melhorar a qualidade dos sinais obtidos e possibilidade de quantificação do total de sítios ácidos;
- Realizar testes de reutilização com os melhores catalisadores para verificar aspectos de tempo de uso e desativação, tanto na reação de desidratação quanto na esterificação;

7. REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

- ALASMARI, Amal; KOZHEVNIKOVA, Elena F.; KOZHEVNIKOV, Ivan V. Dehydration of Isopropanol over Silica-Supported Heteropoly Acids. *Catalysts*, v. 14, n. 1, p. 51, 2024.
- ALMEIDA, Liana Soares. Síntese e caracterização do ácido 12-tungstosilícico, H₃PW₁₂O₄₀-nH₂O, suportado em carbono ativado. 2012.
- BALLARINI, Nicola et al. The dispersion of Keggin-type P/Mo polyoxometalates inside silica gel, and the preparation of catalysts for the oxidation of isobutane to methacrolein and methacrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 325, n. 2, p. 263-269, 2007.
- CAETANO, C. S. et al. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 10, p. 1996-1999, 2008.
- CHAFRAN, Liana S. et al. Preparation of PLA blends by polycondensation of D, L-lactic acid using supported 12-tungstosilícico acid as a heterogeneous catalyst. *Heliyon*, v. 5, n. 5, 2019.
- DE MATTOS, Flávia CG et al. Acidity and characterization of 12-tungstosilícico acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 336-347, 2017.
- DIAS, José Alves; CALIMAN, Ednéia; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstosilícico acid. *Microporous and mesoporous materials*, v. 76, n. 1-3, p. 221-232, 2004.
- DIAS, José A. et al. Preparation and characterization of supported H₃PW₁₂O₄₀ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. *Catalysis Today*, v. 85, n. 1, p. 39-48, 2003.
- DIAS, José A.; OSEGOVIC, John P.; DRAGO, Russell S. The solid acidity of 12-tungstosilícico acid. *Journal of Catalysis*, v. 183, n. 1, p. 83-90, 1999.
- DRAGO, Russell S.; DIAS, José A.; MAIER, Thomas O. An acidity scale for Brønsted acids including H₃PW₁₂O₄₀. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 33, p. 7702-7710, 1997.
- DUFAUD, Véronique; LEFEBVRE, Frédéric. Inorganic hybrid materials with encapsulated polyoxometalates. *Materials*, v. 3, n. 1, p. 682-703, 2010.
- FARHADI, Saeid; BABAZADEH, Zaynab; MALEKI, Mansoureh. Sol-Gel Silica-Supported 12-Tungstosilícico Acid (H. *Acta Chim. Slov*, v. 53, p. 72-76, 2006.
- FREITAS, Elon F. et al. Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstosilícico and 12-tungstosilícico acids. *Molecular Catalysis*, v. 458, p. 152-160, 2018.
- GHESTI, Grace Ferreira et al. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, n. 1-2, p. 139-147, 2009.
- GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.

HE, Zhiwei et al. Encapsulation of heteropolyacids within hollow microporous polymer nanospheres for sustainable esterification reaction. *Reactive and Functional Polymers*, v. 169, p. 105063, 2021.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2013. Disponível em: [International Union of Pure and Applied Chemistry \(iupac.org\)](http://www.iupac.org). Acesso em: 07 set. 2024.

IZUMI, Yusuke. Recent advances in immobilization of heteropolyacids. *Research on chemical intermediates*, v. 24, p. 461-471, 1998.

IZUMI, Yusuke; HISANO, Katsunori; HIDA, Tomoko. Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media. *Applied catalysis A: general*, v. 181, n. 2, p. 277-282, 1999.

IZUMI, Yusuke et al. Silica-included heteropoly compounds as solid acid catalysts. *Microporous Materials*, v. 5, n. 4, p. 255-262, 1995.

IZUMI, Yusuke; URABE, Kazuo; ONAKA, Makoto. Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay. *Microporous and mesoporous materials*, v. 21, n. 4-6, p. 227-233, 1998.

IZUMI, Yusuke; URABE, Kazuo; ONAKA, Makoto. Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay. *Microporous and mesoporous materials*, v. 21, n. 4-6, p. 227-233, 1998.

KUANG, Wenxing et al. Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 250, n. 2, p. 221-229, 2003.

KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I. An FT-IR study on Diels–Alder reactions catalysed by heteropoly acid containing sol–gel silica. **Journal of Molecular Structure**, v. 565, p. 121-124, 2001.

KUVAYSKAYA, Anastasia et al. Superacidic mesoporous catalysts containing embedded heteropolyacids. *Catalysis Letters*, v. 149, p. 1983-1990, 2019.

LI, Yan et al. The hydroxylation of benzene to phenol over heteropolyacid encapsulated in silica. *Catalysis Communications*, v. 55, p. 34-37, 2014.

LV, Guangqiang et al. Efficient dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over silica-included heteropolyacids. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 2244-2251, 2017.

MATTOS, Flávia CG de et al. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 2, p. 336-347, 2017.

MISONO, Makoto. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 29, n. 2-3, p. 269-321, 1987.

MOLNÁR, Árpád; KERESSZEGI, Csilla; TÖRÖK, Béla. Heteropoly acids immobilized into a silica matrix: characterization and catalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 189, n. 2, p. 217-224, 1999.

- MOTTE, Jordy et al. Developing circularity, renewability and efficiency indicators for sustainable resource management: Propanol production as a showcase. *Journal of Cleaner Production*, v. 379, p. 134843, 2022.
- OLIVEIRA, Claudinei F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 372, n. 2, p. 153-161, 2010.
- PAIVA, Mateus Freitas et al. Structural and acidity analysis of heteropolyacids supported on faujasite zeolite and its effect in the esterification of oleic acid and n-butanol. *Molecular Catalysis*, v. 532, p. 112737, 2022.
- PATIL, Chetana R.; RODE, Chandrashekhar V. Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst. *Fuel*, v. 217, p. 38-44, 2018.
- PAZE, Costanza; BORDIGA, Silvia; ZECCHINA, Adriano. H₂O interaction with solid H₃PW₁₂O₄₀: an IR study. *Langmuir*, v. 16, n. 21, p. 8139-8144, 2000.
- PITO, D. S. et al. Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. *Applied Catalysis A: General*, v. 373, n. 1-2, p. 140-146, 2010.
- POPA, Alexandru et al. Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, n. 3, p. 465-470, 2010.
- POPE, Michael Thor; JEANNIN, Yves; FOURNIER, Michel. Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- RAO, A. Venkateswara; BHAGAT, Sharad D. Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process. *Solid State Sciences*, v. 6, n. 9, p. 945-952, 2004.
- RAFIEE, E.; EAVANI, S. Heterogenization of heteropoly compounds: a review of their structure and synthesis. *RSC advances*, v. 6, n. 52, p. 46433-46466, 2016.
- THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- WEINSTOCK, Ira A.; SCHREIBER, Roy E.; NEUMANN, Ronny. Dioxygen in polyoxometalate mediated reactions. *Chemical reviews*, v. 118, n. 5, p. 2680-2717, 2017.
- YAN, Kai et al. One-step synthesis of mesoporous H₄SiW₁₂O₄₀-SiO₂ catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel. *Catalysis Communications*, v. 34, p. 58-63, 2013.