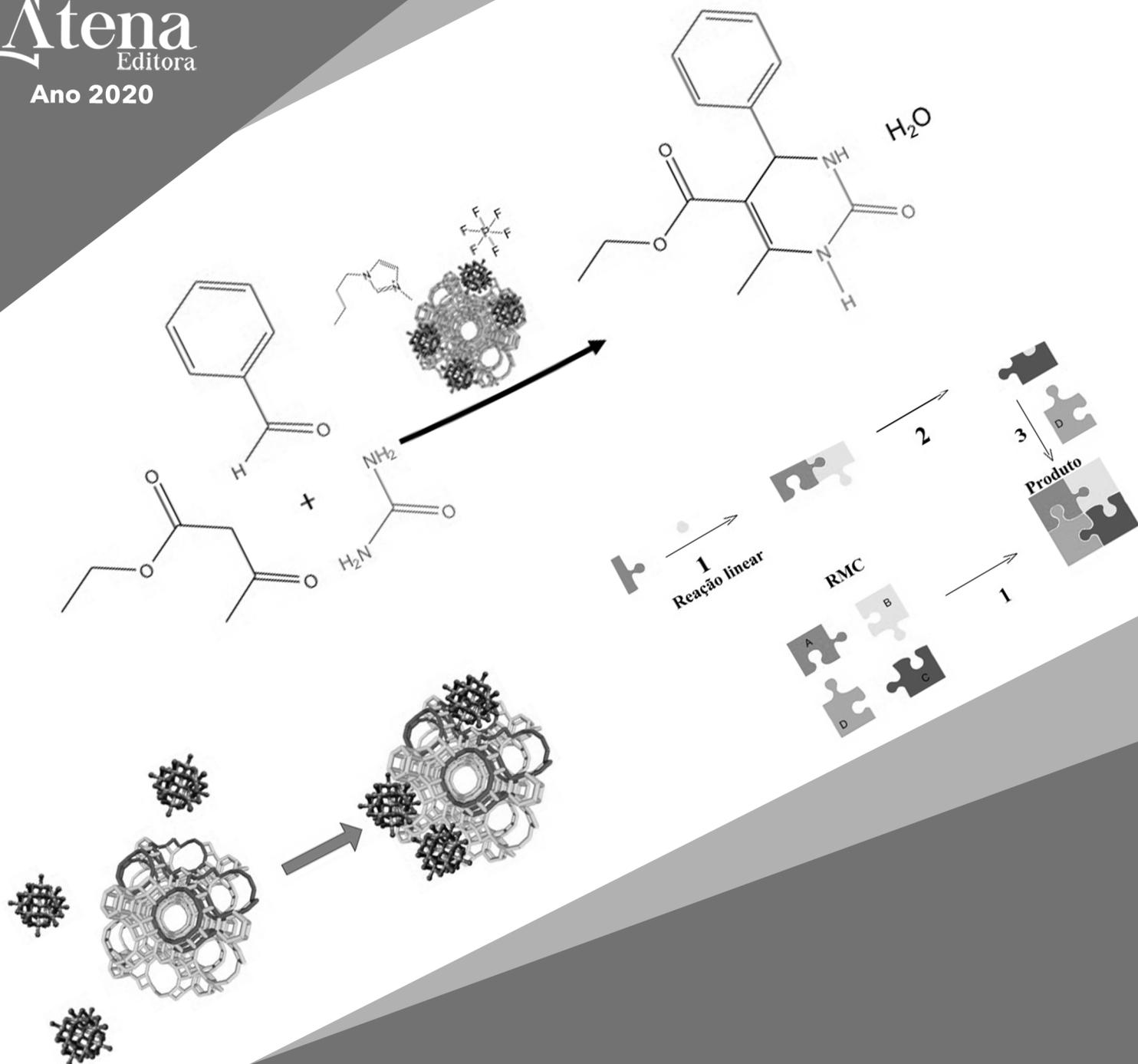


ELON FERREIRA DE FREITAS

**REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO
E DE BIGINELLI VIA CATÁLISE
POR POLIOXOMETALATOS
IMPREGNADOS EM ZEÓLITA Y**



ELON FERREIRA DE FREITAS

**REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO
E DE BIGINELLI VIA CATÁLISE
POR POLIOXOMETALATOS
IMPREGNADOS EM ZEÓLITA Y**

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Geraldo Alves

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
 Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
 Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
 Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
 Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
 Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
 Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
 Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
 Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
 Prof. Me. Douglas Santos Mezacas -Universidade Estadual de Goiás
 Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
 Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
 Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
 Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
 Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
 Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
 Prof. Me. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
 Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
 Profª Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
 Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
 Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
 Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
 Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
 Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Profª Ma. Renata Luciane Posaque Young Blood – UniSecal
 Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

F866r Freitas, Elon Ferreira de.
 Reação de esterificação e de Biginelli via catálise por polioxometalatos impregnados em Zeólita Y [recurso eletrônico] / Elon Ferreira de Freitas. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.

Formato: PDF
 Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
 Modo de acesso: World Wide Web
 Inclui bibliografia
 ISBN 978-65-86002-60-7
 DOI 10.22533/at.ed.607201703

1. Catalisadores heterogêneos. 2. Esterificação (Química).
 4.Reação de Biginelli. I. Título.

CDD 540

Elaborado por Maurício Amormino Júnior | CRB6/2422

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br

“Encheste o meu coração de alegria, alegria maior do que a daqueles que têm fartura de trigo e de vinho. Em paz me deito e logo adormeço, pois só tu, Senhor, me fazes viver em segurança.”

Salmos 4: 7-8

Dedico o trabalho a minha família e a minha
querida esposa Kaliana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida. Por manter minha saúde mental, física e emocional durante a realização desse trabalho. Por me dar tantas bênçãos, mesmo sem merecer. Por colocar em meu caminho pessoas que contribuíram na elaboração desse trabalho e no meu crescimento profissional. Entendo que cada pessoa que citarei abaixo foi presente de Deus em minha vida.

Agradeço a minha esposa, namorada, companheira, cúmplice Kali. Ela que me incentiva diariamente e faz a vida se tornar mais fácil. Obrigado pelo carinho, compreensão, amor, amizade e paciência. Sou muito feliz por ter você ao meu lado.

Agradeço aos meus familiares que me acompanham e torcem para que meus planos deem certo. Minha mãe que sonha junto comigo, meu pai que está sempre disposto a ajudar, minha irmã, cunhado e sobrinhas (Hellen, Edmilson, Rárika e Evilyn) por estarem por perto. À minha vó Zíbia que sempre se lembra de mim em suas orações.

Sou muito grato a Deus por ter colocado em meu caminho os professores do LabCat. Minha orientadora Sílvia e mãe dos alunos nas horas vagas, por ter me aceito como orientando e por não me deixar desanimar com as adversidades da vida acadêmica e nem com as minhas dificuldades. Ao professor Zeca, que exerce a profissão com paixão e dedicação, que está sempre disponível para discussões e para tirar dúvidas.

Professor Júlio, muito obrigado por auxiliar tanto, tirando dúvidas na utilização de equipamentos. Obrigado professor Brenno por estar auxiliando no enriquecimento deste trabalho com as reações de Biginelli. Agradeço ao Roberto Yoshio (Betinho) por se dispor do seu tempo e a ajudar com seus conhecimentos para execução das reações de Biginelli.

Aos amigos do LabCat que tornam os dias de trabalho mais divertidos. Ao Mateus pela amizade e sua contribuição e auxílio no desenvolvimento deste trabalho. José (Zé) Cardozo e Diogo Mrozinsk pelas prozas. Agradeço ao meu amigo irmão, Elieser, pela amizade. E também amigos do PG da Terceira Igreja Batista que tanto têm cuidado de mim.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1	3
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
CAPÍTULO 2	16
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
CAPÍTULO 3	25
RESULTADOS E DISCUSSÕES	
CAPÍTULO 4	50
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	
REFERÊNCIAS	53
ANEXOS	59
SOBRE O AUTOR	65

Zeólitas e polioxometalatos são catalisadores utilizados em processos ambientais importantes e sua combinação produz um novo sólido adaptando com vantagens de ambos os catalisadores. Neste trabalho, materiais com $H_3PW_{12}O_{40}$ ou $H_4SiW_{12}O_{40}$ suportado em zeólita Y foram preparados por impregnação incipiente e aquosa, mantendo a estrutura de Keggin. A dispersão de $H_3PW_{12}O_{40}$ ou $H_4SiW_{12}O_{40}$ sobre a superfície da zeólita Y levou a formação de nanocristais de 5 nm e 23 nm, respectivamente. Embora a cristalinidade tenha diminuído com o carregamento de HPA, as imagens MEV mostraram que a morfologia original da zeólita Y foi conservada e uma forte interação entre os sólidos poderia ser inferida a partir dos espectros de RAM RMN. A formação de mesoporos secundários na estrutura da zeólita Y foi relacionada ao processo de desaluminação parcial que ocorreu durante a impregnação. A impregnação de heteropolíácidos na zeólita Y resultou no desaparecimento dos sítios de Lewis, devido a interação com o ânion de Keggin, fazendo com que o sólido tenha predominantemente sítios do tipo Brønsted. Os novos sítios mantiveram força ácida superiores a -100 kJ mol^{-1} com um número geralmente maior porque os sólidos individuais tiveram aproximadamente a mesma força ácida dos sítios (-147 kJ mol^{-1}). Foi observada uma conversão mais elevada (77%) para a reação de esterificação para as amostras preparadas por impregnação incipiente. Adicionalmente, os sólidos ácidos preparados por impregnação aquosa foram também aplicados na reação multicomponente (RMC) de Biginelli para produzir a 3,4-dihidropirimidina-2(1H)-ona (DHPM). A otimização do sistema de reação foi realizada e resultados promissores foram obtidos com 99% de rendimento para a reação de benzaldeído, acetoacetato de etila e ureia (proporção em mmol 1:1:1), contendo 50 mg de 28%HSiW/Y-AQ, líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*N*-butil-3-*N*-metil-imidazólio (BMI.PF6) como solvente, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de reacional de 1 h. Os resultados demonstraram que a elevada força ácida do catalisador é essencial para obter bons rendimentos na reação de esterificação, enquanto que para a reação MCR de Biginelli, a existência de um maior número de sítios ácidos é mais importante do que a força ácida do catalisador.

Zeolites and polyoxometalates are catalysts used in important environmental processes and their combination produces a new solid tailoring the advantages of both catalysts. In this work, supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ on zeolite Y was prepared by incipient and aqueous impregnation, which maintained the Keggin structure. The dispersion of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ on zeolite Y surface lead to nanocrystals of 5 nm and 23 nm, respectively. Although the crystallinity decreased with HPA loading, the SEM images showed that the original morphology of zeolite Y was conserved and a strong interaction between the solids could be inferred from the MAS NMR spectra. Enhanced formation of secondary mesopores on the zeolite Y structure was related to the partial dealumination process that took place during the impregnation. Heteropolyacid impregnation on zeolite Y resulted on the disappearance of the Lewis sites, because of the interaction with the Keggin anion, thus causing the solid to have predominantly Brønsted type sites. The new sites kept the strengths higher than -100 kJ mol^{-1} with a generally increased number because the individual solids had about the same strength of sites (-147 kJ mol^{-1}). Higher conversion (77%) for esterification reaction was observed for the samples prepared by incipient impregnation. In addition, the solid acids prepared by aqueous impregnation were also applied in the multicomponent reaction (MCR) of Biginelli to produce the 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM). The optimization of the reaction system was carried out and promising results were obtained with 99% yield for the reaction of benzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea (mmol ratio 1:1:1), containing 50 mg of 28%HSiW/Y-AQ, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI.PF_6) ionic liquid as solvent, at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ and reaction time of 1 h. The results have demonstrated that high acidic strength of the catalyst is essential to obtain good yields in the esterification reaction, whereas for Biginelli's MCR reaction, the existence of a greater number of acidic sites is more important than the acidic strength of the catalyst.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Zeólitas

O termo zeólitas foi utilizado inicialmente em referência a uma família de minerais naturais com propriedades de troca iônica e que pareciam ferver quando aquecidos (capacidade de dessorção reversível de água). A descoberta desse tipo de material ocorreu em 1756 por Axel Fredrik Cronstedt e devido a essa propriedade de perda de água sob aquecimento, foi dado o nome de zeólitas a esses materiais (do grego, *zeo* e *lithos*, que significa pedra que ferve) (GIANNETTO, 1990; GUISET; RAMÔA, 2004). Até o final da década de 1940 apenas zeólitas naturais eram estudadas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

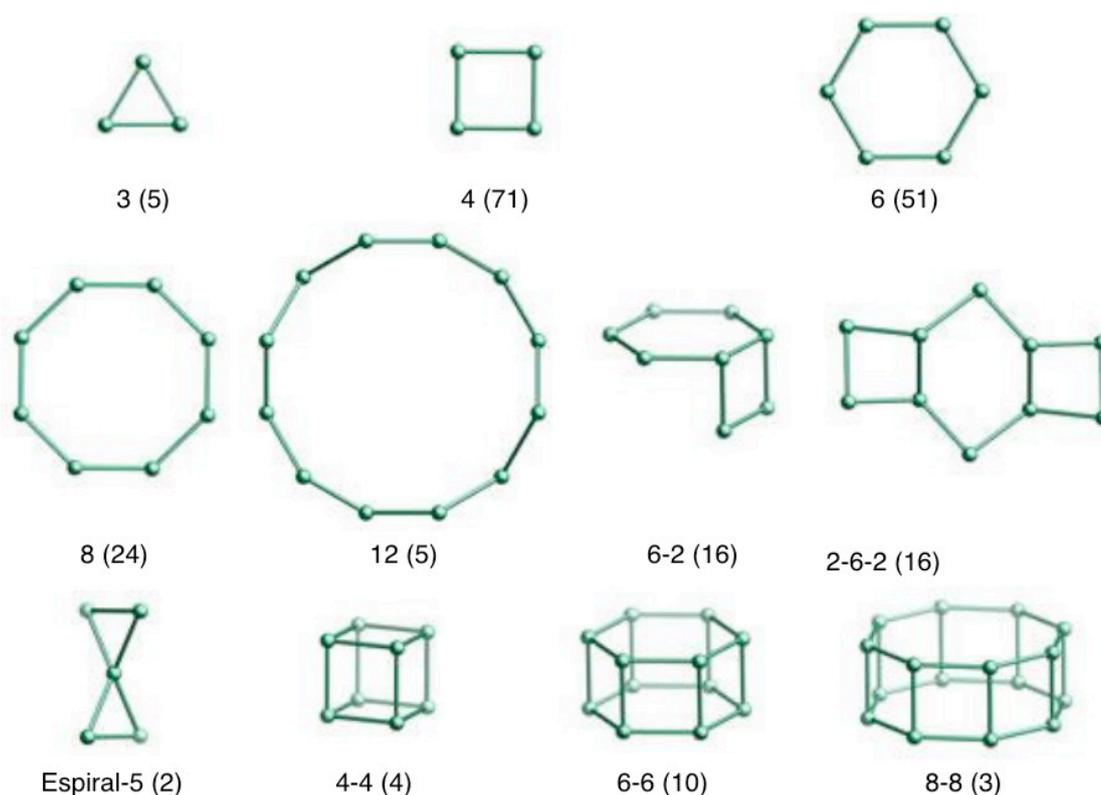
As zeólitas naturais apresentam uma grande quantidade de impurezas e uma composição química variada, dependendo do local de extração, o que representa um inconveniente para aplicações em catalise. Por volta de 1948, Milton, Breck e colaboradores (ČEJKA; CORMA; ZONES, 2010), iniciaram trabalhos visando o desenvolvimento de zeólitas sintéticas. As primeiras zeólitas sintéticas foram a A, X, Y e mordenita (LUTZ, 2014). Em 2002, aproximadamente 130 tipos de zeólitas sintéticas, e cerca de 40 tipos de zeólitas naturais foram catalogadas (ČEJKA; CORMA; ZONES, 2010; GUISET; RAMÔA, 2004). Em 2007, o número de zeólitas sintéticas foi atualizado para 176 e, até 2012, foram caracterizadas mais de 60 zeólitas de ocorrência natural. Apenas sete ocorrem em grandes depósitos, principalmente na China e em Cuba (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007; LESLEY E. SMART, 2012).

Zeólitas são, classicamente, definidas como aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional composta pelo compartilhamento de átomos de oxigênio por átomos T de coordenação tetraédrica (TO_4) cujo átomo T pode ser Al ou Si (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; GUISET; RAMÔA, 2004; NA; SOMORJAI, 2014). Esta definição foi expandida para abranger um maior número de materiais. Assume-

se que outros elementos como B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre outros, podem estar tetraedricamente coordenados e os materiais devem possuir densidade estrutural menor que 21 átomos T por 1000 Å³ (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

A fim de facilitar a compreensão do agrupamento dos átomos, na formação das estruturas zeolíticas, unidades secundárias de construção foram criadas. Em 1968, Meier (GIANNETTO, 1990) propôs a utilização das SBU (unidades secundárias de construção) em função dos diferentes tipos de interligação desses tetraedros (Figura 1). As diferentes formas de organização dessas SBU geram diferentes tipos de materiais cristalinos. O número de SBU inicialmente proposta por Meier foi de 8 unidades, mas atualmente esse número já atingiu o valor de 23 (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007; GIANNETTO, 1990). Vale ressaltar que as SBU são apenas unidades de construção topológicas teóricas que facilitam o entendimento da estrutura da zeólita e que não se deve considerar a existência dessas espécies em solução durante a cristalização de um material zeolítico.

A IZA (Associação Internacional de Zeólitas) juntamente com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) atribui um código mnemônico de três letras para cada estrutura identificada. Esses códigos estão relacionados a tipos de estruturas tridimensionais e não devem ser confundidos com materiais reais. Eles apenas descrevem o tipo de rede e a forma que os átomos são compartilhados na estrutura, *e.g.*, o símbolo FAU representa a estrutura da faujasita que é observada na zeólita X e Y (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).



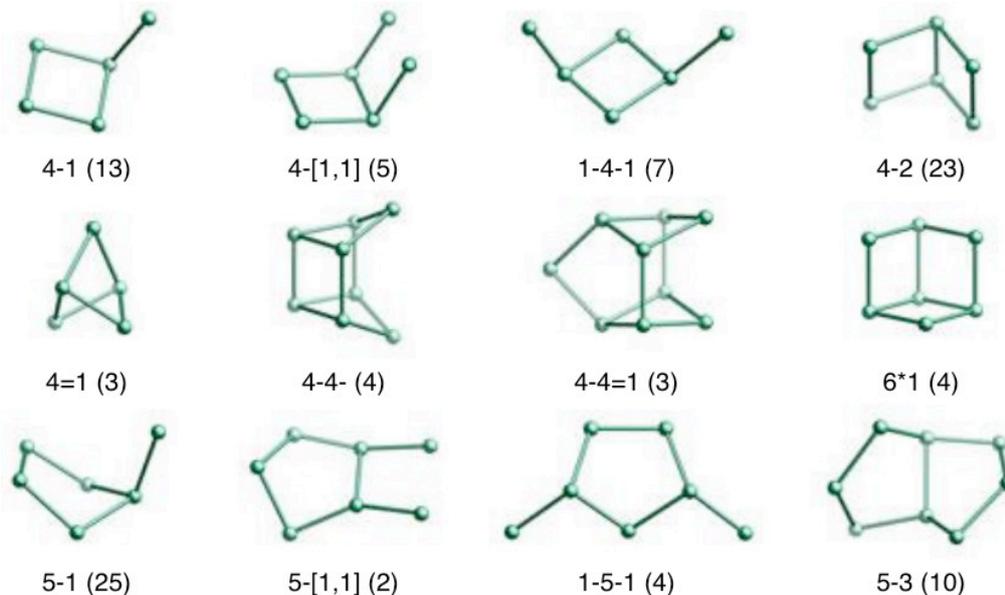
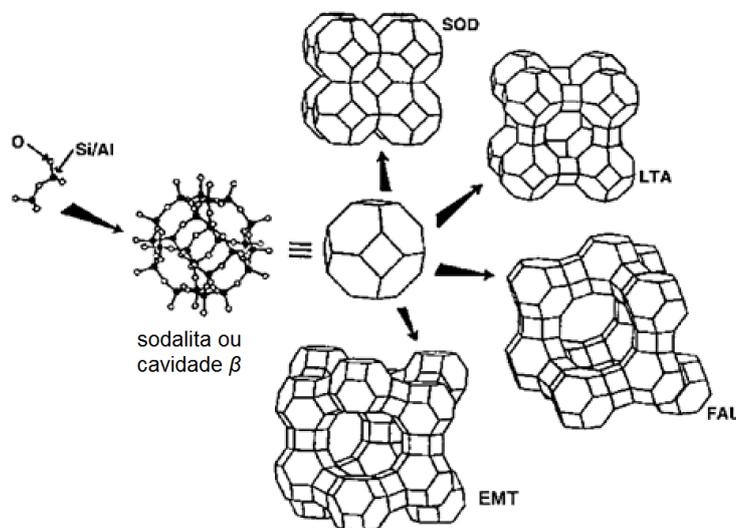


Figura 1. Representação das unidades secundárias de construção (SBU) das zeólitas. A frequência de ocorrência em estruturas é dada entre parênteses (“Secondary Building Units”, [S.d.]).

Esses códigos contêm apenas letras maiúsculas do alfabeto romano e são geralmente derivados dos nomes dos materiais. Para estruturas interrompidas, o código de 3 letras é precedido por um hífen, e.g., -CLO (cloverita). Para materiais intercrecidos, é acrescentado um asterisco que denota a estrutura de um hipotético membro final, e.g., *BEA (Beta) (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

Uma das zeólitas mais estudadas é a Y, que possui estrutura FAU. A construção da estrutura se dá pelo arranjo de tetraedros (TO_4) que se agrupam para formar o poliedro chamado de caixa sodalita (Esquema 1). O agrupamento da sodalita por diferentes faces pode formar diferentes tipos de estruturas zeolíticas, como mostrado no Esquema 1 (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).



Esquema 1. Construção de quatro estruturas diferentes a partir da sodalita ou cavidade β . Ao lado da estrutura está o símbolo mnemônico correspondente (2003, p. 8).

Embora, as zeólitas X e Y apresentem a mesma estrutura cristalina, trata-se de dois materiais diferentes. O que as diferencia é a relação Si/Al, que para a zeólita X essa relação está entre 1 e 1,5 e para zeólita Y a relação é superior a 1,5. O aumento da quantidade de Al na estrutura da zeólita aumenta a quantidade de carga na estrutura, fazendo-se necessária a presença de um cátion para o balanceamento de carga (GIANNETTO, 1990; LUTZ, 2014). A acidez de Brønsted dos materiais zeolíticos é proveniente da presença de prótons que atuam contrabalanceando a carga da zeólita (MOLINER; MARTÍNEZ; CORMA, 2015). Apesar de haver um aumento do número de sítios ácidos com a diminuição da relação Si/Al, essa tendência resulta em maior fragilidade estrutural.

A estabilidade das zeólitas em termos térmicos e estruturais é fundamental para a acidez desses materiais, pois quando a zeólita perde sua cristalinidade, podem ocorrer modificações nas ligações químicas que provocam a redução da acidez dos materiais. Uma prova disso é que aluminossilicatos amorfos apresentam acidez inferior à de zeólitas. Nas zeólitas as ligações Al-O e Si-O são praticamente equivalentes (Figura 2A) em termos geométricos, devido a um ajuste global das ligações pelo cristal, o que resulta em uma interação entre Al-O mais efetiva, tornando a ligação OH mais fraca resultando então, em um aumento da força ácida do próton. Por outro lado, no material amorfo não ocorre esse ajuste global das ligações e assim, a interação Al-O é mais fraca, tornando a ligação O-H mais forte, diminuindo então a força ácida do próton (Figura 2B) (GUISNET; RAMÔA, 2004).

A importância da força ácida dos catalisadores heterogêneos pode ser constatada através de trabalhos da literatura que tratam da desaluminização de zeólitas a fim de se aumentar a estabilidade do sólido e se ajustar a acidez do material pela alteração da razão Si/Al (MÜLLER *et al.*, 2015). Vale lembrar que mesmo a diminuição do número de sítios ácidos através da desaluminização, não representa uma redução da força ácida do material.

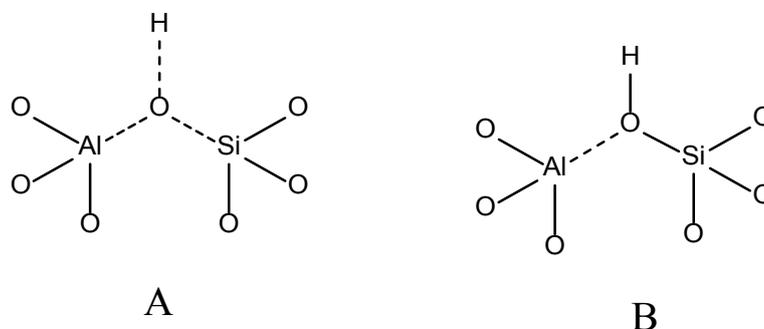


Figura 2. Modelo de ligação de Al-OH-Si em (A) materiais cristalinos e em (B) materiais amorfos. [Adaptado da referência (GUISNET; RAMÔA, 2004)]

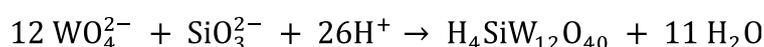
Devido às propriedades ácidas das zeólitas, estas começaram a ser utilizadas na década de 1960 como catalisadores sólidos ácidos. Tais materiais apresentaram

propriedades atrativas de estabilidade térmica e atividade catalítica. Possuem importância industrial por atuarem como catalisadores sólidos ácidos em diversas reações para refino de combustíveis, tais como, craqueamento, hidrocrackeamento e isomerização (BORONAT; CORMA, 2014; MÜLLER *et al.*, 2015).

Dentre as mais relevantes propriedades das zeólitas estão a elevada área específica e a acidez, as quais podem ser modificadas pela inserção de espécies visando a criação de novos sítios ácidos ou de oxidação-redução, passando então a atuar como catalisadores bifuncionais (CORMA, 1995). Nesta linha de raciocínio, materiais com baixa área específica e elevada atividade catalítica podem ser inseridos na superfície ou nos microporos das zeólitas. Quando o material suportado está bem disperso na estrutura das zeólitas, o novo material pode apresentar propriedade catalítica superior aos materiais de origem. Por isso, encontram-se na literatura alguns trabalhos que relatam a inserção de materiais como heteropoliácidos em zeólitas (HABER *et al.*, 2003; JIN, DINGFENG *et al.*, 2009; ZHANG, FUMIN *et al.*, 2006).

1.2 Heteropoliácidos

Polioxometalatos (POMs) são aglomerados aniônicos formados por poliedros MO_x , nos quais os metais M, chamados de átomo adenda, se ligam compartilhando átomos de oxigênio. A partir da condensação desses poliedros, os ânions podem assumir diversas formas. Os aglomerados formados apenas por um metal e por átomos de oxigênio são chamados de isopoliânions e os aglomerados que contém, além do metal e de átomos de oxigênio, algum heteroátomo são chamados de heteropoliânions (MOFFAT, 2001). As fórmulas gerais dos polioxometalatos podem ser representadas por $[M_qO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_qO_y]^{n-}$, sendo $z \leq q$, $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ e o valor de q é variável (KOZHEVNIKOV, IVAN V., 1998). Polioxometalatos contendo prótons como cátion são chamados de heteropoliácidos (HPA). Para a obtenção de um POM, no qual o cátion de compensação é o H^+ , faz-se necessário uma fonte de átomos adenda (W ou Mo) e uma fonte de um heteroátomo solubilizados em solução ácida. Um exemplo de reação para a formação do ácido 12-tungstossilícico encontra-se representado por:



O primeiro polioxometalato que se tem conhecimento foi preparado por Berzelius em 1826 (MOFFAT, 2001). O composto preparado a partir de molibdato de amônio e ácido fosfórico produziu um precipitado amarelo identificado como 12molibdofosfato de amônio. Outros POMs foram sintetizados, mas a estrutura desses materiais foi

determinada apenas um século após sua descoberta. Após alguns pesquisadores, tais como, Rosenheim, Miolati e Linus Pauling trabalharem tentando compreenderem a estrutura dos POMs, em 1933 Keggin conseguiu determinar a estrutura de um dos poliânions, conhecido hoje como estrutura de Keggin (MOFFAT, 2001).

A partir de informações adquiridas por difração de raios X, Keggin mostrou que o $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ era formado por octaedros WO_6 ligados entre si através de arestas e vértices, compartilhando-se átomos de oxigênio. O ânion de Keggin possui a fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{(x-8)}$. Nesta fórmula, X representa o átomo central que pode ser Si^{4+} , P^{3+} , Ge^{4+} , etc. Como exemplos de HPAs com estrutura de Keggin tem-se o $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$. O termo (x-8) representa a carga do ânion de Keggin e x é o número de oxidação do heteroátomo central. Cada átomo M se liga a seis átomos de oxigênio formando 12 octaedros MO_6 que se agrupam entre si, compartilhando arestas e vértices, formando quatro tríades M_3O_{13} . O átomo central X fica envolvido pelas tríades, possuindo geometria tetraédrica e compartilhando com cada tríade um átomo de oxigênio. O ânion de Keggin possui simetria global tetraédrica (T_d) (OBERHAGEMANN; JESCHKE; PAPP, 1999; TSONCHEVA *et al.*, 2008).

A estrutura possui 40 átomos de oxigênio que podem ser divididos em quatro tipos. O primeiro tipo são os que se ligam ao átomo central (indicado na Figura 3 como Oa). O segundo tipo são os que ligam uma unidade MO_6 à outra pelas arestas, formando tríades M_3O_{12} (Oc). O terceiro tipo são os que ligam uma tríade à outra (Ob) através dos vértices. Por último, existem os átomos de oxigênio terminais (Od). A estrutura descrita acima é chamada de estrutura primária e é representada pela Figura 3.

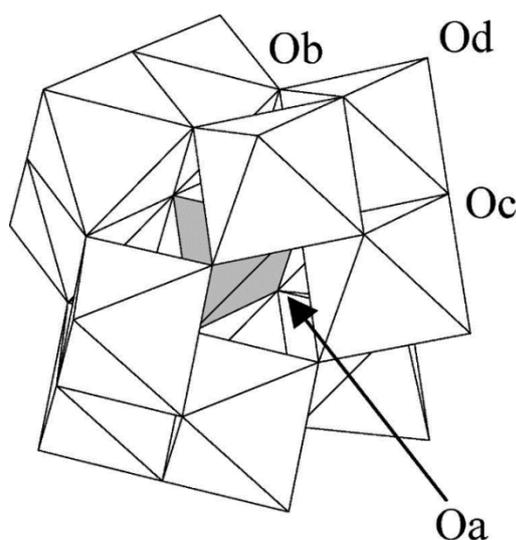


Figura 3. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura. (KOZHEVNIKOV, IV, 2002)

A estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária

unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária representa o aglomerado de várias estruturas secundárias, como ilustrado na Figura 4. Propriedades como estrutura porosa e distribuição de poros referem-se à estrutura terciária.

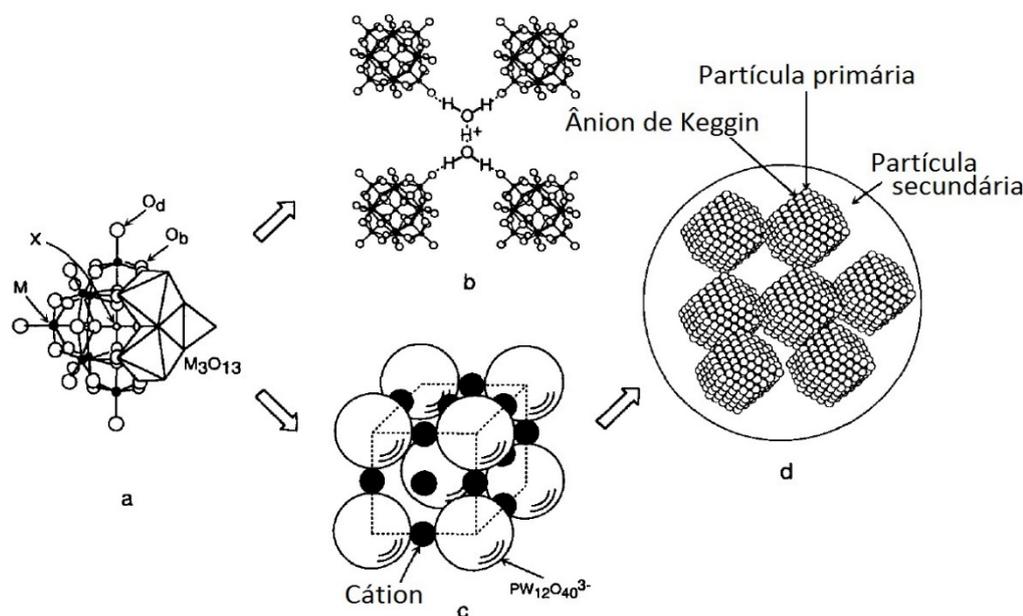


Figura 4. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPA (OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 1996).

HPA com estrutura de Keggin são considerados superácidos e ambientalmente são mais aceitos do que ácidos minerais. Esses HPA são ácidos de Brønsted extremamente fortes, possuem atividade catalítica em reações de catálise ácida e de oxidação-redução, sendo também utilizados em catálise bifuncional e em fotocatalise de oxidação de compostos orgânicos (KOZHEVNIKOV, IVAN V., 1998).

Os HPA possuem alta solubilidade em solventes polares como água, baixa solubilidade em alcoóis de cadeias carbônicas grandes e cetonas e são praticamente insolúveis em solventes orgânicos. Sua principal desvantagem é a sua pequena área específica ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (BLASCO *et al.*, 1998; KOZHEVNIKOV, IV, 2002; KOZHEVNIKOV, IVAN V., 1998). Dessa maneira, quando em meio apolar, poucos sítios ácidos se tornam acessíveis. A estrutura secundária pode ser alterada variando o cátion, assim, uma alternativa para aumentar área específica é fazer substituições dos prótons por cátions volumosos, como Cs^+ , K^+ , Rb^+ , e NH_4^+ que apresentam as áreas de superfície da ordem de $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (KAMIYA, YUICHI *et al.*, 2008). Outro modo de alteração da área superficial específica ocorre por meio da impregnação dos HPA em diversos suportes.

1.3 Heteropoliácidos Suportados

Os heteropoliácidos sólidos possuem apenas sítios ácidos de Brønsted. Esses sítios geralmente são mais fortes que os sítios de sólidos ácidos convencionais

como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e zeólitas X e Y. Os principais heteropoliácidos são $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ listados em ordem decrescente de força ácida e estabilidades térmicas de 465, 445, 375, e 350 °C, respectivamente. Os sítios ácidos dos HPA apresentam força ácida suficiente para gerar carbocátions em olefinas e arenos adsorvidos, porém o grande inconveniente para esses materiais é a reduzida área específica ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e baixa porosidade ($< 0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Assim, com o intuito de contornar o problema da baixa área específica e manter as propriedades ácidas dos HPA, eles são suportados em materiais que possuem elevada área superficial específica como SBA-15 (material mesoporoso de poros interligados) (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; SHENG *et al.*, 2014), alumina (CALIMAN *et al.*, 2005), MCM-41 (material mesoporoso com poros de longo alcance) (BRAGA *et al.*, 2012; GHANBARI-SIAHKALI *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2011, 2012), sílica amorfa (JIN, HAO *et al.*, 2010; RAFIEE; SHAHBAZI, 2006) e zeólitas (HABER *et al.*, 2003; JIN, DINGFENG *et al.*, 2009; MUKAI, S. R. *et al.*, 2001; PAMIN *et al.*, 2000; ZHANG, FUMIN *et al.*, 2006).

Além de elevar a área específica, o ancoramento de HPA em diversos materiais viabiliza a aplicação em catálise heterogênea desses sólidos ácidos na presença de solventes polares (KOZHEVNIKOV, IV, 2002). As propriedades do material de HPA suportado vão depender de qual HPA está sendo utilizado e também das propriedades do suporte. O suporte pode ser amorfo ou cristalino, e de acordo com a reação a ser aplicada será necessário um material com tamanho de poro adequado.

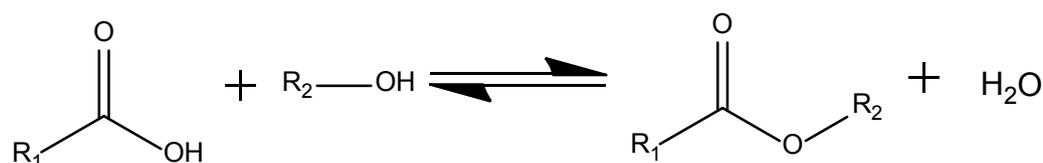
Aparentemente a incorporação de HPAs em zeólitas não é adequada devido às restrições de tamanho dos poros desse suporte. A zeólita Y é uma das zeólitas com maior diâmetro de poro e possui supercavidades que chegam a 12 Å, sendo a entrada do poro de aproximadamente 7 Å. O ânion de Keggin possui diâmetro de aproximadamente 12 Å e por isso não é possível incorporá-los dentro dos poros da zeólita por impregnação simples. Uma alternativa encontrada ocorre através da síntese do HPA em solução contendo uma zeólita. Este método é conhecido como “*ship-in-a-bottle*” (tradução livre, barco dentro da garrafa) e tem sido usado por alguns pesquisadores para incorporar HPA nas supercavidades da zeólita Y (MUKAI, S. R. *et al.*, 2001; MUKAI, SHIN R. *et al.*, 2003; SULIKOWSKI *et al.*, 1996). No entanto, essa incorporação pode bloquear os poros da zeólita impedindo a difusão de reagentes e produtos pelos poros do material. Portanto, a impregnação simples continua sendo uma boa alternativa para incorporação de HPA em zeólitas. Diante do exposto, espera-se que o material permaneça com sítios ativos dentro dos poros e novos sítios catalíticos, oriundos do HPA possam ser formulados na área externa das zeólitas.

Esses materiais despertaram a atenção de vários pesquisadores que aplicaram uma variedade de zeólitas em reação de esterificação e em reações multicomponentes

(ZSM-5 (BAJAJ; MAHODAYA; TEKADE, 2015) zeólita β (ALVIM *et al.*, 2013) e zeólita Y (MOOSAVIFAR, 2012; RANI *et al.*, 2001; ZENDEHDEL; MOBINIKHALEDI; ASGARI, 2008).

1.4 Reação De Esterificação

A reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamada de esterificação (Esquema 2). Um dos problemas da reação de esterificação é o fato de ser uma reação reversível, e em muitos casos se faz necessário a utilização de um reagente em excesso. Tal reação em temperatura ambiente ocorre muito lentamente e é realizada geralmente em elevadas temperaturas sob catálise ácida ou básica (OTERA; NISHIKIDO, 2010).



Esquema 2. Modelo da reação de esterificação.

A catálise ácida é um dos métodos mais populares para a esterificação e tradicionalmente ocorre na presença de ácidos minerais tais como HCl, HBr, H_2SO_4 , NaHSO_4 , H_3PO_4 , HBF_4 , etc. Uma vez que o uso de ácido mineral líquido como catalisador requer um passo de neutralização adicional, isto contribui para a degradação e compromete a utilização do catalisador, bem como leva à formação de resíduos químicos (ANASTAS; WARNER, 2000; TAYLOR; MCMONAGLE; MOFFAT, 1985). Com o advento da química verde e na busca por processos mais amigáveis ao ambiente, diversos sólidos ácidos são aplicados na reação de esterificação. A grande vantagem desses ácidos é o fato de poderem ser removidos do meio reacional por filtração e assim aplicados à produção em larga escala.

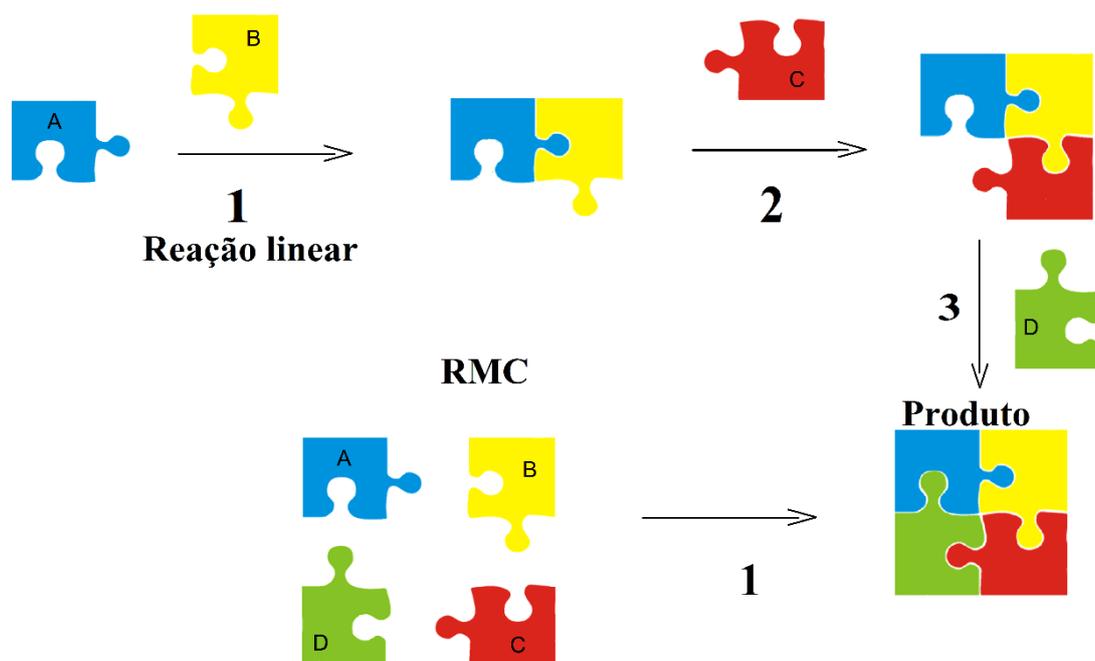
Ésteres possuem uma ampla utilização, sendo os de cadeia pequena são utilizados como aromatizantes. O n-acetato de butila, especificamente, é um éster importante na indústria, pois é usado como solvente para resinas, polímeros, óleos e nitrato de celulose. Além disso, é usado como sabor sintético de frutas em alimentos, pois é encontrado em muitos tipos de frutas (DASH; PARIDA, 2007; LIU *et al.*, 2005).

1.5 Reações Multicomponentes

Reações multicomponentes (RMCs) são transformações químicas que utilizam mais de dois reagentes cujos átomos são incorporados ao produto final em uma única operação (ALVIM *et al.*, 2014; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2012; DÖMLING, 2006). Essas reações são de grande interesse devido à importância dos produtos

formados, eficiência sintética e por atenderem às exigências da química verde. A respeito da química verde, as RMCs possuem, geralmente, elevada economia atômica, pois no produto reacional encontra-se a maior parte dos átomos de partida.

Os componentes da RMC são adicionados simultaneamente em uma única etapa, apresentando características superiores às reações lineares. A alusão desses dois tipos de reações é comumente feita como no Esquema 3. As reações lineares, nas quais os reagentes são adicionados separadamente, necessitam de várias etapas de purificação, apresentando elevado uso de solventes, gasto de energia, tempo de preparo e custo do produto final.



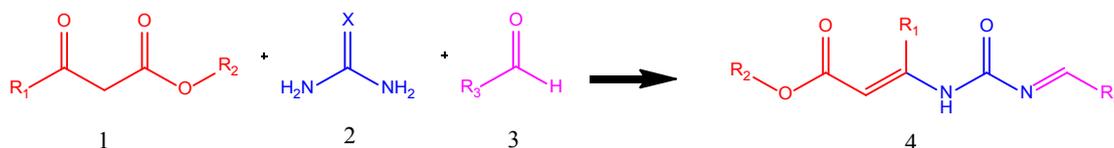
Esquema 3. Representação de uma sequência reacional linear e de uma reação multicomponente. [Adaptado da referência (ALVIM; DA SILVA JÚNIOR; NETO, 2014)]

A primeira RMC foi reportada por Strecker, em 1850, tendo como reagentes de partida um composto carbonílico, amônia e cianeto de hidrogênio para formação de α -aminocianetos. Existem várias RMC, onde as de maior destaque são as reações de Mannich, Hantzsch, Passerini, Ugi e Biginelli. No presente trabalho, apenas a reação de Biginelli será discutida, devido a importância de alguns produtos dessa reação em relação a atividade biológica.

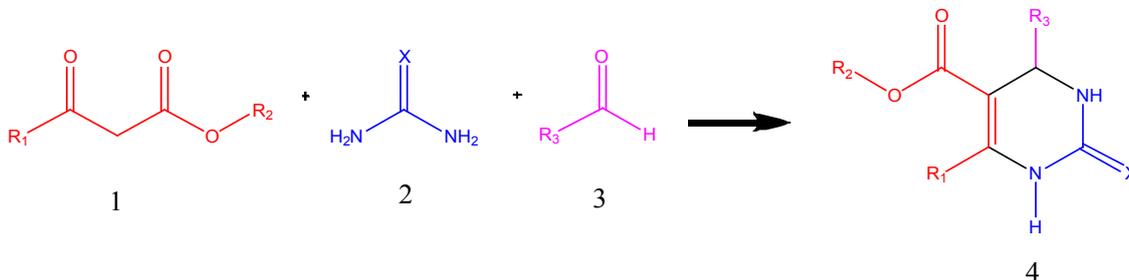
1.6 Reação de Biginelli

Em 1891, Pietro Biginelli anunciou o produto da RMC como mostrado no Esquema 4 porém dois anos mais tarde publicou o trabalho completo sobre tal reação. A reação refere-se a combinação de 3 componentes (um aldeído, ureia e um composto 1,3-dicarbonílico) por meio de uma ciclo-condensação buscando-se obter dihidropirimidinonas (DHPM). No Esquema 5 é mostrada a representação da reação

modelo de Biginelli com a estrutura revisitada do produto da reação.



Esquema 4. Estrutura do produto proposto por Pietro Biginelli em 1891.



Esquema 5. Representação da reação modelo de Biginelli, com estrutura do produto revisitada (1893).

Em experimento realizado sob refluxo e na presença HCl como catalisador e etanol como solvente, Biginelli obteve rendimentos baixos, variando de 20 a 50%, e em condições reacionais de elevada temperatura e tempo reacional (ALVIM; DA SILVA JÚNIOR; NETO, 2014). Esta reação tornou-se alvo de pesquisas quase um século depois, após a descoberta da atividade biológica das DHPMs. Atualmente a reação de Biginelli é uma das RMCs mais importantes por oferecer uma eficiente rota para produção das DHPMs (GONG *et al.*, 2015).

As DHPMs e seus derivados têm apresentado crescente atenção devido às propriedades farmacológicas e biológicas. Atividade antiviral, antitumoral, anti-hipertensivos e atuação como modulador do canal de cálcio são exemplos de como as DHPMs podem ser utilizadas (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2012; GONG *et al.*, 2015; RANI *et al.*, 2001; ZENDEHDEL; MOBINIKHALEDI; ASGARI, 2008). Piperastrol, enastron e monastrol (Figura 5) são DHPMs com atividade biológica bem conhecida (KHAN; SIDDIQUI, 2015; RAMOS *et al.*, 2012). Outras inúmeras moléculas podem ser produzidas utilizando a rota reacional apresentada no Esquema 5, fazendo-se modificações nas cadeias dos reagentes.

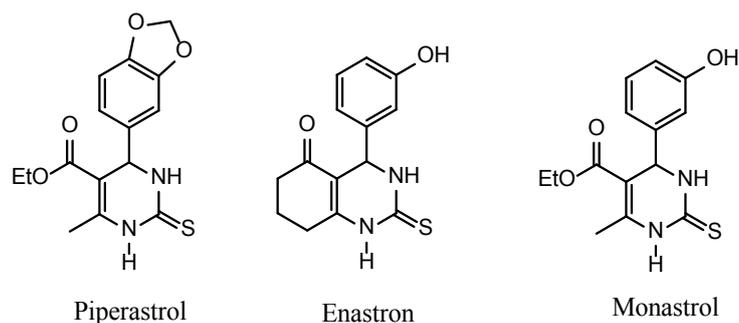


Figura 5. Exemplos de DHPMs que possuem atividade biológica. [Modificado da referência (ALVIM *et al.*, 2014)]

Encontram-se na literatura trabalhos que buscam novos protocolos para a reação de Biginelli, fazendo alterações de solventes, catalisadores, temperatura e tempo reacional (GONG *et al.*, 2015; KHAN; SIDDIQUI, 2015; NARKHEDE; PATEL, 2014; ZHANG, YONGHONG *et al.*, 2015). Esses trabalhos relatam que metodologias sem catalisador necessitam de elevado tempo reacional e temperaturas elevadas. Neto *et al.* (ALVIM; DA SILVA JÚNIOR; NETO, 2014; RAMOS *et al.*, 2013) em um amplo estudo mostraram a importância tanto do solvente, solventes orgânicos e líquidos iônicos, como de catalisadores ácidos para obtenção de bons rendimentos em temperaturas brandas e curto período reacional.

A catálise heterogênea apresenta vantagens na purificação do produto reacional, pois para remoção do sólido é necessária apenas a filtração do catalisador. No presente trabalho foram realizados testes com e sem solventes e as condições reacionais foram variadas para encontrar o melhor protocolo reacional.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivos Gerais

O objetivo do presente trabalho reside no preparo de catalisadores sólidos baseados em heteropoliácidos suportados em zeólita Y. Os catalisadores foram caracterizados química e morfológicamente por diversas técnicas e aplicados em reação de esterificação e síntese de DHPMs (via reação de Biginelli). Desta forma, foi realizado um estudo sistemático em busca de um catalisador que apresentasse as melhores propriedades para sua aplicação reacional. Os princípios da química verde foram aplicados na busca das melhores condições reacionais. As reações de esterificação foram realizadas sem a presença de solventes, apenas com a presença dos reagentes. As reações para produção de DHPMs foram testadas em diversos solventes, incluindo água, solventes orgânicos e líquidos iônicos. Finalmente, teve-se por objetivo estudar a influência de cada catalisador e encontrar as melhores condições reacionais.

1.7.2 Objetivos Específicos

Para se alcançar os objetivos específicos, buscou-se:

1. Sintetizar os catalisadores baseados em HPW e HSiW suportados em zeólita Y, em diferentes proporções de HPA suportado por impregnação aquosa e incipiente.
2. Caracterizar os catalisadores em termos estruturais e morfológicos por EDX/FRX, DRX, FT-IR, MEV, ^{29}Si RAM-RMN, ^{31}P RAM-RMN, ^{27}Al RAM-RMN, fisissorção (ou adsorção física) de N_2 para quantificação da área específica pelo método BET e MP, volume de poros pelo método BJH.

3. Estudar a acidez dos materiais pela técnica de adsorção gasosa de molécula prova (piridina) e posteriormente quantificação por análises termogravimétricas (TG/DTG). Quantificação e caracterização dos sítios ácidos por Calorimetria em fase líquida usando piridina.
4. Aplicar os catalisadores em reação de esterificação, para produção de acetato de butila, e em reação de Biginelli para produção de DHPM.
5. Aprimorar as condições reacionais para os melhores catalisadores;
6. Realizar testes de reciclo com o melhor catalisador e nas melhores condições encontradas;
7. Estudar a influência da morfologia dos catalisadores no rendimento das reações.

2.1 Materiais

Para preparo e caracterização dos catalisadores

- Acetato de etila ($C_4H_8O_2$, 99,5%, Vetec);
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, >99,9 %, Aldrich;
- Ácido 12-tungstossilícico hidratado, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, >99,9 %, Aldrich;
- Ácido Bórico H_3BO_3 , 99,5%, ECIBRA;
- Ácido clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Água tratada por osmose reversa, Sistema Osmose Reversa Quimis;
- Brometo de potássio, KBr, P.A. 99%, Vetec;
- Trióxido de tungstênio (VI), $\geq 99\%$, Aldrich;
- Piridina, C_5H_5N , pureza $\geq 99\%$, Aldrich;
- Zeólita Y (CBV 300), na forma amoniacal (NH_4 -Y), obtida da Zeolyst International com as seguintes características:
 - razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 5,1$;
 - porcentagem de $Na_2O = 2,8\%$ em massa;
 - área específica= $925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;
 - parâmetro de cela unitária = $24,68 \text{ \AA}$;

Para aplicação na reação de esterificação

- n-butanol, $C_4H_{10}O$, 99,4% Vetec
- Ácido acético, $C_2H_4O_2$, 99,7%, Vetec

Para aplicação na reação de Biginelli

- Acetonitrila CH_3CN , 99,5%, Vetec;
- Bis-trifluorometano sulfonilimidato de 1-N-butil-3-N-metil-imidazólio (BMI. NTf_2). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Cicloexano, C_6H_{12} , $\geq 99\%$, Vetec;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,8%, Vetec, seco em peneira molecular 3A Aldrich por 24 h;
- Hexafluorofosfato de 1-N-butil-3-N-metil-imidazólio (BMI. PF_6). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Iso-propanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99,5%, Vetec;
- Metanol CH_4O , 99,8%, Vetec;
- Polietilenoglicol 400, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, Aldrich;
- Tetrafluoroborato de 1-N-butil-3-N-metilimidazólio (BMI. BF_4). Sintetizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica;
- Tetraidrofurano (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $>99,5\%$, Sigma-Aldrich;
- Tolueno C_7H_8 , 99+%, Aldrich;
- Ureia, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Vetec;

2.2 Preparo dos Catalisadores

A zeólita Y amoniacal (CBV 300, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ razão molar = 5,1) foi previamente calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 h para obtenção da zeólita na forma protônica (HY). Dois métodos de impregnação foram usados: aquoso (AQ) e incipiente (IN). Para o método aquoso, 1 g de HY foi adicionada em um balão de fundo redondo e misturada a 10 mL de uma solução de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ contendo a quantidade desejada de HPW ou HSiW. A suspensão foi mantida sob agitação magnética em banho a $150\text{ }^\circ\text{C}$ até a completa evaporação do solvente. Materiais com os teores de 15, 30 e 45% (m/m) de HPW ou HSiW suportados foram preparados e tratados em forno mufla a $300\text{ }^\circ\text{C}$ / 4 h, sendo nomeados de X%HPA/Y-AQ. Para o método incipiente, 0,32 mL da solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl foram utilizados para dissolver a quantidade desejada de HPW ou HSiW. Essa solução foi adicionada à HY sob agitação. Cada sólido foi seco sob vácuo em um rotaevaporador (Buchi RE120) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Materiais com três diferentes quantidades de HPA (mesmas concentrações do preparo pelo método aquoso) foram preparados e tratados em um forno mufla a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. As amostras foram nomeadas como X%HPA/Y-MI. Onde X% indica a quantidade de HPA

suportado, HPA sendo HPW ou HSiW e MI, que indica o método de impregnação, sendo IN ou AQ. Os valores de X% foram obtidos por análise elementar de FRX/EDX.

2.3 Técnicas de Caracterização dos Catalisadores e Testes Catalíticos

2.3.1 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

O espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, cuja faixa de análise reside entre o sódio ($_{11}\text{Na}$) e o urânio ($_{92}\text{U}$), usa átomos de ródio (Rh) como alvo dos raios X. Foram feitas análises do tipo quantitativo, na qual se faz necessário a realização de uma curva analítica, utilizando-se as linhas de energia (K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β}). Esta é feita pela diluição do metal a ser analisado em diferentes proporções. A obtenção da curva foi feita pela diluição de um padrão de W de forma que a concentração teórica desse elemento nas amostras estivesse contida na curva. O padrão utilizado para W foi o óxido de tungstênio (WO_3) e as diluições foram feitas com ácido bórico (H_3BO_3).

2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

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

Foi realizado o cálculo de cristalinidade para todos os materiais zeolíticos. O método utilizado encontra-se descrito na literatura (GIANNETTO, 1990), sendo representado pela Equação 1, onde $\sum Ia$ é o somatório das intensidades dos principais sinais da amostra e $\sum Ir$ é o somatório das intensidades dos principais sinais da referência. Os picos que foram considerados para o cálculo da cristalinidade foram os indicados por Giannetto (GIANNETTO, 1990) para zeólita Y e os difratogramas foram inicialmente normalizados em relação ao pico em $2\theta = 44,7^\circ$ do Al do porta amostra (usado como referência), sendo que a soma das intensidades foi normalizada para 1 g de amostra.

$$\%C = \frac{\sum Ia}{\sum Ir} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Para calcular o tamanho do retículo cristalino foi utilizado a Equação 2, conhecida como Equação de Scherrer.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Equação 2

Onde, D corresponde ao diâmetro médio das partículas, K a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,9), λ ao comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ o ângulo de difração e β (2θ) - largura a meia altura do pico de difração.

2.3.3 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Thermo Nicolet 6700. As amostras foram diluídas em KBr na proporção em massa de 1:100 (amostra/KBr) objetivando-se verificar a presença das bandas estruturais da zeólita Y e a região de impressão digital do HPW e do HSiW. Para a identificação da interação da piridina com os catalisadores foi utilizada a proporção de 10:100 (amostra/KBr), devido à menor intensidade dessas bandas. Todas as aquisições foram realizadas à temperatura ambiente, com 128 aquisições e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.4 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM-RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para caracterização dos materiais sintetizados. As aquisições foram realizadas com rotação no ângulo mágico (RAM-RMN) e foram analisados os ambientes químicos dos átomos de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P separadamente. Os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III HD Ascend de 14,1 T, relativo a 600 MHz para o núcleo de ^1H . Utilizou-se uma sonda para sólidos CP/MAS de 4 mm, empacotando-se as amostras em um rotor de zircônia com as seguintes condições específicas para cada núcleo:

- RAM-RMN de ^{27}Al (156,4 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 0,40 μs com intervalo entre pulsos de 1 s, fazendo 256 aquisições para cada espectro. A referência utilizada foi o tricloreto de hexa(aqua)alumínio(III), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
- RAM-RMN de ^{29}Si (119,3 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,25 μs com intervalo entre pulsos de 20 s e mínimo de 1024 e até 2048 aquisições. A referência utilizada foi o $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS).
- RAM-RMN de ^{31}P (243,1 MHz) a uma velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 4,75 μs com intervalo entre pulsos de 10 s e 64 aquisições. A referência utilizada foi o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

A razão Si/Al da rede da zeólita pode ser calculada a partir da intensidade dos picos dos ambientes químicos Q⁴, Q³, Q² e Q¹, segundo a equação abaixo:

$$(Si/Al)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \left(\frac{n}{4} I_{Si(nAl)}\right)}$$

Equação 3

Na qual $I_{Si(nAl)}$ corresponde a intensidade do pico relacionado ao ambiente de Si ligado a n átomos de Al. Como a intensidade do pico é proporcional ao número de átomos de Si em cada ambiente químico, o número total de Si é proporcional a soma de todos ambientes químicos (numerador). Segundo a regra de Loewinstein, não existe grupos Al-O-Al, por isso cada alumínio está rodeado por quatro átomos de Si. Então cada grupo Si(nAl) corresponde a $\frac{1}{4}$ de átomos de alumínio (denominador) (GUINET; RAMÔA, 2004).

2.3.5 Análise Textural

Os parâmetros texturais como área específica, diâmetro médio de poro e volume de poro foram obtidos através de experimentos de fisissorção de N₂ gasoso à -196,14 °C, em um equipamento ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) fabricado pela Micromeritics. Antes de serem analisadas, as amostras (aproximadamente 0,4 g de catalisador) foram secas por 12 h a 200 °C sob vácuo. O cálculo da área específica (composição da área de microporos com a área externa) foi realizado a partir da isotermas de adsorção de N₂ utilizando-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de P/P₀ de 0,01 a 0,20. Usando-se a isoterma de dessorção de N₂ e aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) determinou-se a área de mesoporos. A área externa e o volume de microporos foram obtidos pelo método t-Plot e a área total é dada pela soma das áreas de mesoporos, microporos e área externa.

Cálculo de Cristalinidade pelo Volume Adsorvido de N₂

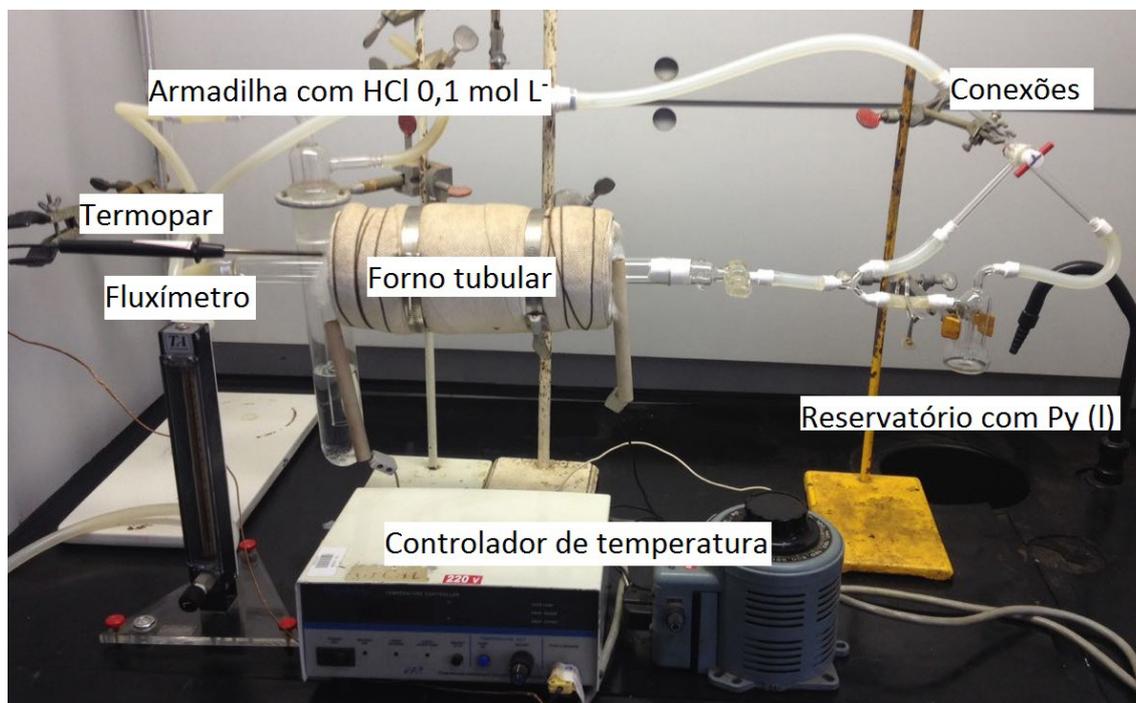
A cristalinidade da zeólita pode ser obtida por meio de análise textural pela razão entre o volume de N₂ adsorvido pela amostra (em valores de p/p₀ baixos) e o volume de N₂ adsorvido por uma amostra padrão (Equação 4). A amostra padrão deve ser preferencialmente sem impurezas cristalinas e que tenha uma capacidade de adsorção de gás próxima ao valor teórico determinado a partir da sua estrutura cristalina (GIANNETTO, 1990). O padrão utilizado foi a zeólita Y calcinada (HY).

$$\%C_{ADS} = \frac{Volume_{N_2 \text{ adsorvido pela amostra}}}{Volume_{N_2 \text{ adsorvido pela amostra padrão}}}$$

Equação 4

2.3.6 Caracterização Ácida Dos Materiais Por Adsorção Gasosa De Piridina

O experimento de adsorção gasosa de piridina foi realizado para quantificação dos sítios ácidos dos materiais sintetizados e também para o HPW e HSiW comercial. Os materiais foram colocados em recipientes de alumina, com capacidade de aproximadamente 20 mg. Cada recipiente contendo uma amostra foi colocado em um barco de porcelana, o qual foi inserido em um forno tubular. A representação do sistema pode ser visualizada no Esquema 6.



Esquema 6. Representação do sistema simultâneo de adsorção de piridina.

Com as amostras dentro do forno tubular, o fluxo de gás N_2 (100 ml min^{-1}) foi ligado, a temperatura elevada até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida por 1 h para remoção de água adsorvida pelos materiais. Posteriormente, a temperatura do forno foi reduzida para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e o fluxo de N_2 passou por um recipiente contendo piridina líquida. Após 1,5 h, o fluxo que passava pela piridina foi interrompido e apenas um fluxo de N_2 foi passado pela amostra. Esta última etapa foi mantida por 1 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para a remoção de qualquer piridina adsorvida fisicamente na superfície dos materiais.

2.3.7 Termogravimetria (Tg/Dtg) Para Quantificação Dos Sítios Ácidos Após Adsorção Gasosa De Piridina

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para obter dados de experimentos de dessorção térmica programada (TPD) em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments (analisador simultâneo TG-DSC). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se um cadinho de platina com cerca de 15 mg de amostra e α -alumina como referência. A

análise foi realizada em atmosfera de N_2 , com fluxo de 100 mL min^{-1} .

Este método foi utilizado para quantificação de piridina adsorvida nos sítios ácidos dos materiais, pelo experimento de adsorção gasosa. O cálculo de quantificação baseia-se na comparação de perda de massa das amostras após a adsorção de Py com a perda de massa de amostras que não passaram pelo experimento de adsorção gasosa de Py. Foi utilizada a Equação 5 para obtenção do número de mmol de Py por grama de material.

$$n_{Py}(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{\overbrace{\left(m_{1000}/m_{total}-m_{300}\right)}^{\text{Amostra com Py}} - \overbrace{\left(m_{1000}/m_{total}-m_{300}\right)}^{\text{Amostra sem Py}}}{MM_{Py}} \times 1000$$

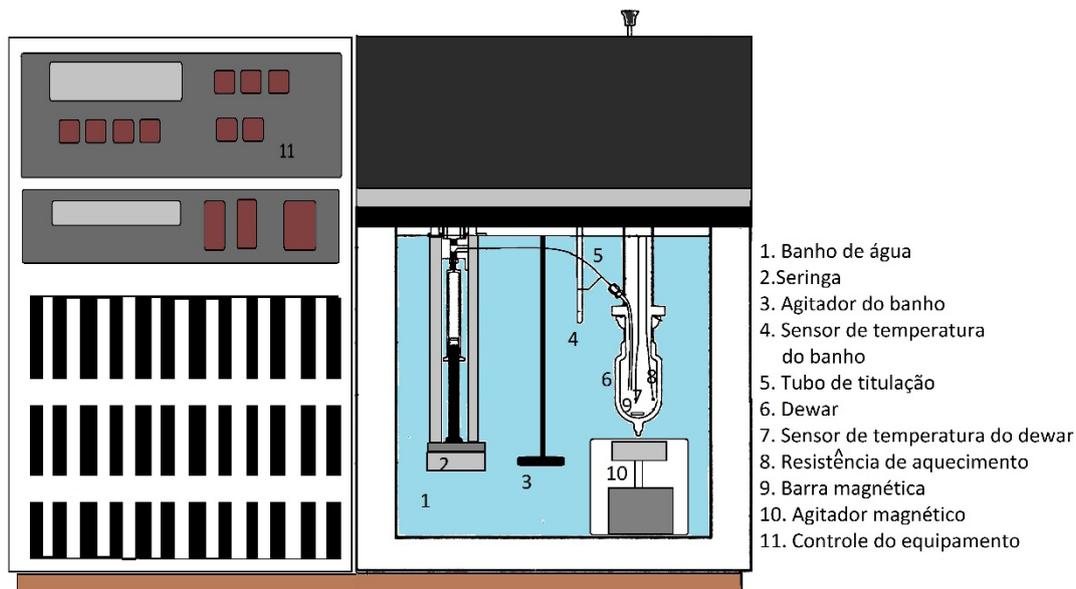
Equação 5

Onde;

- m_{1000} é a perda de massa observada no intervalo de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- m_{total} é a massa total de amostra no início da análise;
- m_{300} é a perda de massa ocorrida até $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.8 Calorimetria

Os experimentos de titulação calorimétrica foram realizados em um Calorímetro Isoperibólico, Modelo 4300, da Calorimetry Sciences Corporation, representado no Esquema 7. Todas as titulações foram feitas com o banho do calorímetro estabilizado em $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizada uma seringa Hamilton contendo 5 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de piridina em cicloexano, fixada na montagem da bureta conectando-a no tubo de titulação. Em uma câmara de atmosfera inerte de N_2 , $0,50 \text{ g}$ da amostra e 25 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um Dewar. O Dewar foi fixado ao calorímetro com uma braçadeira Thomas. Entre o Dewar e o calorímetro foi colocado um anel de borracha para evitar a entrada de água do banho no Dewar, e então, o sistema foi imerso no banho. Após a estabilização do banho, a temperatura dentro do Dewar foi elevada a 28°C e estabilizada. Antes de iniciar a titulação é feita uma calibração do equipamento. Logo depois, pequenas adições entre $0,05$ e $0,35 \text{ mL}$ foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura registrado. Após a titulação, foi feita uma segunda calibração do sistema, as calibrações consistem em fornecer uma quantidade de calor conhecida, dentro do Dewar, e desse modo, medir o aumento de temperatura para obter a energia equivalente do sistema em $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$ e, conseqüentemente, o valor em calorias de todos os pontos da titulação.



Esquema 7. Calorímetro isoperibólico.

2.4 Reação de Esterificação

A reação foi realizada em microrreatores de 5 mL utilizando catalisador a 10% (m/m) em relação ao ácido acético (reagente limitante). Os catalisadores foram tratados a 300 °C antes da reação. Foi utilizada uma câmara de atmosfera de N₂ para carregar os reagentes (n-butanol e ácido acético) e os catalisadores no micro reator. A proporção molar de ácido acético para n-butanol foi de 1:2. O microrreator foi tapado e imerso em óleo de silicone, e a mistura foi mantida sob agitação magnética (400 rpm) a 100 °C durante 1 h. Para a separação da fase líquida e do catalisador, utilizou-se uma centrífuga e analisou-se a fase líquida por cromatografia gasosa (GC-17A Shimadzu com um detector FID). A coluna utilizada foi uma Perkin Elmer Elite-WAX, com L = 30 m, ID = 0,32 mm e DF = 0,5 μm. A selectividade foi 100% para o acetato de butila em todos os casos. O rendimento foi obtido pela integração da área do pico do acetato de butila e comparando com a integração da área do pico do n-butanol. O estudo de reutilização foi realizado em condições experimentais semelhantes, mas utilizando um balão de vidro de fundo redondo de 50 mL a 100 °C sob condições de refluxo. Recuperou-se o catalisador em um rotavapor e o sólido foi seco a cerca de 120 °C, e o catalisador reutilizado por até três vezes.

2.5 Reação Multicomponente de Biginelli

Os reagentes utilizados foram benzaldeído, acetoacetato de etila e ureia. Os dois primeiros foram purificados por destilação e nenhum tratamento foi feito para ureia comercial. Todos os catalisadores foram ativados por tratamento térmico a 300 °C por 1 h antes de serem utilizados na reação.

O experimento padrão foi realizado em tubo Schelenk, no qual foi pesado 30

mg de catalisador e em seguida 1 mmol de cada reagente foi adicionado. Após a adição dos reagentes e do catalisador, o tubo foi selado. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h a temperatura de 85 °C. O experimento padrão ocorreu sem a presença de solvente.

Variações de temperatura, quantidade de catalisador, solvente utilizado na reação, tempo reacional foram realizadas para encontrar a melhor condição reacional para o sistema estudado.

Os solventes utilizados na reação foram os listados abaixo

- H₂O
- Metanol
- Etanol
- Acetonitrila
- Polietilenoglicol (400)
- Tetrafluoroborato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (BMI.BF₄)
- Hexafluorofosfato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (BMI.PF₆)
- Bis-trifluorometano sulfonilimidato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (BMI.NTf₂)
- Acetato de etila
- Tolueno
- Tetraidrofurano (THF)
- Isopropanol

A caracterização do produto foi realizada por ¹H RMN.

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, serão discutidos aspectos morfológicos da matriz zeolítica, dos heteropoliácidos (HPW e HSiW) e dos catalisadores preparados pelo método de impregnação aquosa e incipiente. Para isso, as técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectrometria no infravermelho, RAM-RMN de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P , parâmetros texturais obtidos por adsorção e dessorção de N_2 e calorimetria foram utilizadas.

3.1 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

A técnica de FRX/EDX foi utilizada para realizar análise elementar e quantificar o HPA suportado na zeólita Y (Tabela 1). Os valores obtidos por EDX variaram do valor esperado devido aos diferentes graus de hidratação da zeólita Y pura após a calcinação. Tanto a zeólita Y quanto os HPA são materiais higroscópicos e podem apresentar uma quantidade variável de água adsorvida. Como as amostras suportadas foram preparadas em dias distintos após a calcinação da zeólita Y, os valores obtidos pela análise elementar apresentaram-se distintos dos nominais.

Catalisador	HPA suportado (% m/m)		
	Nominal	Atual (EDX)	
		IN	AQ
HPW/Y	15	19	15
	30	29	32
	45	40	46
HSiW/Y	15	22	14
	30	33	28
	45	58	44

Tabela 1. Valores de HPA suportado na zeólita Y. O valor nominal corresponde à quantidade que foi pesada e o valor atual corresponde ao resultado obtido por EDX.

Os materiais preparados por impregnação de HPW ou HSiW foram nomeados da seguinte maneira: X%HPA/Y-MI, onde X% são os valores do HPA suportado, HPA referindo-se ao HPW ou ao HSiW, e o método de impregnação (MI) sendo aquoso (AQ) ou incipiente (IN).

3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para determinar a manutenção da estrutura da zeólita analisando a variação das intensidades de reflexão e possível aparecimento da fase cristalina do HPA. Na Figura 6A é apresentado os padrões de DRX das amostras com HPW, e na Figura 6B as amostras com HSiW. Observou-se que ao aumentar a quantidade de HPA suportado, houve uma diminuição gradual na intensidade dos picos da zeólita, independentemente do método de preparação. É conhecido na literatura que o tratamento hidrotérmico de zeólitas e a exposição a soluções aquosas ácidas pode provocar a remoção de Al da estrutura e que dependendo da estrutura e da razão Si/Al da amostra, isso pode até mesmo causar um colapso do cristal. A saída de Al tetraédrico da rede gera espécies EFAL (sigla derivada do inglês, *extra framework aluminium*), (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014) e quanto maior a acidez do meio em que a zeólita é exposta, maior será o dano estrutural. Efetivamente, a diminuição da intensidade no DRX pode ser devido à perda na cristalinidade dos materiais. A cristalinidade relativa pode ser calculada por meio dos dados obtidos por DRX e por meio dos dados obtidos por fisissorção (discutidos posteriormente). Os resultados de cristalinidade, obtidos pelos dois métodos, são apresentados na Tabela 2. O material de referência utilizado nos cálculos por DRX e por fisissorção de N₂ foi a zeólita HY (GIANNETTO, 1990). O aumento da quantidade de HPA causou uma diminuição da cristalinidade com uma tendência não linear, de acordo com ambos os métodos. As amostras suportadas com HPW se apresentaram menos cristalinas do que aquelas com HSiW, o que pode ser explicado pela maior acidez do HPW. Obtiveram-se maiores resultados de cristalinidade para o método de impregnação incipiente, independentemente do método de cálculo. No entanto, é importante notar que as condições de impregnação são importantes para manter a estrutura de Keggin intacta e levando assim, à maior acidez do HPA na zeólita Y.

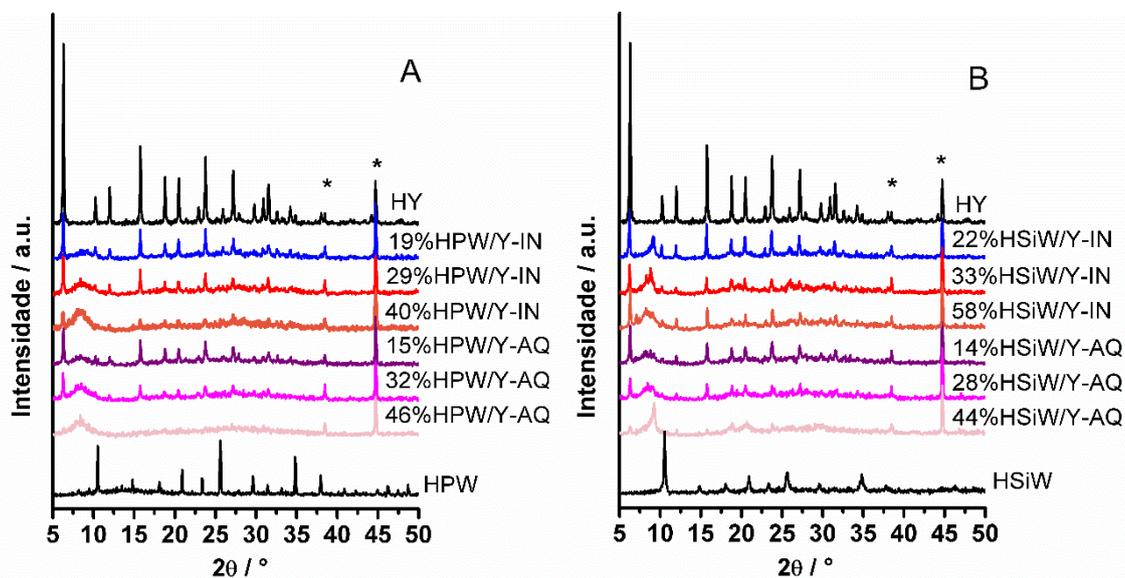


Figura 6. Difratogramas das zeólita Y calcinada; HPW suportado na zeólita Y por impregnação incipiente e aquosa e HPA comercial sendo A) para HPW e B) HSiW. O (*) indica picos relacionados ao porta amostra de alumínio.

Nos materiais suportados o HPW não mostrou seus picos característicos, exceto um largo sinal em $2\theta = 8^\circ$, enquanto que para amostras com HSiW suportado, reflexões referentes ao HSiW, entre $7^\circ < 2\theta < 10^\circ$ foram observadas (TAYLOR; MCMONAGLE; MOFFAT, 1985). A larga reflexão para HPW pode ser atribuída à presença de poliânions HPW hidratados quer como unidades moleculares isoladas ou pequenos cristais contendo algumas unidades Keggin (MADHUSUDHAN *et al.*, 2005). O domínio cristalino médio pode ser calculado pela equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1962), a qual forneceu um tamanho de 5 nm para HPW. Para HSiW, o mesmo cálculo forneceu tamanhos de domínio de aproximadamente 23 nm. Em comparação com os cristalitos de HPW puro e HSiW (68 e 21 nm, respectivamente), os materiais suportados foram formados por deposição de pequenos aglomerados nanométricos de algumas unidades de Keggin e deposição de nanocristais na superfície da zeólita Y para HPW e HSiW, respectivamente.

IN	C_{DRX} (%)	C_{ADS} (%)	AQ	C_{DRX} (%)	C_{ADS} (%)
19%HPW/Y	38	66	15%HPW/Y	31	49
29%HPW/Y	35	65	32%HPW/Y	22	48
40%HPW/Y	26	58	46%HPW/Y	18	11
22%HSiW/Y	56	80	14%HSiW/Y	34	50
33%HSiW/Y	30	72	28%HSiW/Y	33	44
58%HSiW/Y	26	44	44%HSiW/Y	22	25

Tabela 2. Cristalinidade (C) calculada usando DRX (C_{DRX}) e fisissorção de nitrogênio (C_{ADS}) para catalisadores suportados por impregnação incipiente e aquosa.

3.3 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros de FT-IR das amostras de HPA suportado na zeólita Y foram obtidos para verificar a presença das bandas estruturais da zeólita e a região de impressão digital do HPA. O ânion de Keggin possui átomos de oxigênios que fazem quatro tipos diferentes de ligações (Figura 7).

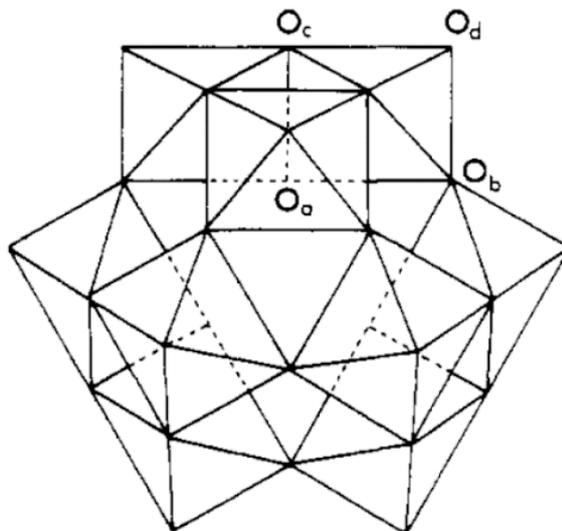


Figura 7. Representação da estrutura de Keggin e dos quatro tipos de átomos de oxigênio da estrutura. Oxigênio ligado ao heteroátomo (O_a), oxigênio ligado a duas tríades (O_b), oxigênio que une octaedros da mesma tríade (O_c) e oxigênio terminal (O_d). [Modificado das referências] (KOZHEVNIKOV, IV, 2002; ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al.*, 1983).

Esses tipos de ligações apresentam bandas específicas no espectro de infravermelho, funcionando como uma impressão digital. Por isso, o FT-IR é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais que possuem HPA com estrutura de Keggin.

No espectro do HPW comercial (Figura 8A), as bandas observadas correspondem aos estiramentos assimétricos em: 1080 cm^{-1} ($P-O_a$), 980 cm^{-1} ($W=O_d$), 890 cm^{-1} ($W-O_b-W$) e 797 cm^{-1} ($W-O_c-W$) (CALIMAN *et al.*, 2005, 2010; SHENG *et al.*, 2014). As bandas correspondentes ao HSiW comercial (Figura 8B) são assinaladas em relação aos estiramentos assimétricos em: 981 cm^{-1} ($W=O_d$), 927 cm^{-1} ($Si-O_a$), 885 cm^{-1} (WO_bW) e 793 cm^{-1} ($W-O_c-W$) (CHEN *et al.*, 2006; MIYAJI *et al.*, 2003).

na literatura que o sinal químico relacionado ao ambiente ^{31}P do HPW deslocou-se para valores mais positivos (campo baixo) devido à interação do ânion Keggin e do suporte (PAMIN *et al.*, 2000). Esse padrão de comportamento tem sido amplamente discutido na literatura para HPW suportado em sílica, alumina, zircônia e niobia (CALIMAN *et al.*, 2010; DIAS; OSEGOVIC; DRAGO, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Assim, o sinal em torno de -13,3 ppm foi relacionado ao HPW que interagiu mais fortemente com o suporte, enquanto que o sinal a 15,1 ppm foi atribuído a HPW que interagiu mais fracamente. Por conseguinte, a presença de HPW suportado na zeólita Y foi confirmada. Os resultados obtidos por FT-IR e RAM-RMN confirmam que a estrutura de Keggin foi mantida após a impregnação.

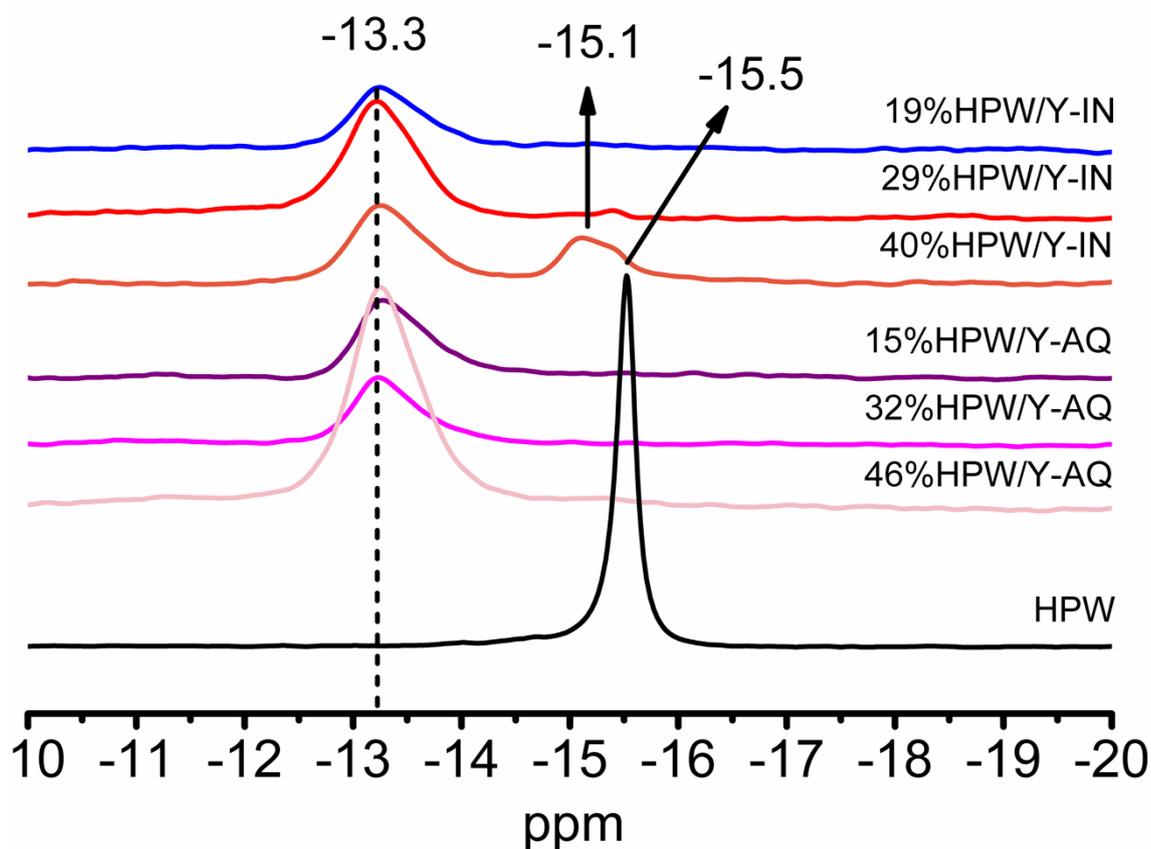


Figura 9. Espectros de RAM-RMN de ^{31}P para as amostras com HPW suportado em zeólita Y e HPW hidratado (frasco).

A técnica de RAM-RMN de ^{29}Si é importante para confirmação dos ambientes químicos dos átomos de Si presente na zeólita Y (Figura 10) e para as amostras contendo HSiW é útil para confirmação da presença do sinal em 84,7 ppm, referente ao Si da estrutura de Keggin do HSiW. Os espectros das amostras contendo HSiW foram obtidos com 2048 aquisições enquanto que para as amostras contendo HPW foram obtidos com 1024 aquisições. Devido à baixa concentração de ^{29}Si do ambiente químico da estrutura de Keggin o sinal desse ambiente químico possui baixa intensidade.

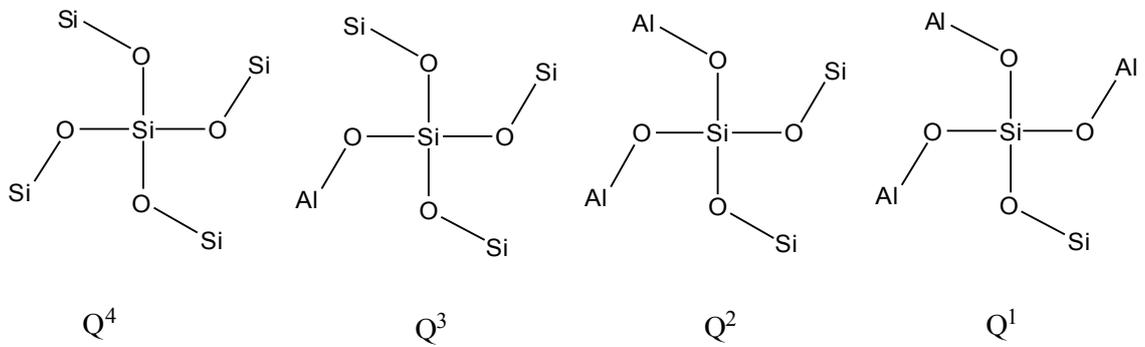


Figura 10. Representação dos ambientes químicos de Si presentes na zeólita Y.

As amostras apresentaram os ambientes químicos Q⁴, Q³, Q² e Q¹ com deslocamento químico em 104,8, 99,1, 93,9 e 89,7 ppm, respectivamente (Figura 11). Esses valores correspondem aos citados na literatura (DOGAN *et al.*, 2009; GIANNETTO, 1990). Outros sinais com deslocamentos químicos mais negativos entre -115 a -108 ppm foram observados. Estes sinais correspondem a sílica amorfa que provavelmente foi formada durante a exposição da zeólita à solução ácida durante o processo de impregnação (PAMIN *et al.*, 2000; YAN *et al.*, 2003).

O sinal mais intenso para amostras HSiW suportadas correspondeu ao ambiente Q³ (isto é, 1 Al coordenado a Si-O). Os sinais dominantes na HY são 100,9 e 95,1 ppm, em relação aos ambientes Q³ e Q², respectivamente (DOGAN *et al.*, 2009). Assim, o ambiente Q³ original da zeólita Y foi mantido para HSiW suportado.

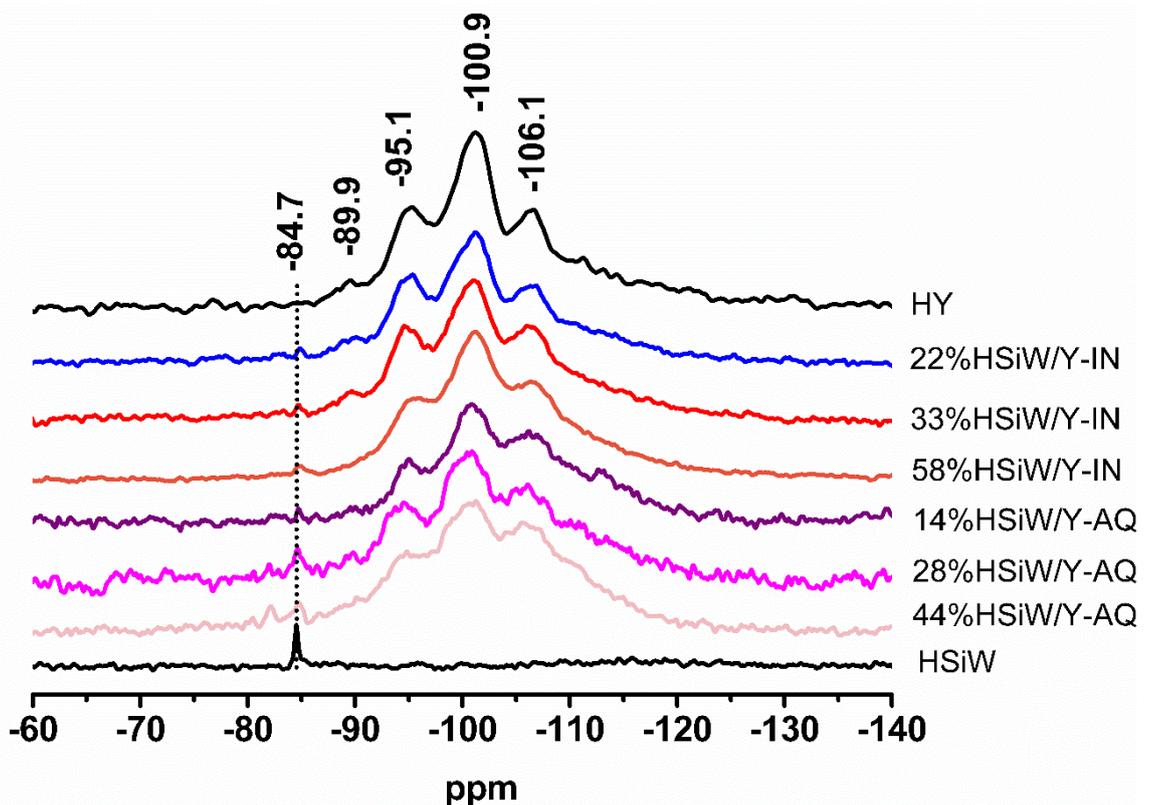


Figura 11. Espectros de RAM-RMN de ²⁹Si para as amostras com HSiW suportado preparado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ), também da zeólita HY e do HSiW comercial.

As análises do núcleo de ^{27}Al nas amostras foram realizadas com o intuito de complementar as informações de cristalinidade obtidas por DRX. A perda de cristalinidade indicou que as ligações originais da zeólita foram rompidas, provocando assim, a saída de átomos de Al da rede cristalina. Os átomos de alumínio tetraédricos (Al_{td}) encontram-se ligados em pontes a átomos de silício através de átomos de oxigênio e pertencem à rede cristalina. A impregnação dos HPAs ocasiona um rompimento parcial dessas ligações, resultando na formação de espécies de Al octaédrico (Al_{oh}) fora da rede (EFAL). Resultados de RAM-RMN de ^{27}Al comprovam a existência desses dois ambientes químicos (Figura 12). Foi possível observar nos espectros de ^{27}Al que com o aumento da quantidade de HPA impregnado ocorreu um decréscimo nos dois sinais de ambos os ambientes químicos do Al, sendo que o sinal referente ao Al_{td} (60 ppm) diminuiu proporcionalmente mais rápido que o sinal do Al_{oh} (0 ppm). Esta relação pode ser obtida pela integração e cálculo da razão entre a área do Al_{oh} . Vale ressaltar que os menores valores para Al_{td} foram obtidos para amostras com maior quantidade de HPW suportado e especialmente para amostras preparadas por impregnação aquosa (Tabela 3), onde o processo de calcinação pode promover a remoção de Al_{td} da zeólita.

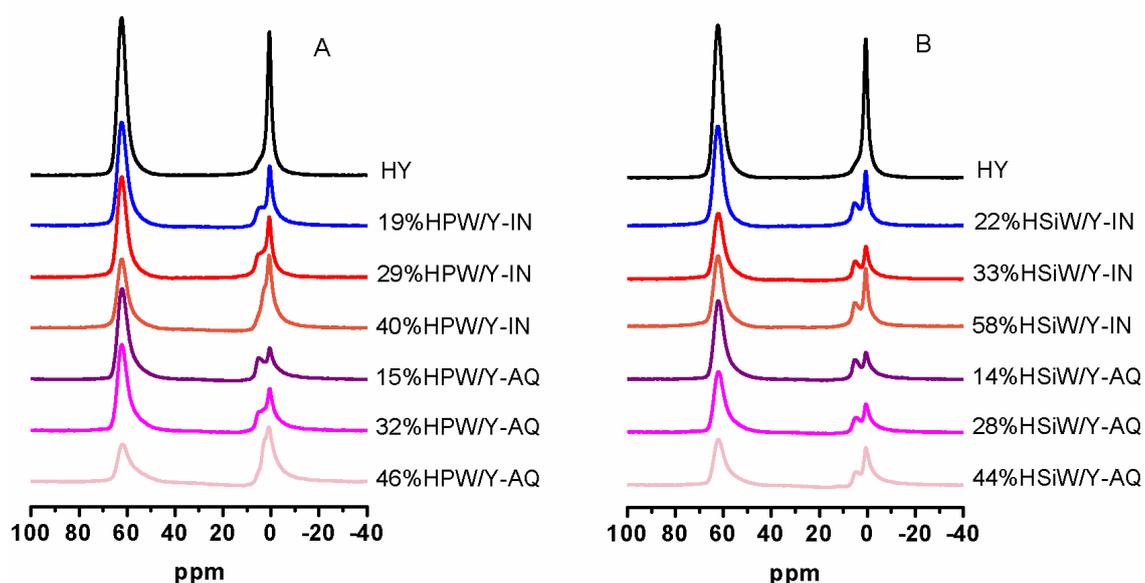


Figura 12. Espectro de RAM-RMN de ^{27}Al da zeólita Y calcinada e; A) amostras com HPW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e B) amostras com HSiW suportado em zeólita Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

Observa-se então, uma diminuição do ambiente químico do Al_{td} com o aumento da quantidade de HPA suportado. A maior remoção de Al_{td} foi observada para impregnação de HPW aquosa devido à sua alta acidez em comparação com HSiW. A remoção de Al da estrutura também foi confirmada pelo cálculo das proporções estruturais de Si/Al, que foram obtidas pela deconvolução dos espectros de MAS-RMN de ^{29}Si (Figura 13 e Figura 14) utilizando a equação de Lowenstein (GUINNET;

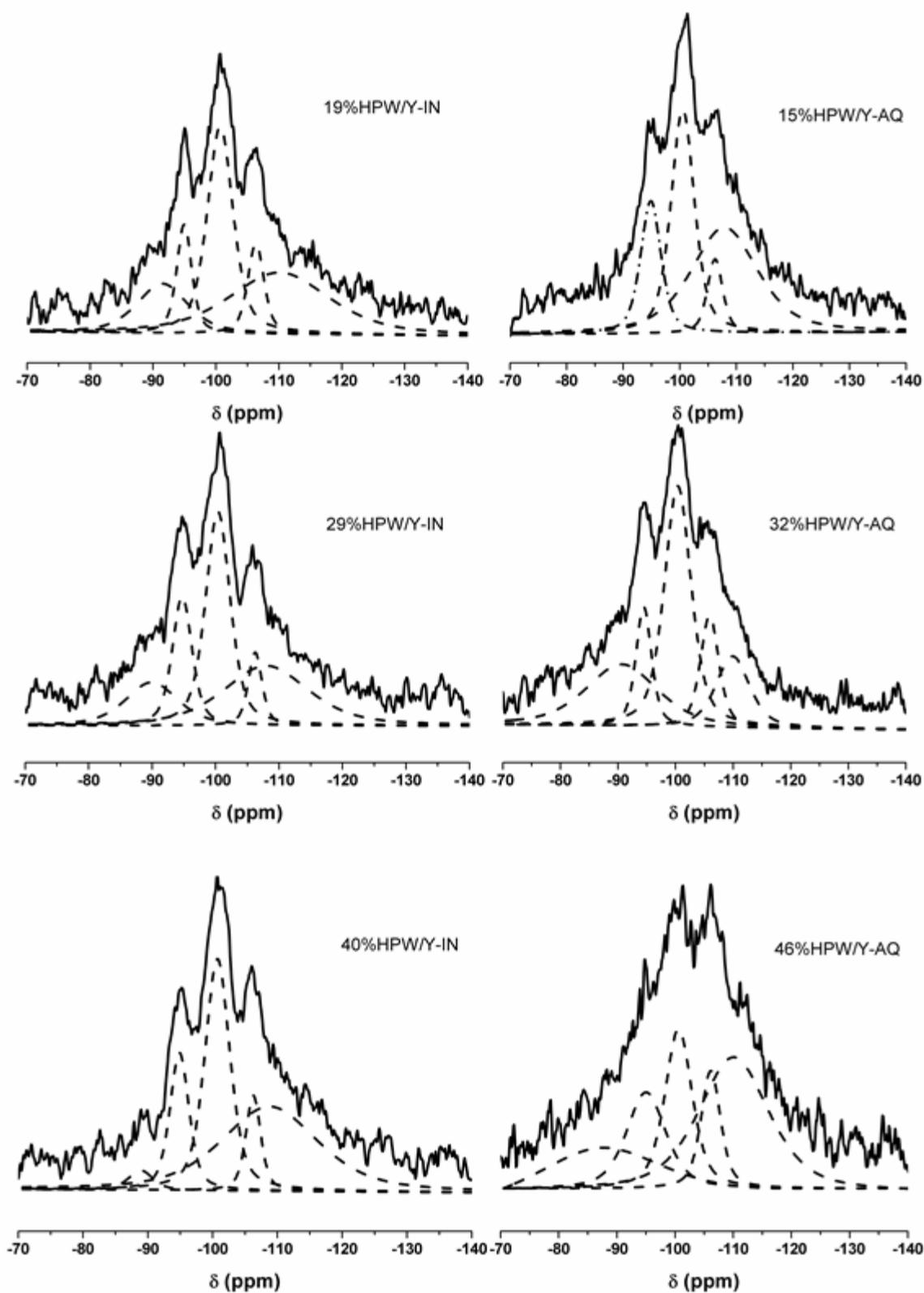


Figura 13. Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de ^{29}Si das amostras suportadas com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

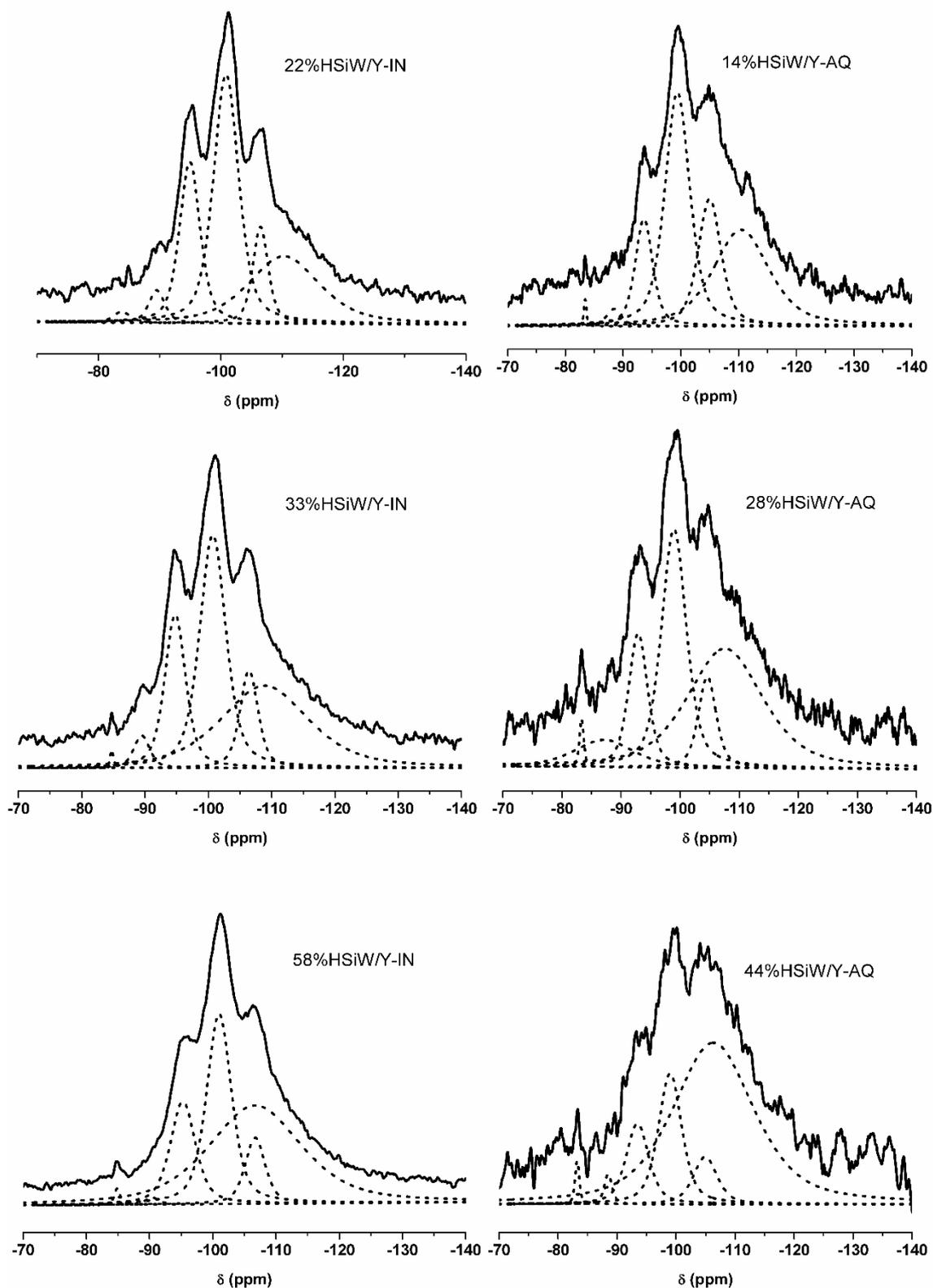


Figura 14. Deconvolução dos espectros de RAM-RMN de ^{29}Si das amostras suportadas com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

Os valores da razão Si/Al foram calculados utilizando a Equação 3, e os valores utilizados na equação foram obtidos pela deconvolução dos espectros de MAS-RMN de ^{28}Si , apresentados na Figura 13 e na Figura 14. Em geral, as amostras preparadas por impregnação incipiente apresentaram menores valores da razão Si/Al. Isso indica que por esse método menor quantidade de Al é removido da rede

cristalina da zeólita HY (Si/Al = 2,5).

IN	% de Al tetraédrico	Si:Al	AQ	% de Al tetraédrico	Si:Al
19%HPW/Y	63,5	3,8	15%HPW/Y	74,5	3,6
29%HPW/Y	62,7	3,3	32%HPW/Y	67,2	4,6
40%HPW/Y	48,6	3,5	46%HPW/Y	40,4	4,6
22%HSiW/Y	65,1	2,7	14%HSiW/Y	75,0	3,1
33%HSiW/Y	67,2	3,0	28%HSiW/Y	68,4	3,8
58%HSiW/Y	55,3	3,8	44%HSiW/Y	55,2	3,5

Tabela 3. Quantidade relativa de alumínio tetraédrico (Al_{td}) em amostras com HPA suportado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

Al_{td} em zeólita HY é 65% e NH_4Y é 97%.

3.5 Análise Textural

A análise de parâmetros texturais foi realizada por fisissorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. O princípio básico é baseado na interação de moléculas em fase gasosa (adsorbato) com a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Devido às forças de van der Waals, uma camada de moléculas é adsorvida na superfície do sólido, mediante o aumento gradativo da pressão parcial do gás. O volume de N_2 adicionado no recipiente contendo a amostra é conhecido e pela aferição da pressão do sistema é possível calcular a quantidade de N_2 adsorvido pela amostra (RICHARDS, 2006).

Na Figura 24, apresentada no ANEXO I, são mostras as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita HY, HPW e HSiW. As curvas experimentais apresentadas combinaram as isotermas do tipo II e IV para HPA (HPW e HSiW), enquanto que uma combinação de tipo I e IV foi alcançada para a zeólita Y (LOWELL; SHIELDS, 1984; RICHARDS, 2006). As isotermas do tipo II observadas para HPA denotam sólidos macroporosos ou não porosos, onde os processos de adsorção predominantes são a formação de uma monocamada a baixas pressões relativas, seguida por condensação progressiva em camadas múltiplas à medida que a pressão de N_2 aumenta. Como uma histerese também foi observada nessas curvas, pode-se antecipar alguma presença de mesoporos. Uma isoterma do tipo I é tipicamente de sólidos microporosos, onde o preenchimento dos poros ocorre sem a condensação capilar, e ocorre sem a distinção do processo de formação da monocamada. Uma isoterma de tipo IV é típica de materiais mesoporosos, que inclui condensação capilar a pressões relativamente elevadas. Por conseguinte, as amostras de HPA suportado na zeólita Y (Figura 25 e Figura 26, do ANEXO I) apresentaram curvas bem adequadas para microporos e mesoporos, resultando em uma histerese do tipo H4, que está associada a dois ramos da isoterma (quase horizontal e paralelo)

para uma ampla gama de valores de pressão. A histerese ocorre quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade do processo. Tal comportamento se refere a poros estreitos não rígidos na forma de fenda (isoterma do tipo 1) e é um indicativo da presença de microporos e mesoporos (LOWELL; SHIELDS, 1984; RICHARDS, 2006).

Além disso, ao traçar as isotermas de diferentes modelos, foi possível obter informações sobre a área específica (BET), área microporosa (BET menos t-plot), área mesoporosa (BJH), área externa (t-plot), área total (BET mais BJH), volume de poros e distribuição de poros (BJH). De acordo com a Figura 15, a incorporação de HPA na zeólita Y provocou uma diminuição na área de superfície específica para todas as amostras suportadas. Para a amostra 40%HPW/Y-IN, observou-se um aumento de 22% na área mesoporosa (de 36 para 44 m² g⁻¹) e uma diminuição de 58% na área microporosa (de 863 para 364 m² g⁻¹). Por outro lado, foram observadas reduções drásticas da área microporosa (92%) e área mesoporosa (81%) para uma amostra similar (46%HPW/Y-AQ) impregnada pelo método aquoso (de 863 a 70 m² g⁻¹). Para HSiW suportado, a amostra de 33%HSiW/Y-IN mostrou uma tendência semelhante a amostra 40%HPW/Y-IN.

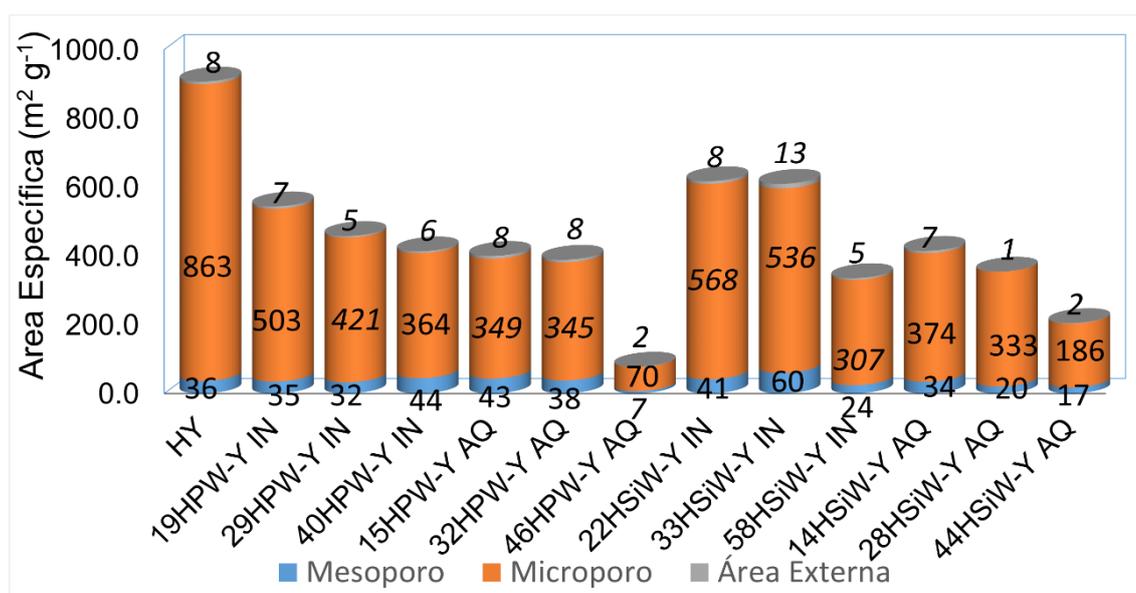


Figura 15. Distribuição de áreas superficiais específicas dos catalisadores.

A distribuição do volume dos poros da zeólita HY e do HPA suportado (Figura 27 e Figura 28 do ANEXO I) confirmou a formação de mesoporos secundários (de tamanho aproximado de 4 nm) nesses catalisadores. As amostras suportadas com 40%HPW/Y-IN e 33%HSiW/Y-IN apresentaram as maiores distribuições de volume de poros. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostraram diferença significativa entre a zeólita Y e os materiais suportados (Figura 29, do ANEXO I), indicando uma boa dispersão do HPA e a preservação da morfologia da zeólita Y com clusters de cristais hexagonais consistentes (OYINADE; KOVO; HILL,

2016).

3.6 Caracterização Ácida dos Materiais por Adsorção Gasosa de Piridina

A determinação de parâmetros relativos à acidez para sólidos ácidos auxilia na compreensão da atividade catalítica desses materiais. Dessa maneira, experimentos envolvendo a exposição do catalisador a uma atmosfera contendo Py, seguida por análises de FTIR foram realizados para a determinação dos tipos de sítios ácidos presentes. Em adição, análises de TG/DTG foram utilizadas para a quantificação do número de mol de molécula sonda (Py) adsorvida no sólido. Na Figura 16A é mostrado o espectro de FT-IR das amostras de HPW suportado na zeólita Y após adsorção gasosa de Py. A zeólita Y calcinada apresentou uma banda em 1443 cm^{-1} , referente a sítios de Lewis, e predominantemente, uma banda em 1542 cm^{-1} , referente a sítios de Brønsted. A banda em 1490 cm^{-1} corresponde a uma combinação de sítios de Brønsted e Lewis. Os sítios de Lewis são endereçados a presença de espécies EFAL (COSTA *et al.*, 2012). Com a inserção do HPA na zeólita observa-se o desaparecimento da banda correspondente a sítios de Lewis. Isso provavelmente ocorre devido ao bloqueio desses sítios provocado pela interação dos ânions de Keggin com as espécies EFAL. As amostras contendo HSiW impregnado (Figura 16B) apresentaram a mesma característica das amostras contendo HPW. Os sítios de Brønsted são predominantes e apenas a amostra contendo maior quantidade de HSiW não apresentou sítios de Lewis.

A quantificação dos sítios ácidos (mmol de piridina por grama de catalisador) foi realizada por TG/DTG e os resultados são apresentados na Tabela 4. Observa-se que a inserção de HPA na zeólita Y resultou em uma diminuição dos sítios ácidos. Isso pode ser explicado pela perda de cristalinidade do suporte e formação de material amorfo que bloqueia alguns sítios ácidos. Pelos cálculos de cristalinidade observou-se que quanto maior a quantidade de HPA inserido na zeólita, maior é a destruição da rede cristalina, e a cristalinidade pode estar intimamente relacionada à quantidade de sítios ácidos. Em adição, pode-se observar que uma maior quantidade de piridina foi adsorvida pelas amostras contendo HSiW.

Pode-se complementar a caracterização ácida dos materiais com a técnica de titulação calorimétrica. Por esse experimento é possível medir a entalpia dos sítios ácidos do catalisador e, assim, estimar a força do sítio. Embora as amostras apresentem uma perda no número de sítios, a força ácida dos sítios restantes pode ser maior do que a força dos sítios dos materiais sem modificação.

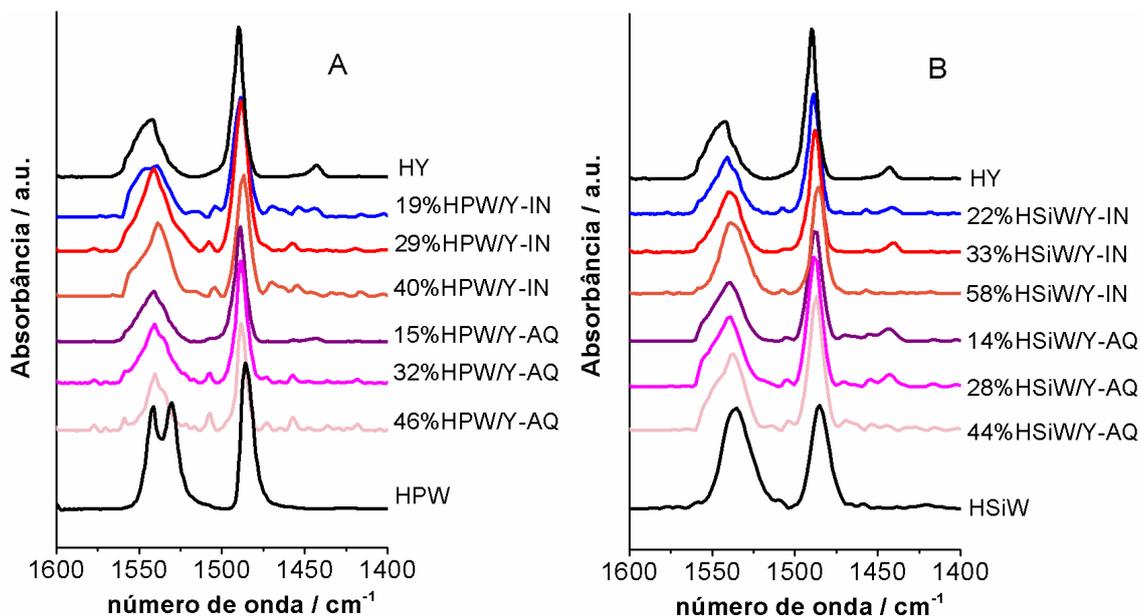


Figura 16. Espectros FT-IR após adsorção gasosa de piridina sobre a zeólita Y calcinada; amostra HPA suportado preparado por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ) e HPA comercial para A) HPW e B) HSiW.

Amostra	Quantidade de Py (mmol g ⁻¹)*	Amostra	Quantidade de Py (mmol g ⁻¹)*
HY	1,35	HY	1,35
19%HPW/Y-IN	0,79	22%HSiW/Y-IN	0,92
29%HPW/Y-IN	0,70	33%HSiW/Y-IN	0,74
40%HPW/Y-IN	0,29	58%HSiW/Y-IN	0,58
15%HPW/Y-AQ	0,61	14%HSiW/Y-AQ	0,65
32%HPW/Y-AQ	0,49	28%HSiW/Y-AQ	0,66
46%HPW/Y-AQ	0,17	44%HSiW/Y-AQ	0,50
HPW	1,01	HSiW	1,20

Tabela 4. Quantidade de piridina quimicamente adsorvida por grama de amostra X%HPA-Y.

*Número total de sítios ácidos determinados por análise de TG/DTG das amostras após adsorção gasosa de piridina.

3.7 Calorimetria

Para complementar as informações obtidas por adsorção gasosa de Py, experimentos prévios de titulação calorimétrica de Py líquida foram realizados. Através desse experimento é possível diferenciar os tipos de sítios ácidos presentes em cada material pela obtenção de diferentes valores de entalpia. A zeólita Y e os materiais suportados apresentaram dois tipos de sítios ácidos, um forte e outro fraco. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas a quantidade (mmol g⁻¹) de sítios fortes e a respectiva entalpia $-\Delta H_1$ (kJ mol⁻¹) resultante da interação com a molécula prova (Py). Observou-se uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de HPA e a entalpia e que as amostras preparadas pelo método incipiente indicaram uma maior quantidade de sítios ácidos.

Os valores das entalpias para os materiais impregnados ficaram abaixo dos valores obtidos para os HPA comerciais. Nota-se que ao adicionar HPA no suporte a entalpia sofre uma queda e com o aumento da quantidade de HPA carregado ocorre um aumento da entalpia, atingindo valores próximos à entalpia dos HPA comerciais. Além disso, os novos materiais obtidos, mesmo apresentando valores de entalpia abaixo dos HPA comerciais, apresentam a vantagem da utilização com maior facilidade em catálise heterogênea na presença de reagentes polares.

Amostra	Entalpia ^a , $-\Delta H_1$ (kJ mol ⁻¹)	Quantidade, n_1 (mmol g ⁻¹)
HY	143	0,11
HPW	150	0,08
19%HPW/Y-IN	120	0,20
29%HPW/Y-IN	122	0,19
40%HPW/Y-IN	146	0,08
15%HPW/Y-AQ	119	0,05
32%HPW/Y-AQ	123	0,06
46%HPW/Y-AQ	136	0,06

Tabela 5. Quantidade (n , mmol g⁻¹) de sítios e força ácida ($-\Delta H$, kJ mol⁻¹) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HPW/Y-IN e X%HPW/Y-AQ.

^a A entalpia é um valor médio baseado nas primeiras adições de piridina na titulação, utilizando a aproximação limitante do reagente. Os valores têm um desvio padrão de ± 3 kJ mol⁻¹.

Amostra	Entalpia ^a , $-\Delta H_1$ (kJ mol ⁻¹)	Quantidade, n_1 (mmol g ⁻¹)
HY	143	0,11
HSiW	148	0,12
22%HSiW/Y-IN	115	0,26
33%HSiW/Y-IN	125	0,22
58%HSiW/Y-IN	143	0,14
14%HSiW/Y-AQ	108	0,06
28%HSiW/Y-AQ	123	0,06
44%HSiW/Y-AQ	137	0,05

Tabela 6. Quantidade (n , mmol g⁻¹) de sítios e força ácida ($-\Delta H$, kJ mol⁻¹) dos sítios mais fortes obtidos por calorimetria da adsorção de piridina nas amostras X%HSiW/Y-IN e X%HSiW/Y-AQ.

^a A entalpia é um valor médio baseado nas primeiras adições de piridina na titulação, utilizando a aproximação limitante do reagente. Os valores têm um desvio padrão de ± 3 kJ mol⁻¹.

3.8 Reação de Esterificação do Ácido Acético e Butanol para Formação do Acetato de Butila

Normalmente, as reações de esterificação são conduzidas sob um grande excesso de álcool para se obterem conversões mais elevadas, mas isto não é econômico (GUINET; RAMÔA, 2004). Com base em outros estudos desenvolvidos (GHESTI, GRACE F. *et al.*, 2006; GHESTI, GRACE FERREIRA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010), a reação foi conduzida com uma proporção de ácido acético:butanol 1:2, uma temperatura de 100 °C e 10% em massa do catalisador (ácido acético como reagente limitante) durante 1 h. O efeito da carga de HPA e o método de preparação sobre a conversão (1 h reação) é apresentado na Tabela 7. Para todas as reações, a seletividade foi de 100% para acetato de butilo (confirmada por CG). A reação com a zeólita HY nas mesmas condições converteu apenas 28% de ácido acético. Pode notar-se que as conversões aumentaram com carga de HPA, e as conversões foram sempre mais elevadas para os catalisadores produzidos pelo método incipiente. Além disso, observou-se um aumento da lixiviação com o aumento da quantidade de HPA suportado, bem como, para amostras preparadas por impregnação aquosa (AQ). Assim, as melhores conversões foram 77% e 73% para 40%HPW/Y-IN e 58%HSiW/Y-IN, respectivamente. Os melhores resultados de conversão coincidiram com as amostras que apresentaram maiores valores de entalpia no experimento de calorimetria de molécula prova de Py, indicando a necessidade de sítios de elevada força ácida para que ocorra a reação de esterificação estudada.

Além disso, calculou-se o TON (do inglês, “*turnover number*”) dos catalisadores com base no éster formado e na quantidade de sítios ácidos obtidos por medições microcalorimétricas (Tabelas 3 e 4). Os resultados de TON foram paralelos às conversões, e aumentaram com a quantidade de HPA suportado. Além disso, pode ser confirmado que as reações com os catalisadores preparados por impregnação incipiente (IN) possuem TON mais baixos do que os preparados por impregnação aquosa (AQ), porque o número dos sítios ácidos fortes das amostras aquosas era muito inferior aos incipientes.

M (IN)	L (%)	C ^a (%)	TON ^b	M (AQ)	L (%)	C ^a (%)	TON ^b
19%HPW/Y	2	51	425	15%HPW/Y	2	43	1435
29%HPW/Y	4	59	518	32%HPW/Y	3	48	1393
40%HPW/Y	5	77	1610	46%HPW/Y	6	54	1516
22%HSiW/Y	4	54	345	14%HSiW/Y	7	45	1273
33%HSiW/Y	4	60	508	28%HSiW/Y	11	53	1483
58%HSiW/Y	10	73	872	44%HSiW/Y	14	63	2084

Tabela 7. Lixiviação (L) de HPA (%), conversão (C) de n-butanol com ácido acético para acetato de butilo (%) e número de rotação (TON) dos catalisadores, de acordo com o método de preparação (M). As condições reacionais foram as seguintes: 100 °C; 1 h; Uma relação molar

butanol: ácido acético 2:1; Proporção em massa de catalisador de 10% em relação à massa de ácido acético.

^a As conversões foram obtidas utilizando-se os micro reatores de 5 mL. O erro foi $\pm 2\%$.

^b TON = mol de acetato de butila formado dividido pelo número de mol de sítios ácidos obtidos a partir dos experimentos de calorimétrica.

Os resultados de maior atividade catalítica para as amostras X%HPA/YIN pode ser explicado em termos da maior acessibilidade aos prótons de HPA na superfície ou perto da entrada dos poros da zeólita Y para os reagentes quando a impregnação ocorreu de modo incipiente. Alterações na natureza, resistência, densidade e distribuição dos sítios ativos tornaram esses catalisadores únicos com vantagens na reação de esterificação. Os átomos de oxigênios ligantes da superfície da zeólita Y estabilizam os nanoclusters iônicos de HPA, mostrando uma relativa resistência à lixiviação. Deste modo, verificou-se que o calor de adsorção de uma base forte como a piridina nos sítios ácidos de Brønsted estava bem correlacionado com a atividade catalítica nesta reação de esterificação.

Tomando em consideração não só a conversão ou TON mas também a lixiviação da amostra, a amostra 58%HSiW/Y-IN exibiu duas vezes mais lixiviação (10%) que a amostra 40%HPW/Y-IN (5%). Por conseguinte, realizou-se um estudo mais detalhado para a amostra de 40%HPW/Y-IN, isto é, a conversão em função do tempo (no intervalo entre 5 e 250 min), incluindo a reutilização (Figura 17). Foram obtidos valores de conversão paralelos que aumentaram com o tempo de reação e uma recuperação eficiente por rota evaporação da solução e a sua reutilização até três ciclos indicou um processo catalítico sustentável.

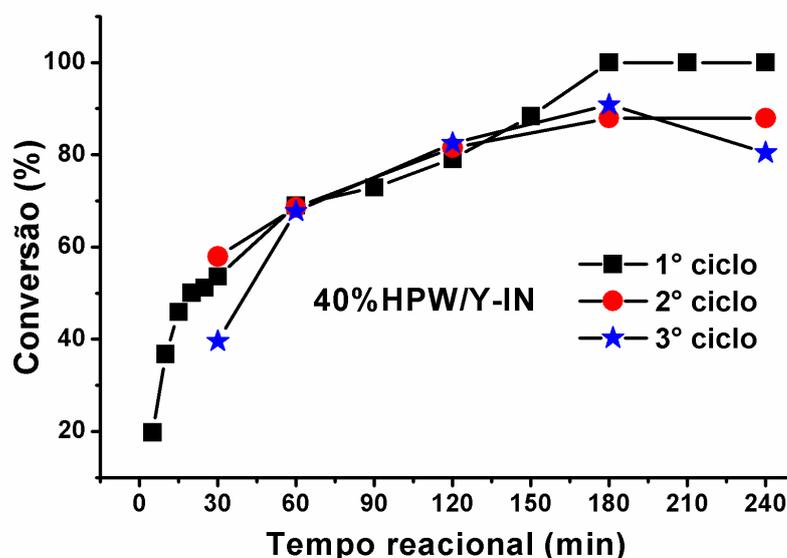


Figura 17. Conversão da reação de esterificação do n-butanol e ácido acético em função do tempo. Condições: 100 ° C, proporção molar butanol: ácido acético 2: 1 e proporção em massa do catalisador 40% de HPW/Y-IN igual a 10% em relação à massa de ácido acético.

O catalisador 40%HPW/Y-IN foi caracterizado após o terceiro ciclo e comparado com catalisador sem ser utilizado em reação. Verificou-se uma pequena lixiviação, e a análise elementar não mostrou qualquer perda significativa no carregamento de HPW (40% e 39% antes do uso e após terceira utilização, respectivamente). Os espectros de MAS-RMN de ^{31}P mostraram variações importantes nas espécies suportadas (Figura 18). Houve duas mudanças notáveis: a intensidade dos sinais a -15,1 ppm e -13,3 ppm foi invertida da amostra sem uso para a do terceiro ciclo; houve um pronunciado ombro no sinal de -15,1 ppm na amostra utilizada. Os diferentes sinais de mudança química de HPW neste intervalo podem ser atribuídos a diferentes graus de hidratação no suporte. A relação de intensidade diferente pode ser atribuída a alterações na dispersão superficial dos ânions de Keggin nas amostras após a utilização. Assim, existe uma aparente nova distribuição de espécies de HPW na superfície da zeólita Y. Deste modo, isto pode ter alterado a força dos sítios ácidos do catalisador levando a uma diminuição da atividade observada na conversão (de cerca de 100% a 85%, da primeira para a terceira utilização).

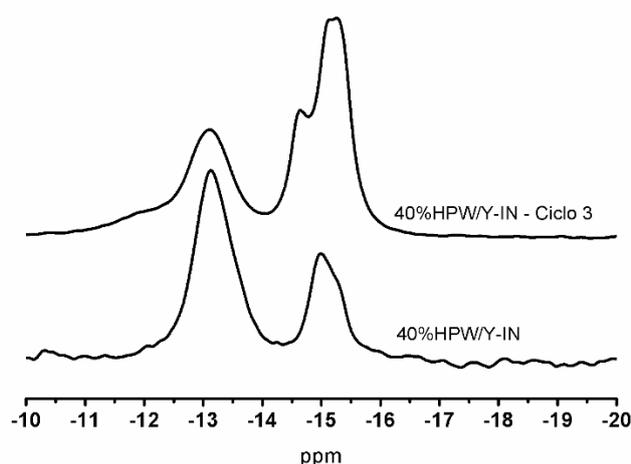


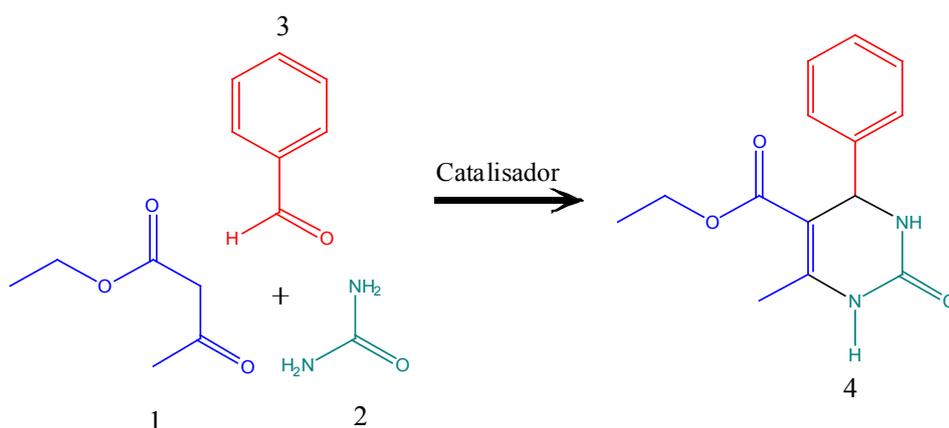
Figura 18. Espectro de MAS-RMN de ^{31}P da amostra 40%HPW/Y-IN antes de ser utilizada e após o 3 ciclos de utilizações na reação de esterificação do n-butanol com ácido acético (condição: 100 °C, razão molar de 2:1 n-butanol:ácido acético, e massa de catalisador foi 10 % (m/m) da massa do ácido acético utilizado na reação).

Os resultados da reação de esterificação indicaram a maior eficiência dos catalisadores preparados por impregnação incipiente. Pelos resultados obtidos de caracterização dos catalisadores, esse fato está relacionado à estrutura do material preparado. A impregnação incipiente é um método menos agressivo ao suporte, proporcionando, em geral, materiais com maior cristalinidade. Isso sugere que os sítios ácidos presentes nos poros da zeólita são de grande importância para obtenção de bons rendimentos na reação de esterificação.

3.9 Reação Multicomponente de Biginelli

A RMC de Biginelli foi testada apenas para os materiais HPA suportados

em zeólita Y preparados por impregnação aquosa. Inicialmente, foram realizados testes para comparação da atividade catalítica de todos os materiais preparados por impregnação aquosa e também, para os materiais de partida (HPW, HSiW e HY) utilizados no preparo dos catalisadores. Os catalisadores foram testados na reação multicomponente de Biginelli para produção da 3,4dihidropirimidin-2(1H)-ona (DHPM), Esquema 8. Os testes iniciais foram realizados em temperatura brandas e livre de solvente. Os reagentes de partida para a reação de produção da DHPM (4) foram o acetoacetato de etila (1), uréia (2) e benzaldeído (3). A caracterização do produto foi realizada por ^1H RMN e o espectro com a indicação de cada sinal é apresentado na Figura 30 do ANEXO II.



Esquema 8. Representação da reação de Biginelli para síntese de 3,4dihidropirimidin-2(1H)-ona.

Os resultados dos testes preliminares sem solvente são apresentados na Tabela 8. As amostras contendo HSiW suportado apresentaram rendimentos superiores ao das amostras contendo HPW e até mesmo ao HPW puro e isso pode ser justificado pela contribuição do número de sítios ácidos da zeólita e a força dos sítios do HSiW. Os resultados de adsorção gasosa de Py mostraram que as amostras de HSiW suportado apresentaram maior número de sítios ácidos do que as amostras de HPW suportado (Tabela 5 e Tabela 6). É conhecido que a força ácida do HPW é superior à do HSiW (KAMIYA, Y, 2013; KOZHEVNIKOV, IVAN V., 1998), porém enquanto o primeiro possui 3 mols de prótons por mol de HPW, o segundo possui 4 mols de prótons por HSiW. Isso sugere que para catálise da reação estudada, a força ácida do HSiW é suficiente para se obter resultados satisfatórios e o maior número de sítios ácidos do HSiW favorece a reação. Os catalisadores contendo HPW apresentaram rendimentos baixos e nenhum superou o rendimento do HPW puro. O caráter macio do ânion de Keggin pode estar influenciando nos diferentes valores de rendimento. O ânion dos HPA são aglomerados de óxidos metálicos de diâmetro próximo a 10 Å, e densidade de carga superficial baixa, apresentando características de base macia. Izumi, Matsuo e Urabe mediram por meio de uma reação de competição

entre diferentes ânions de Keggin com iodeto e íon de Ag e determinaram a ordem decrescente do caráter macio de alguns ânions e o resultado obtido foi: $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{-4} > \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3} > \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3} > \text{SO}_4^{2-}$ (IZUMI; MATSUO; URABE, 1983). O maior caráter macio do ânion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{-4}$ pode estar aumentando a atividade catalítica do HSiW estabilizando os intermediários da reação contribuindo para obtenção de maiores rendimentos (MISONO, 2013).

Também é conhecido que a força dos HPAs livres é maior do que quando suportados (KOZHEVNIKOV, IVAN V., 1998; MISONO, 2013), porém, devido à sua baixa área específica, a acessibilidade dos sítios ácidos pode ser prejudicada. Provavelmente por isso as reações com os HPAs livres apresentaram menores rendimentos que os materiais suportados.

Catalisador	Rendimento (%)
HPW	28
15%HPW/Y-AQ	11
32%HPW/Y-AQ	17
46%HPW/Y-AQ	20
HSiW	39
14%HSiW/Y-AQ	46
28%HSiW/Y-AQ	43
44%HSiW/Y-AQ	52
HY	18

Tabela 8. Efeito da composição do catalisador no rendimento da reação modelo de Biginelli. 1 mmol de cada reagente; tempo reacional de 1 h; temperatura de 85 °C; sem solvente e 30 mg de catalisador.

A zeólita Y possui sítios de elevada acidez, porém esses sítios estão localizados, em sua maioria, dentro dos microporos. Mesmo com elevado número de sítios ácidos o rendimento da HY apresentado foi muito baixo, sugerindo que seus sítios ácidos não estão disponíveis para catálise desta reação, devido ao tamanho dos reagentes e produtos da reação. A inserção do HPW ou HSiW na superfície externa da zeólita Y resultou em um acréscimo da acidez externa da zeólita, auxiliando na condensação do DHPM.

Após a seleção dos três melhores catalisadores, iniciou-se os testes para otimização das condições reacionais. Os catalisadores selecionados foram os 14, 28 e 44%HSiW/Y-AQ. Os parâmetros ajustados foram: temperatura da reação, escolha do melhor solvente, massa de catalisador e tempo de reação. O primeiro parâmetro das condições experimentais padrões a ser avaliado foi a temperatura. Testes foram realizados variando-se a temperatura de 50 a 100 °C e os resultados são sumarizados na Figura 19.

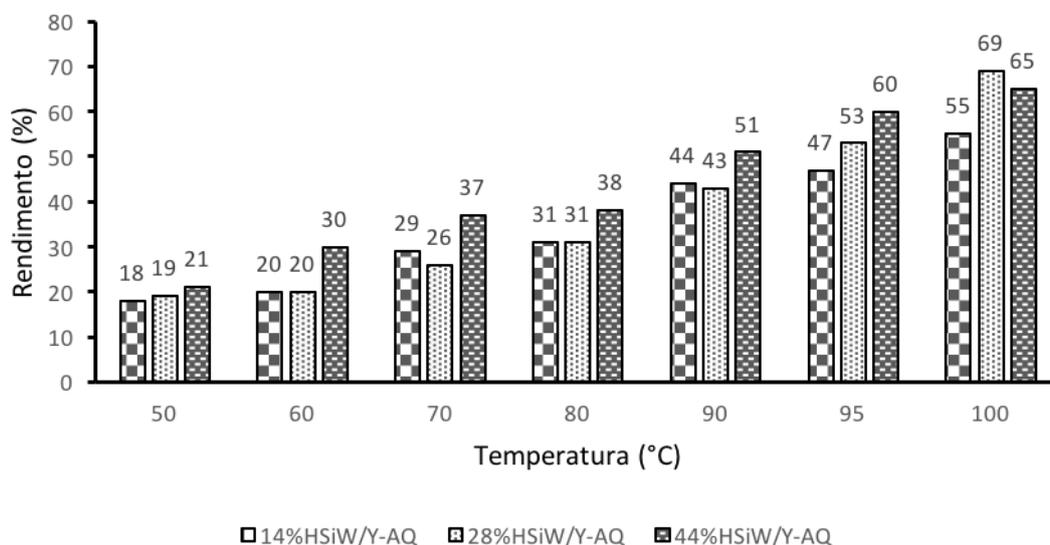


Figura 19. Efeito da temperatura reacional no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h com 30 mg de catalisador, 1mmol de cada reagente e sem solvente.

Nota-se que a medida que a temperatura é elevada o sentido direto da reação é favorecido. A temperatura que a reação apresentou melhor rendimento foi à 100 °C, por isso os próximos testes foram realizados nessa condição. Para os testes posteriores foram selecionados os dois catalisadores que apresentaram melhores rendimentos a 100 °C. O teste seguinte foi realizado para selecionar o melhor solvente para a reação. Foram avaliados 12 solventes com diferentes polaridades, entre eles solventes orgânicos convencionais e líquidos iônicos. Os resultados são sumarizados na Figura 20.

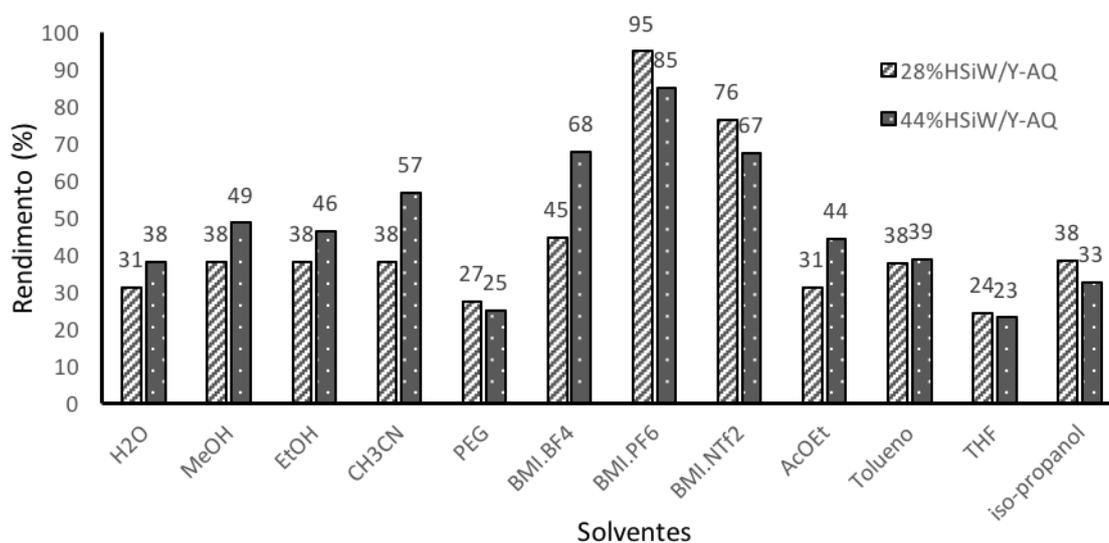


Figura 20. Efeito do solvente no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h, 30 mg de catalisador à temperatura de 100 °C, 1mmol de cada reagente, 0,5 mL de solvente.

Em um experimento preliminar obteve-se satisfatoriamente um rendimento de 95% para o catalisador 28%HSiW/Y-AQ utilizando-se o líquido iônicos BMI.PF₆ como

solvente. Esse aumento significativo do rendimento para o sistema contendo líquido iônico (LI) como solvente pode ser explicado pelo chamado efeito do LI. O efeito está relacionado com a estrutura dos LIs, onde os íons que os constituem promovem a estabilização dos intermediários que possuem cargas, por meio da formação de pares iônicos e agregados supramoleculares. Como consequência, nota-se o aumento da velocidade da reação pela diminuição da barreira de ativação da transformação na presença dos LIs (ALVIM *et al.*, 2013). Em adição, o solvente na reação afeta o equilíbrio de tautomerização ceto-enólico do acetato de etila. A formação do enol e sua estabilização, por meio de interações com solventes, são fundamentais para a reação de Biginelli, pois a forma enólica é mais reativa, e é reportado que o LI BMI.PF₆ contribui para o deslocamento do equilíbrio tautomérico ceto-enólico para a formação do enol (ALVIM *et al.*, 2014).

Ainda continuando a otimização das condições reacionais, variou-se a massa de catalisador utilizado (Figura 21) na reação de Biginelli. A massa que apresentou melhor rendimento foi com 50 mg do catalisador.

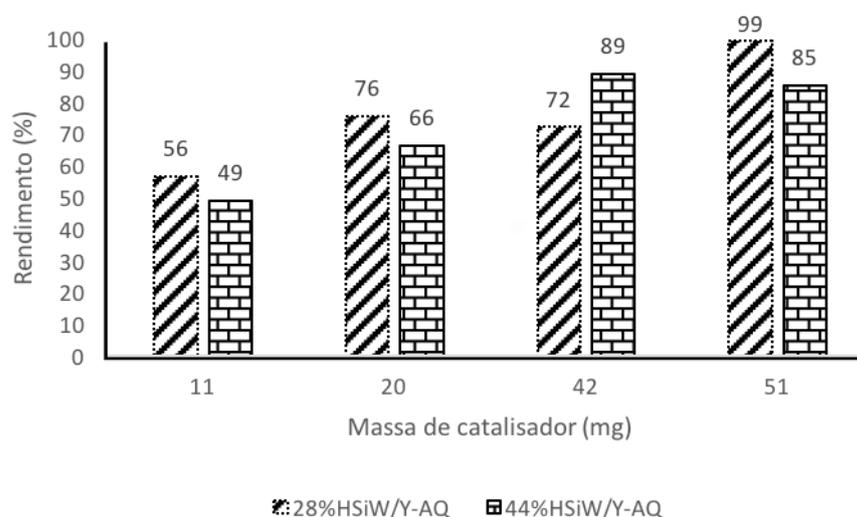


Figura 21. Efeito da massa do catalisador no rendimento da reação de Biginelli. Tempo reacional de 1 h, à temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF₆.

Já com as condições reacionais otimizadas, foi realizado o estudo do perfil reacional fazendo-se vários experimentos e variando-se o tempo reacional (5 a 180 min). Na Figura 22 são exibidos os resultados obtidos.

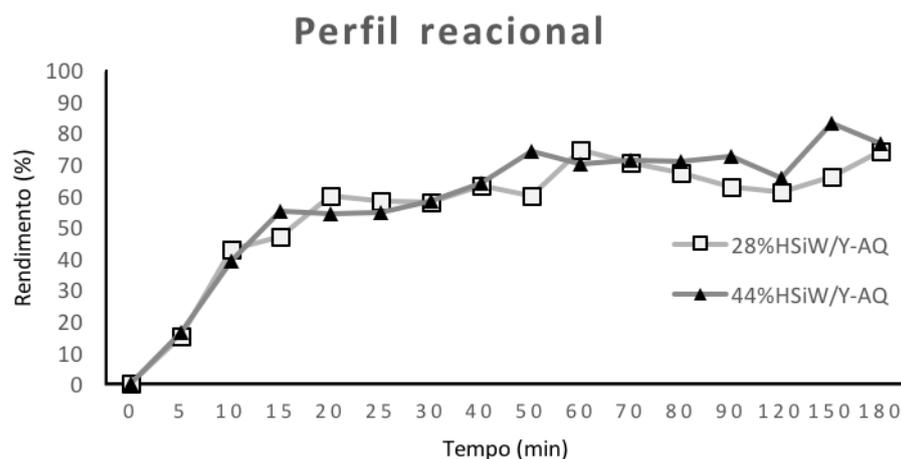


Figura 22. Perfil reacional da reação. Variação do tempo reacional de 5 min até 180 min. Temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF₆ e 50 mg de catalisador.

Cada ponto da Figura 22 corresponde a um experimento isolado. Os rendimentos variaram de 16 a 83%. Tanto para o catalisador 28%HSiW/Y-AQ como para 44%HSiW/Y-AQ, os rendimentos obtidos foram muito próximos e apenas em alguns tempos reacionais os rendimentos das reações foram distintos. Nota-se também que, como esperado, a partir de 60 min o rendimento começa a estabilizar, tendo pouca variação até 180 min de reação (2% para reação com o catalisador 28%HSiW/Y-AQ). As curvas apresentaram forma sigmoide, característica de reações auto catalíticas. Porém esse não é o caso para a reação de Biginelli. Essa característica da curva está relacionado com a formação do produto da reação, que forma um precipitado no meio reacional deixando a fase reativa e provocando o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do produto (ALVIM *et al.*, 2014).

Na Tabela 9 são apresentados os valores dos melhores rendimentos obtidos no presente trabalho e uma comparação com resultados da literatura (ALVIM; DA SILVA JÚNIOR; NETO, 2014; ALVIM *et al.*, 2014; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2012; DÖMLING, 2006; GONG *et al.*, 2015; KHAN; SIDDIQUI, 2015; RAMOS *et al.*, 2012; RANI *et al.*, 2001; ZHANG, YONGHONG *et al.*, 2015). Diferentes condições reacionais são apresentadas e observa-se que apesar de bons rendimentos apresentados na literatura, condições reacionais com tempo reacional elevado foram necessárias, e nem sempre quantidades estequiométricas de reagentes foram utilizadas. Isso mostra que os catalisadores 28%HSiW/Y-AQ e 44%HSiW/Y-AQ, após a otimização de todas as condições reacionais, apresentaram melhores resultados, sendo assim os mais promissores.

Ent.	A:U:B (mmol) ^a	Temp. (°C)	Solvente	Tempo (h)	Rend. (%)	Catalisador	Ref.
1	3:3:4,5	90	BMI.BF ₄	4	82	MSI.Fe ₂ Cl ₇	(ALVIM <i>et al.</i> , 2013)
2	3:3:3	90	BMI.NTf ₂	3	85	1%HPW-BEA	(ALVIM <i>et al.</i> , 2013)
3	3:3:3	80	BMI.PF ₆	2	95	CuCl ₂	(RAMOS <i>et al.</i> , 2012)
4	3:3:9	80	BMI.BF ₄	2	99	MAI.Fe ₂ Cl ₇	(RAMOS <i>et al.</i> , 2013)
5	1:1:1	Refluxo	Tolueno	6	85	H-MOR	(MISTRY <i>et al.</i> , 2011)
6	1:1:1	Refluxo	Tolueno	12	75	H-Y	(MISTRY <i>et al.</i> , 2011)
7	20:20:20	Refluxo	Etanol	12	43	Co-Y	(ZENDEHDEL; MOBINIKHALEDI; ASGARI, 2008)
8	1,5:1,5:1	80	Etanol+HCl concentrado	6	98	Ce[SO ₃ C ₁₂ H ₂₅] ₃	(QIU <i>et al.</i> , 2014)
9	1:1:1	100	Sem solvente	5	91	C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₄ Zn	(CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA, 2014)
10	1:1:1	100	Sem solvente	1	90	PTA@MIL-101	(SAIKIA; BHUYAN; SAIKIA, 2015)
11	1:1,2:1	80	Metanol	4	76	MCM-41-HClO ₄	(KHAN; SIDDIQUI, 2015)
12	1:1,2:1	80	PEG	4,5	52	MCM-41-HClO ₄	(KHAN; SIDDIQUI, 2015)
13	1:1:1	85	Sem solvente	1	69	28%HSiW-Y	Presente
14	1:1:1	100	Sem solvente	1	52	44%HSiW-Y	Trabalho Presente
15	1:1:1	100	BMI.PF ₆	1	99	28%HSiW-Y	Trabalho Presente
16	1:1:1	100	BMI.PF ₆	1	85	44%HSiW-Y	Trabalho Presente

Tabela 9. Comparação dos resultados de rendimento da reação modelo de Biginelli.

^a (A:U:B) representa a razão estequiométrica acetoacetato de etila:ureia:benzaldeído.

Um primeiro teste com variação do substrato da reação modelo de Biginelli foi realizado pela substituição da ureia pela tioureia. Os resultados para os melhores catalisadores são apresentados na Tabela 10. Ramos *et al.* (RAMOS *et al.*, 2012) apresenta rendimento de 60% utilizando 1 mL de BMI.PF₆ como solvente, a 80 °C, tempo reacional de 120 min, 10% (mol) de CuCl₂ como catalisador e quantidades de 3 mmol de cada reagente. O rendimento obtido no trabalho atual (73% e 87% para os catalisadores 28%HSiW/Y-AQ e 44%HSiW/Y-AQ, respectivamente) foi maior que o trabalho citado acima, indicando que os catalisadores apresentam resultados satisfatórios não apenas na reação modelo de Biginelli.

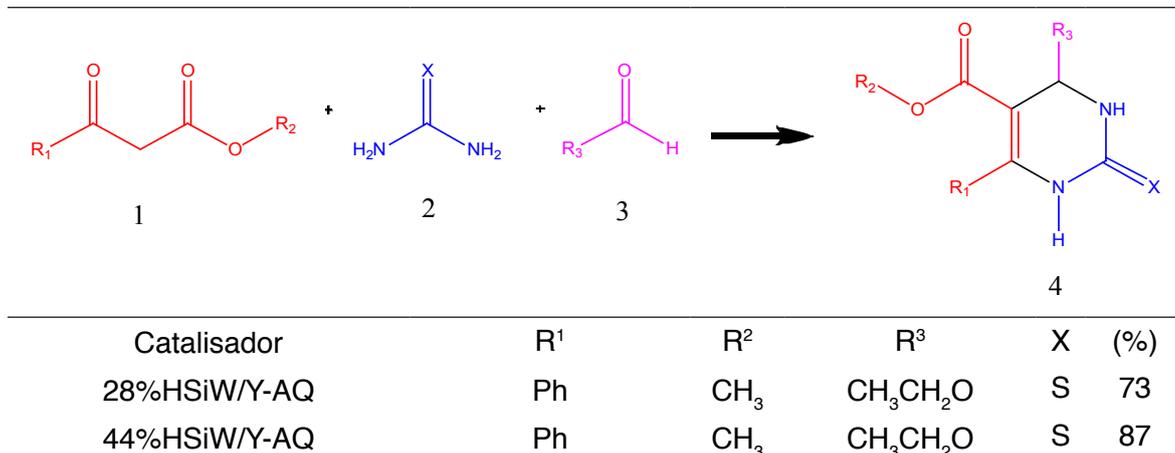


Tabela 10. Teste reacional da reação de Biginelli utilizando tiourea. Condições reacionais: Tempo reacional de 1 h, à temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF₆ e 50 mg de catalisador.

4.1 Conclusões

No presente trabalho foram preparados dois tipos de HPA suportados ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, HSiW) na zeólita Y (Si / Al = 2,5) utilizando os métodos de impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ). O teor de HPA variou de 14% a 58%, como determinado por análise elementar. A preservação da estrutura da zeólita Y e do ânion de Keggin foi confirmada por FT-IR, XRD e $^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$ RMN. A análise de XRD mostrou a formação de nanocristais com tamanhos de 5 nm e 23 nm dispersos na superfície da zeólita para HPW e HSiW, respectivamente. Embora se tenha observado uma perda na cristalinidade da zeólita, as imagens de MEV revelaram que a morfologia original da zeólita estava praticamente intacta.

Uma interação relativamente forte de HPA com a zeólita Y foi confirmada pelos resultados de MAS RMN, bem como pelos testes de lixiviação com n-butanol. As propriedades texturais dos sólidos mostraram uma formação melhorada de mesoporos secundários na estrutura zeólita Y, que se relacionou com o processo de desaluminação parcial que ocorreu durante os procedimentos de impregnação. Assim, a elevada acidez das soluções contendo HPA (HPW ou HSiW) utilizadas para impregnação causou uma desaluminização na zeólita. Em adição, novos sítios ácidos foram produzidos no material final.

A zeólita Y em contato com Py gasosa exibiu bandas de FT-IR em 1443 cm^{-1} correspondendo aos sítios de Lewis, em 1490 cm^{-1} correspondendo a uma combinação de sítios de Lewis e Brønsted e em 1542 cm^{-1} correspondendo aos sítios de Brønsted. A impregnação de HPA na zeólita Y causou a perda da banda relacionada com os sítios de Lewis devido à interação do ânion Keggin com a zeólita por meio desses sítios, formando predominantemente sítios do tipo Brønsted, isto é, com uma natureza similar ao original dos sítios dos HPAs. Com base na calorimetria por adsorção de piridina líquida, os novos sólidos exibiram elevada força ácida, com valores superiores a 100 kJ mol^{-1} . Embora o aumento da quantidade de HPA suportado tenha diminuído o número de sítios, observou-se um aumento na força

ácida dos sítios. Em adição, a acessibilidade destes sítios tornou-se aparentemente melhor. Com base na conversão da reação de ácido acético com n-butanol para formação de acetato de butila, observou-se uma atividade mais elevada para as amostras preparadas por impregnação incipiente. Os melhores catalisadores foram 40%HPW/Y-IN e 58%HSiW/Y-IN com conversões de 77% e 73%, respectivamente. A amostra 40%HPW/Y-IN foi escolhida para ser estudada em testes de reutilização, por apresentar apenas 5% de lixiviação. Os resultados foram satisfatórios para até três ciclos, com uma conversão média de aproximadamente 78%.

As amostras preparadas por impregnação aquosa foram testadas em RMC de Biginelli. Os testes catalíticos para produção de DHPM indicaram que os melhores resultados foram com as amostras de HSiW suportado. Testes de otimização das condições reacionais foram realizados e as melhores condições reacionais foram: temperatura de 100 °C, 1 mmol de cada reagente, 0,5 mL do solvente BMI.PF₆, 50 mg de catalisador e 1 h de reação. O maior rendimento encontrado da reação chegou a 99%.

4.2 Perspectivas

Considerando-se que alguns catalisadores apresentaram bons rendimentos para a reação modelo de Biginelli, novos testes deverão ser realizados variando-se o substrato.

A Figura 23 sumariza os diferentes produtos da reação de Biginelli que estão sendo sintetizados. As reações estão sendo realizadas na melhor condição reacional encontrada para a reação modelo.

Um estudo detalhado para verificar a influência do LI na reação de Biginelli com cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometro de massas permitirá um estudo mais aprofundado da influência do LI.

Os melhores catalisadores para a reação de Biginelli, nas melhores condições encontradas deverão ser testados na RMC de Mannich.

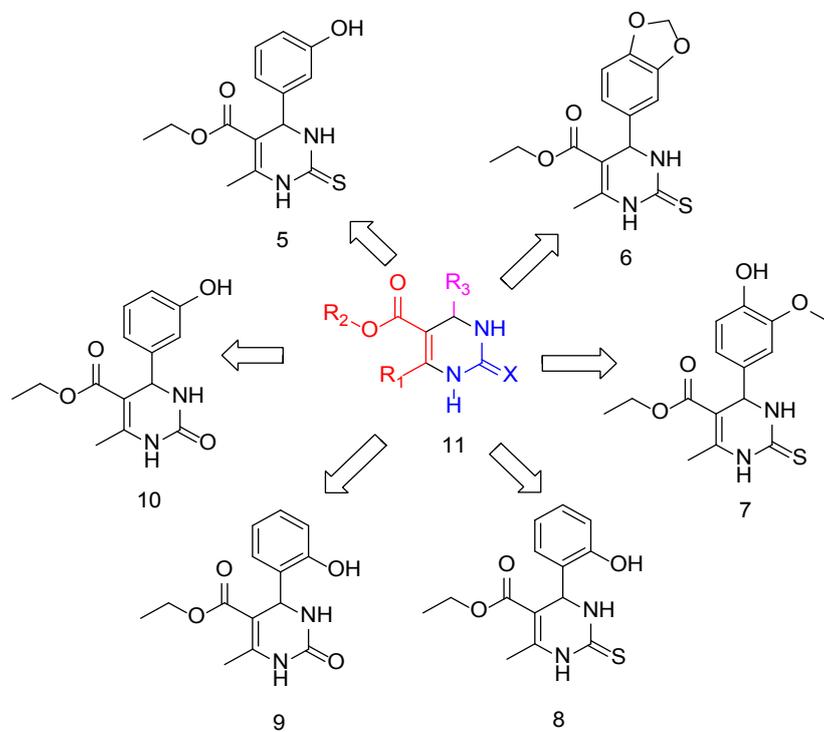


Figura 23. Produtos da reação de Biginelli que estão sendo testados para os catalisadores 28%HSiW/Y-AQ e 44%HSiW/Y-AQ, nas melhores condições encontradas para o produto padrão da reação.

ALVIM, Haline G. O. *et al.* **Ionic liquid effect over the biginelli reaction under homogeneous and heterogeneous catalysis.** *ACS Catalysis*, Efeito de líquido iônico na reação de Biginelli sob catálise homogênea e heterogênea., v. 3, p. 1420–1430, 2013.

ALVIM, Haline G. O.; DA SILVA JÚNIOR, Eufrânio N.; NETO, Brenno A. D. **What do we know about multicomponent reactions? Mechanisms and trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs.** *RSC Adv.*, v. 4, n. 97, p. 54282–54299, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA10651B>>.

ALVIM, Haline G O *et al.* **Facts, presumptions, and myths on the solvent-free and catalyst-free Biginelli reaction. What is catalysis for?** *The Journal of organic chemistry*, v. 79, n. 8, p. 3383–97, 18 abr. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24665975>>.

ANASTAS, Paul T.; WARNER, John Charles. **Green chemistry : theory and practice.** [S.l.]: Oxford University Press, 2000.

AUERBACH, M. Scott; CARRADO, A. Kathleen; DUTTA, K. Prabir. **Handbook of zeolite science and technology.** New York - Basel: Marcel Dekker, 2003.

BAERLOCHER, C; MCCUSKER, LB; OLSON, DH. **Atlas of zeolite framework types.** Sixth Revi ed. Amsterdam: [s.n.], 2007.

BAJAJ, S. D.; MAHODAYA, O. A.; TEKADE, P. V. **ZSM-5 Catalyzed Solvent Free Ecofriendly Synthesis of Substituted Pyrimidine Derivatives.** *Pharmaceutical Chemistry Journal*, v. 48, n. 10, p. 679–682, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11094-015-1170-7>>.

BLASCO, T. *et al.* **Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters.** *Journal of Catalysis*, v. 177, n. 2, p. 306–313, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798921054>>.

BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino. **Factors Controlling the Acidity of Zeolites.** *Catalysis Letters*, n. November 2014, p. 162–172, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1438-7>>.

BRAGA, Patricia R.S. *et al.* **Intramolecular cyclization of (+)-citronellal using supported 12-tungstophosphoric acid on MCM-41.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 358, p. 99–105, jun. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116912000775>>. Acesso em: 19 fev. 2014.

BRAHMKHATRI, Varsha; PATEL, Anjali. **12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of**

free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, n. 1–2, p. 161–172, ago. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X11003747>>. Acesso em: 30 mar. 2012.

CALIMAN, Ednéia *et al.* **Preparation and characterization of H3PW12O40 supported on niobia.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, n. 1–2, p. 103–111, jul. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181110000387>>. Acesso em: 23 abr. 2012.

CALIMAN, Ednéia *et al.* **Solvent effect on the preparation of H3PW12O40 supported on alumina.** *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 816–825, out. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586105004098>>. Acesso em: 20 jun. 2012.

CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA, Gabriel. **Utilização de MOFs (Metal Organics Frameworks) Baseadas em Íons Zn²⁺ e Cd²⁺ como Catalisadores Heterogêneos para Reação de Biginelli.** 2014. 63 f. Universidade de Brasília, 2014.

ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; ZONES, Stacey (Org.). **Zeolites and Catalysis Synthesis, Reactions and Applications.** [S.l.]: Wiley-VCH, 2010. v. 1–2.

CHEN, G *et al.* **Surface-appropriate lipophobicity—Application in isobutene oligomerization over Teflon-modified silica-supported 12-silicotungstic acid.** *Applied Catalysis A: General*, v. 310, p. 16–23, 17 ago. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X06003462>>. Acesso em: 30 mar. 2012.

CLIMENT, Maria José; CORMA, Avelino; IBORRA, Sara. **Homogeneous and heterogeneous catalysts for multicomponent reactions.** *RSC Advances*, v. 2, p. 16–58, 2012.

CORMA, Avelino. **Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions.** *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 559–614, maio 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a006>>.

COSTA, Andréia A. *et al.* **Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 149, n. 1, p. 186–192, 2012.

DASH, S.S.; PARIDA, K.M. **Esterification of acetic acid with n-butanol over manganese nodule leached residue.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 266, n. 1–2, p. 88–92, abr. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116906013070>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

DIAS, José a.; OSEGOVIC, John P.; DRAGO, Russell S. **The Solid Acidity of 12-Tungstophosphoric Acid.** *Journal of Catalysis*, v. 183, n. 1, p. 83–90, 1 abr. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951798923892>>.

DOGAN, Fulya *et al.* **Searching for microporous, strongly basic catalysts: Experimental and calculated 29Si NMR spectra of heavily nitrogen-doped Y zeolites.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 31, p. 11062–11079, 2009.

DÖMLING, Alexander. **Recent Developments in Isocyanide Based Multicomponent Reactions in Applied Chemistry †.** *Chemical Reviews*, v. 106, n. 1, p. 17–89, jan. 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.200618252/full>>.

FIGUEIREDO, José Luís; RIBEIRO, F. Ramôa. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

GHANBARI-SIAHKALI, A. *et al.* **The acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests.** *Applied Catalysis A: General*, v. 192, n. 1, p. 57–69, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99003336>>.

Acesso em: 30 mar. 2012.

GHESTI, Grace F. *et al.* **Application of raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 7, p. 597–601, jul. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11746-006-1244-5>>.

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, fev. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X0800762X>>.

GIANNETTO, Giuseppe. **Zeólitas - Características, propiedades y aplicaciones industriales.** 1ª ed. Caraca: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GONG, Kai *et al.* **β -Cyclodextrin-propyl sulfonic acid: a new and eco-friendly catalyst for one-pot multi-component synthesis of 3,4-dihydropyrimidones via Biginelli reaction.** *Tetrahedron*, v. 71, n. 29, p. 4830–4834, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402015006869>>.

GUINET, Michel; RAMÔA, Fernando Ribeiro. **Zeólitos - Um Nanomundo ao Serviço da Catálise.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HABER, J. *et al.* **Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports.** *Applied Catalysis A: General*, v. 256, n. 1–2, p. 141–152, dez. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X03003958>>. Acesso em: 10 set. 2014.

IZUMI, Yusuke; MATSUO, Kazuhiro; URABE, Kazuo. **Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions.** *Journal of Molecular Catalysis*, NULL, v. 18, n. 3, p. 299–314, jan. 1983. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304510283800042>>.

JIN, Dingfeng *et al.* **Microwave assisted in situ synthesis of USY-encapsulated heteropoly acid (HPW-USY) catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 352, n. 1–2, p. 259–264, 15 jan. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08006406>>. Acesso em: 10 set. 2014.

JIN, Hao *et al.* **Influence of H₄SiW₁₂O₄₀ loading on hydrocracking activity of non-sulfide Ni–H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts.** *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 1953–1960, ago. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109005535>>. Acesso em: 30 mar. 2012.

KAMIYA, Y. **Comprehensive Inorganic Chemistry II.** [S.l.]: Elsevier, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00719-1>>. Acesso em: 11 set. 2014.

KAMIYA, Yuichi *et al.* **Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes.** *Catalysis Surveys from Asia*, v. 12, n. 2, p. 101–113, jun. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10563-008-9043-7>>.

KHAN, Kulsum; SIDDIQUI, Zeba N. **MCM-41 supported perchloric acid for efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones via Biginelli reaction.** *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, Ler com urgência, v. 146, n. 12, p. 2097–2105, 18 dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00706-015-1468-x>>.

KLUG, P. Harold; ALEXANDER, E. Leroy. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials.** New York: John Wiley & Sons, INC., 1962.

KOZHEVNIKOV, IV. **Catalysts for fine chemical synthesis, Volume 2, Catalysis by polyoxometalates.** 2002.

KOZHEVNIKOV, Ivan V. **Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.** *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 171–198, 5 fev. 1998.

LESLEY E. SMART, Elaine A. Moore. **Solid State Chemistry An Introduction.** Boca Raton London New York: Taylor & Francis Group, 2012.

LI, Baoshan *et al.* **Preparation of MCM-41 incorporated with lacunary Keggin polyoxometalate and its catalytic performance in esterification.** *Journal of colloid and interface science*, v. 362, n. 1, p. 42–9, 1 out. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711006801>>. Acesso em: 4 ago. 2014.

LI, Baoshan *et al.* **Preparation of MCM-41 incorporated with transition metal substituted polyoxometalate and its catalytic performance in esterification.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 156, p. 73–79, fev. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181112000777>>. Acesso em: 16 mar. 2012.

LIU, K *et al.* **Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of -butyl acetate via esterification by reactive distillation.** *Journal of Membrane Science*, v. 256, n. 1–2, p. 193–201, 1 jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805001638>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

LOWELL, Seymour; SHIELDS, Joan E. Langmuir and BET theories. In: SCARLETT, B (Org.). . **Powder Surface Area and Porosity.** 2. ed. New York: Chapman and Hall Ltd, 1984. p. 14–28.

LUTZ, Wolfgang. **Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited.** *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, 2014.

MADHUSUDHAN, P. R *et al.* **Immobilization of molecular H3PW12O40 heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices.** *Journal of Catalysis*, v. 232, n. 1, p. 210–225, 15 maio 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170500103X>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

MISONO, Makoto. **Catalysis of Heteropoly Compounds (Polyoxometalates). Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts.**, 2013. p. 97–155.

MISTRY, Sunil R *et al.* **Synthesis of dihydropyrimidinones using large pore zeolites.** *Catalysis Letters*, v. 141, n. 10, p. 1541–1547, 2011.

MIYAJI, Atsuyuki *et al.* **Selective hydroisomerization of n-pentane to isopentane over highly dispersed Pd-H4SiW12O40/SiO2.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 201, n. 1–2, p. 145–153, jul. 2003.

MOFFAT, JB. **Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates.** New York: Kluwer Academic Publishers, 2001. Disponível em: <<http://www.lavoisier.fr/livre/notice.asp?ouvrage=1237206>>. Acesso em: 24 jan. 2013.

MOLINER, Manuel; MARTÍNEZ, Cristina; CORMA, Avelino. **Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 3560–3579, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201406344>>.

MOOSAVIFAR, Maryam. **An appropriate one-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalyzed by heteropoly acid supported on zeolite: An efficient and reusable catalyst for the Biginelli reaction.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 15, n. 5, p. 444–447, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2011.11.015>>.

MUKAI, S. R. *et al.* **Key factors for the encapsulation of Keggin-type heteropoly acids in the**

supercages of Y-type zeolite. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3, p. 799–804, 2001.

MUKAI, Shin R. *et al.* **Improvement of the preparation method of “ship-in-the-bottle” type 12-molybdophosphoric acid encaged Y-type zeolite catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 256, n. 1–2, p. 107–113, 2003.

MÜLLER, Júlia M. *et al.* **Solid-state dealumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 204, p. 50–57, mar. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181114006453>>.

NA, Kyungsu; SOMORJAI, Gabor A. **Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives.** *Catalysis Letters*, v. 145, n. 1, p. 193–213, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1411-5>>.

NARKHEDE, Nilesh; PATEL, Anjali. **Greener, solvent free three component Biginelli reaction over different recyclable solid acid catalysts.** *Journal of Porous Materials*, v. 21, n. 5, p. 579–588, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10934-014-9804-9>>.

OBERHAGEMANN, U.; JESCHKE, M.; PAPP, H. **Synthesis of highly ordered boron-containing B–MCM-41 and pure silica MCM-41.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, n. 1–3, p. 165–172, dez. 1999.

OKUHARA, Toshio; MIZUNO, Noritaka; MISONO, Makoto. **Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds.** *ADVANCES IN CATALYSIS*. [S.l.: s.n.], 1996. v. 41. p. 113–252.

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, 15 jan. 2010.

OTERA, J; NISHIKIDO, J. **Esterification. Methods, Reactions, and Applications.** 2nd Ed. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

OYINADE, Adewolu; KOVO, Abdulsalami Sanni; HILL, Patrick. **Synthesis, characterization and ion exchange isotherm of zeolite Y using Box–Behnken design.** *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 2, p. 750–755, mar. 2016.

PAMIN, K. *et al.* **Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study.** *Applied Catalysis A: General*, v. 194, p. 137–146, 2000.

QIU, Yunfeng *et al.* **Efficient, stable, and reusable Lewis acid-surfactant-combined catalyst: One-pot Biginelli and solvent-free esterification reactions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 392, p. 76–82, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.04.031>>.

RAFIEE, Ezzat; SHAHBAZI, Fomaida. **One-pot synthesis of dihydropyrimidones using silica-supported heteropoly acid as an efficient and reusable catalyst: Improved protocol conditions for the Biginelli reaction.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 250, n. 1–2, p. 57–61, 2006.

RAMOS, Luciana M. *et al.* **Mechanistic studies on Lewis acid catalyzed Biginelli reactions in ionic liquids: Evidence for the reactive intermediates and the role of the reagents.** *Journal of Organic Chemistry*, v. 77, n. 22, p. 10184–10193, 2012.

RAMOS, Luciana M. *et al.* **The Biginelli Reaction with an Imidazolium-Tagged Recyclable Iron Catalyst: Kinetics, Mechanism, and Antitumoral Activity.** *Chemistry - A European Journal*, v. 19, n. 13, p. 4156–4168, 25 mar. 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201204314>>.

RANI, V. Radha *et al.* **Zeolite-catalyzed cyclocondensation reaction for the selective synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones** ICT Communication No. 4737. *Green Chemistry*, v. 3, n. 6, p. 305–306, 2001.

RICHARDS, Ryan. **SURFACE AND NANOMOLECULAR CATALYSIS**. In: RICHARDS, RYAN (Org.). . Boca Raton London New York: Taylor & Francis Group, 2006. p. 128–130.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, Claude *et al.* **Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure**. *Inorganic Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 207–216, jan. 1983. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00144a006>>. Acesso em: 5 ago. 2014.

SAIKIA, Mrinal; BHUYAN, Diganta; SAIKIA, Lakshi. **Keggin type phosphotungstic acid encapsulated chromium (III) terephthalate metal organic framework as active catalyst for Biginelli condensation**. *Applied Catalysis A: General*, p. 31–33, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.021>>.

Secondary Building Units. Disponível em: <<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/SBUList.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2015.

SHENG, Xiaoli *et al.* **Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 mesoporous silica with heteropolyacid incorporated into their framework**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 187, p. 7–13, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.12.007>>.

SILAGHI, Marius-Christian; CHIZALLET, Céline; RAYBAUD, Pascal. **Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 191, p. 82–96, jun. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114001115>>. Acesso em: 5 jan. 2015.

SULIKOWSKI, B. *et al.* **Novel “ship-in-the-bottle” type catalyst: evidence for encapsulation of 12-tungstophosphoric acid in the supercage of synthetic faujasite**. *Catalysis Letters*, v. 39, n. 1–2, p. 27–31, 1996.

TAYLOR, D.B; MCMONAGLE, J.B; MOFFAT, J.B. **Cation effects on the surface and bulk structure of the salts of 12-tungstosilicic acid**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 108, n. 1, p. 278–284, nov. 1985. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979785902620>>.

TSONCHEVA, Tanya *et al.* **Physicochemical and catalytic properties of grafted vanadium species on different mesoporous silicas**. *Journal of colloid and interface science*, v. 321, n. 2, p. 342–9, 15 maio 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18346753>>. Acesso em: 23 nov. 2012.

YAN, Zhimin *et al.* **On the acid-dealumination of USY zeolite: A solid state NMR investigation**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 194, n. 1–2, p. 153–167, 2003.

ZENDEHDEL, Mojgan; MOBINIKHALEDI, A.; ASGARI, A. **Zeolite an efficient catalyst for the Biginelli condensation reaction**. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v. 60, n. 3–4, p. 353–357, 2008.

ZHANG, Fumin *et al.* **Catalytic performances of heteropoly compounds supported on dealuminated ultra-stable Y zeolite for liquid-phase esterification**. *Science in China Series B*, v. 49, n. 2, p. 140–147, 25 mar. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11426-006-0140-z>>. Acesso em: 11 set. 2014.

ZHANG, Yonghong *et al.* **An Efficient Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones and Thiones Catalyzed by a Novel Brønsted Acidic Ionic Liquid under Solvent-Free Conditions**. *Molecules*, v. 20, n. 3, p. 3811–3820, 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1420-3049/20/3/3811/>>.

ANEXO I

Parâmetros texturais

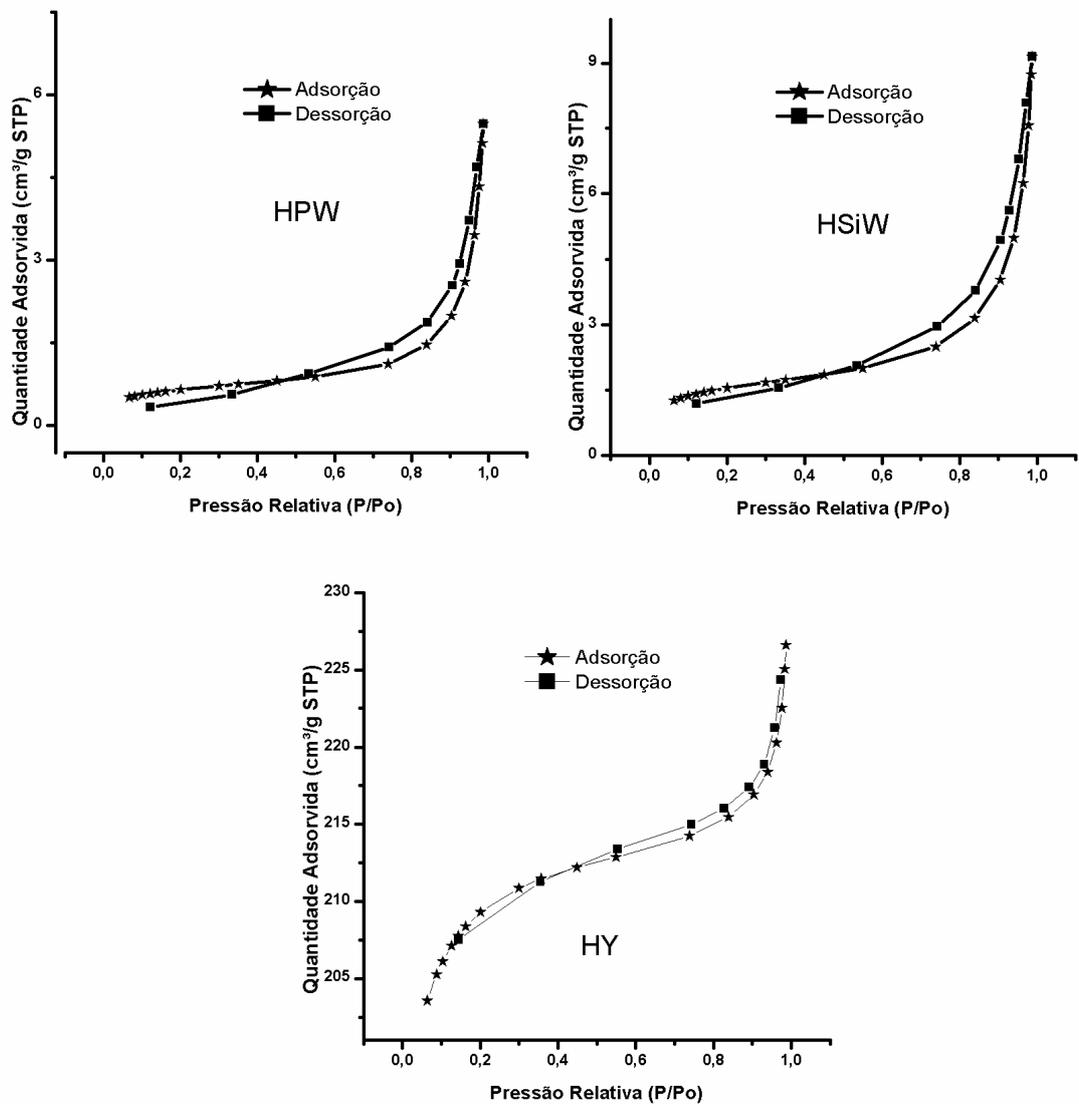


Figura 24. Isotherma dos materiais de partida: HPW, HSiW e HY.

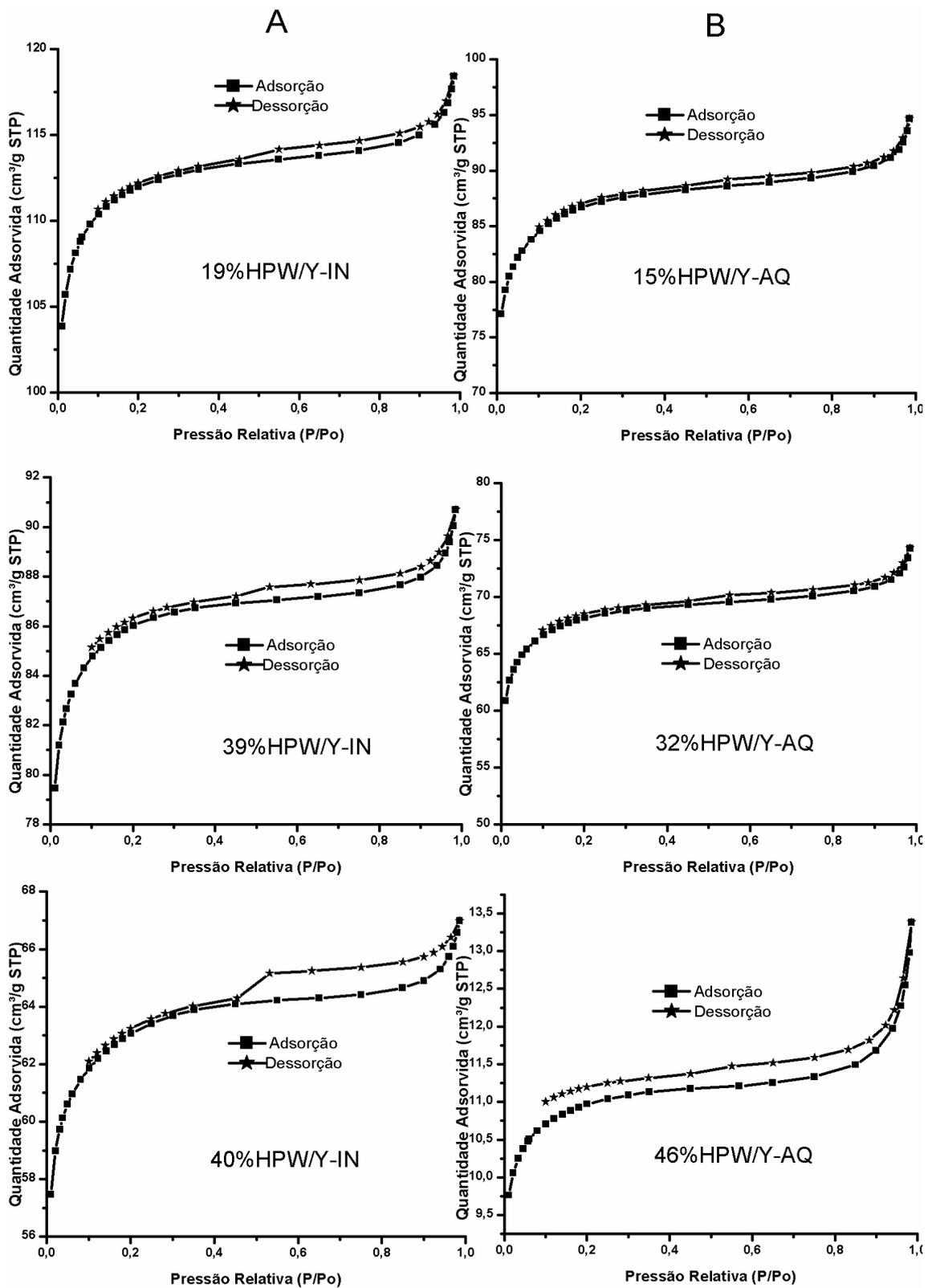


Figura 25. Isotherma das amostras suportadas de HPW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).

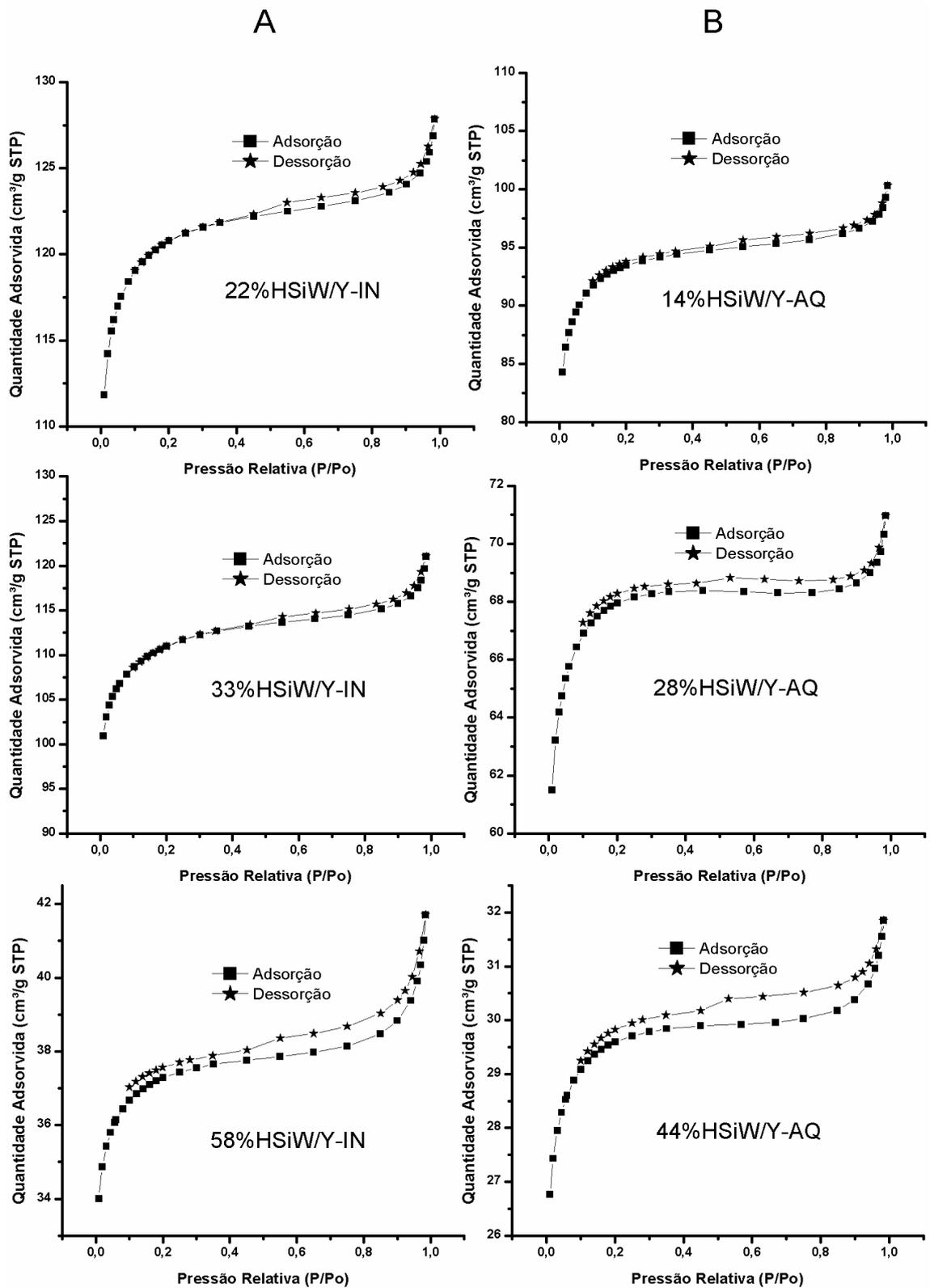


Figura 26. Isotherma das amostras suportadas de HSiW preparadas por A) impregnação incipiente (IN) e B) aquosa (AQ).

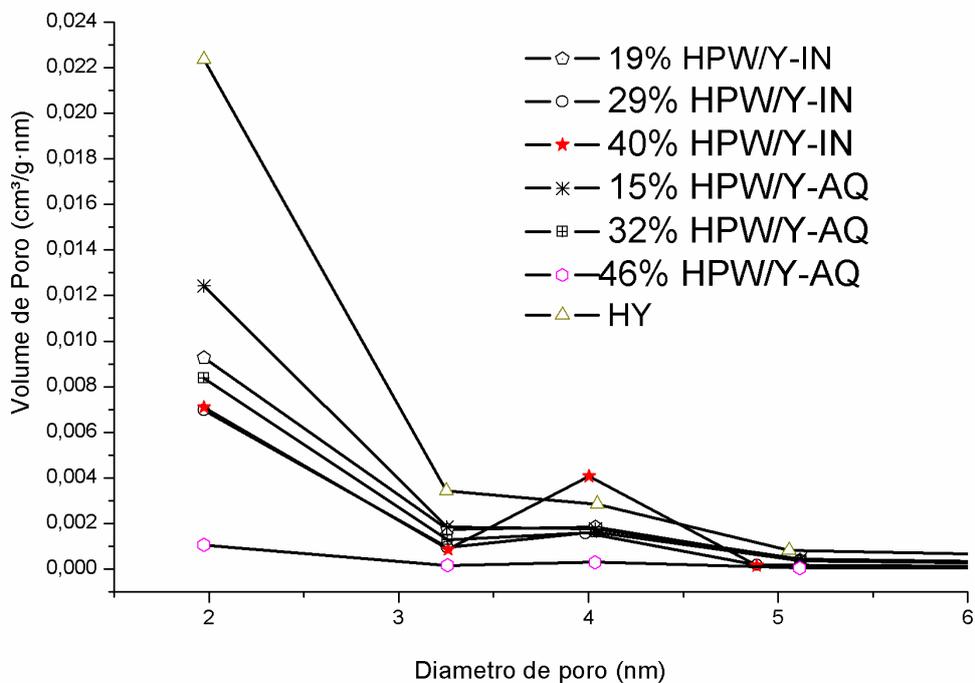


Figura 27. Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HPW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ)

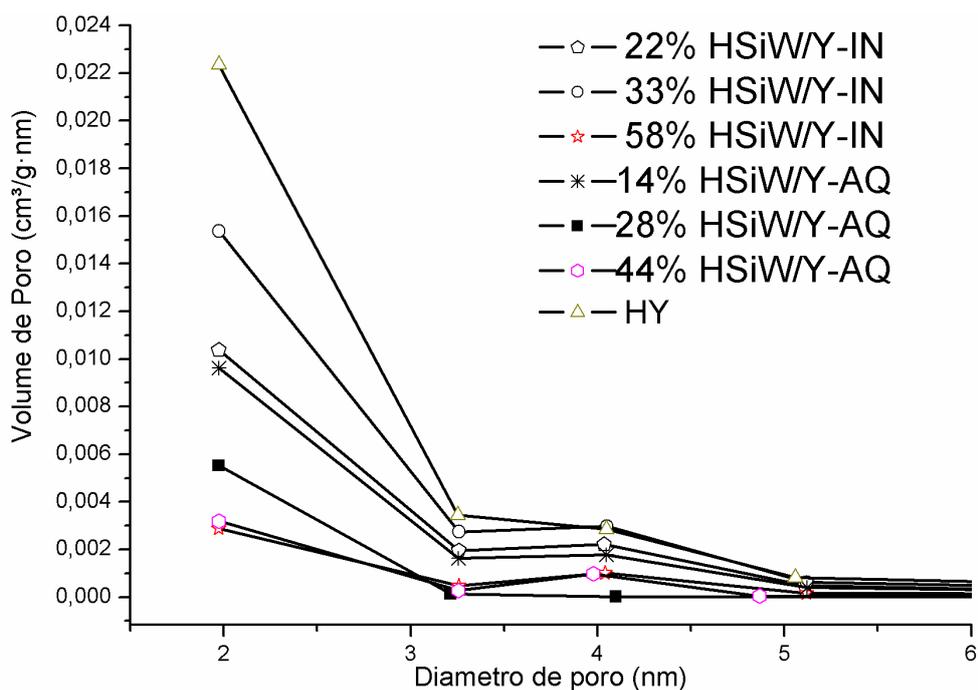


Figura 28. Distribuição de volume de poro (dV/dD) da zeólita Y calcinada e materiais suportados com HSiW por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

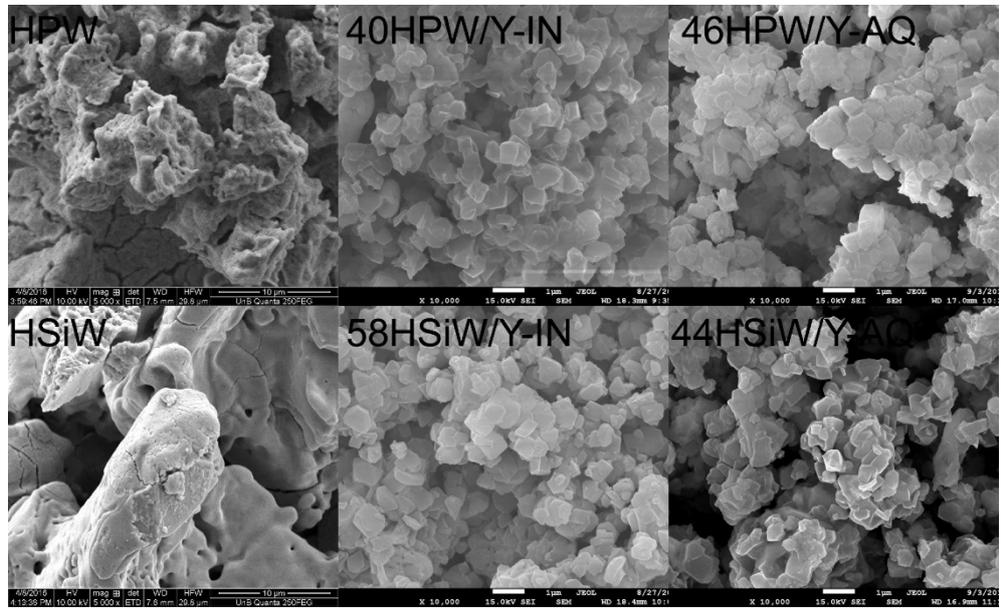


Figura 29. Imagens de MEV do HPA (HPW and HSiW) em comparação com os materiais suportados X%HPA/Y por impregnação incipiente (IN) e aquosa (AQ).

ANEXO II

Espectro de ^1H RMN

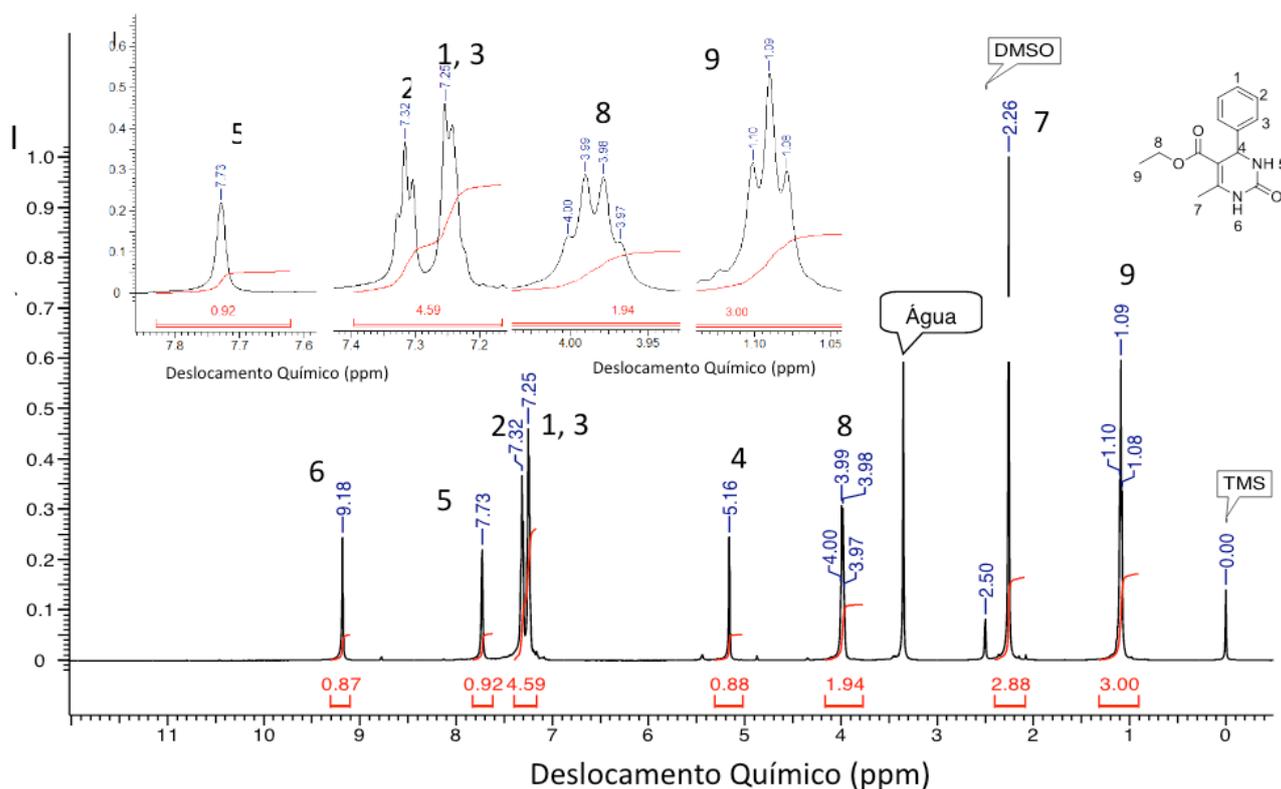


Figura 30. Espectro de ^1H RMN do composto 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona.

ANEXO III

Artigos Publicados

1° Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.010>

2° Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.005>

3° Tuning the Biginelli reaction mechanism by the ionic liquid effect: the combined role of supported heteropolyacid derivatives and acidic strength. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/ra/c9ra03336j>

Elon Ferreira de Freitas - Possui graduação em Bacharelado em Química pela Universidade de Brasília (2011), graduação em Licenciatura em Química pela Universidade de Brasília (2011), mestrado em Química pela Universidade de Brasília (2013) e doutorado em Química pela Universidade de Brasília (2017). Trabalhou no Mestrado com MCM-41 como suporte de heteropoliácidos e com aplicação dos catalisadores em reação de esterificação. No doutorado trabalhou com heteropoliácidos suportados em zeólita Y e com aplicação dos catalisadores em reação de esterificação e em reações multicomponentes de Biginelli. Atualmente é professor na Secretaria de Educação do Distrito Federal.

<http://lattes.cnpq.br/8516075356145257>

<https://orcid.org/0000-0003-4622-2445>

E-mail para contato: elonfdf@gmail.com

 **Atena**
Editora

2 0 2 0