

SÍNTESE DE CATALISADORES DE H₃PW₁₂O₄₀ EM ZEÓLITAS DO TIPO Y.Mateus F. Paiva^{1*}, José A. Dias², Sílvia C. L. Dias³

1. Estudante de IC no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da UnB
2. Pesquisador e coordenador do Laboratório de Catálise – IQ – UnB / Orientador
3. Pesquisadora e coordenadora do Laboratório de Catálise – IQ – UnB

Resumo:

O desenvolvimento de materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas tem sido cada vez mais impulsionado, para que processos químicos clássicos sejam aperfeiçoados. Dentro desta perspectiva, o uso de heteropoliácidos e zeólitas tem ganhado destaque uma vez que sua combinação resulta em compostos de elevada área específica e acidez. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do ácido fosfotungstíco (H₃PW₁₂O₄₀, HPW) suportado na zeólita Y. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia de impregnação pode interferir profundamente nas propriedades dos materiais finais. Quando utilizado, o método incipiente mostrou-se menos agressivo ao suporte, apresentando melhores valores de conversão nas reações de esterificação (62% e 96% para o acetato e oletato de butila respectivamente, utilizando o catalisador de 12% HPW/Y-IN), sem lixiviação do heteropoliácido e com reutilização em pelo menos 2 ciclos reacionais.

Palavras-chave: Ácido 12-tungstofosfórico; Zeólita Y; Esterificação.

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UnB.

Introdução:

Representante de um dos pilares da química verde, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos tem sido impulsionado por distintas rotas de síntese, principalmente no que diz respeito ao planejamento de novos materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas.¹⁻² À vista disso, zeólitas e heteropoliácidos têm atraído a atenção de pesquisadores, já que quando combinados podem, através de suas propriedades ácidas, possibilitar a obtenção de produtos com altas taxas de seletividade e com a minimização de custos.³

Heteropoliácidos (HPAs) são sólidos ácidos iônicos de fácil manuseio e menos corrosivos do que similares ácidos líquidos. O ácido 12-tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀, HPW) é

o HPA com estrutura de Keggin mais conhecido.⁴ Embora ele apresente extraordinária acidez de Brønsted, ele possui baixa área superficial (<10 m² g⁻¹) e alta solubilidade em solventes polares.^{2,4-6} A fim de contornar esses inconvenientes para catálise heterogênea, é comum suportá-lo em aluminossilicatos cristalinos de elevada área específica, tais como zeólitas do tipo faujasita (X, Y),^{2,5,7} os quais são promissores para utilização em diferentes reações, tais como a de esterificação.⁸

As zeólitas além de apresentarem alta área superficial, também possuem seletividade de forma e alta estabilidade térmica, propriedades estas que as tornam eficientes no suporte de metais, óxidos e de heteropoliácidos.^{9,10} A zeólita Y é um dos materiais zeolíticos mais estudados e comercialmente disponível, com área específica de aproximadamente 950 m² g⁻¹ e razão molar Si/Al = 2,5.⁷

O objetivo do trabalho foi preparar, caracterizar estrutural e morfologicamente e avaliar a atividade catalítica do H₃PW₁₂O₄₀ suportado em diversas proporções na zeólita Y.

Metodologia:

A zeólita Y amoniacal (CBV 300, Zeolyst) foi previamente calcinada a 550 °C/8 h para obtenção de sua forma protônica (HY). O ácido 12-tungstofosfórico (>99,9%, Aldrich) foi inserido neste suporte por impregnação incipiente (0,32 mL da solução de HCl 0,1 M e secagem controlada a 80 °C/4 h no rotaevaporador a vácuo) e impregnação aquosa (volume da solução de 10 mL por grama de zeólita, evaporação sob agitação a 150°C). Esses materiais foram tratados em mufla a 300 °C/4 h e nomeados de x%HPW/Y-IN e x%HPW/Y-AQ, sendo a quantidade real de HPW determinada por análise elementar via FRX/EDX (Shimadzu, EDX-720). Para se observar a incorporação do heteropoliácido no suporte foram obtidos espectros de FT-IR (Varian 640) e MAS-RMN de ³¹P (Bruker 600 MHz, Avance). Propriedades estruturais, morfológicas e texturais foram obtidas através das análises:

(i) Difração de raios X (Bruker, D8 Focus, radiação Cu-K α de 1,5418 Å), com ângulo de varredura 2 θ variando de 1,5 a 50° (1° min⁻¹) utilizando porta amostras de alumínio (sinal intenso

e constante em $2\theta = 44,7^\circ$ que foi adotado como sinal de intensidade padrão);

(ii) Microscopia eletrônica de varredura com aproximação de até 8 mil vezes, distância de trabalho de 17 mm e tensão de 15,0 kV (MEV, JEOL, JSM 7001F);

(iii) MAS-RMN de ^{27}Al (Bruker 600 MHz, Avance) para o estudo dos ambientes presentes na zeólita;

(iv) Fissorção de N_2 gasoso à -196°C (Micromeritics, ASAP 2020C) para obtenção da área específica, diâmetro e volume de poros, sendo que as amostras foram submetidas a um pré-tratamento prévio (20 μmHg) à temperatura de $200^\circ\text{C}/12\text{ h}$.

Para o cálculo do número de sítios ácidos foram realizados experimentos de adsorção gasosa de piridina e posteriormente análise termogravimétrica (TG), utilizada para detectar por uma dessorção térmica programada (TPD) de piridina (TA Instruments, SDT 2960).

Para verificar a força da interação entre o HPW e a zeólita foi realizado teste de lixiviação, de modo a obter informações sobre a estabilidade do catalisador na presença de solventes polares. Quantidade conhecida de catalisador foi adicionada em um balão contendo butanol e alíquotas da solução foram analisadas por 90 minutos (espectrofotômetro Beckman DU 650) para detectar a quantidade de HPW solubilizado ($\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$).

O experimento de esterificação foi realizado em microreatores de 5 mL utilizando-se 10% (m/m) de catalisador em relação ao ácido testado. Os catalisadores foram tratados termicamente a 300°C , e em uma câmara de atmosfera de N_2 os reagentes (n-butanol e ácido oleico ou acético) foram adicionados no reator na proporção molar ácido:n-butanol 1:2. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 100°C por 1 h. Para separação do líquido e do catalisador foi utilizado uma centrifuga. Valores de conversão foram obtidos por análise de RMN de ^1H (Bruker 600 MHz) e CG-FID (GC-17A, Shimadzu).

Resultados e Discussão:

A análise elementar via FRX/EDX apontou que foram preparados materiais incipientes nos teores de 3, 6, 9 e 12% de ácido fosfotungstico suportado e aquosos com 5, 7, 9 e 11%. Os espectros de FT-IR das amostras preparadas (Figura 1A), evidenciaram a existência discreta da banda $\text{W-O}_b\text{-W}$ em 899 cm^{-1} , sugerindo a presença do ânion de Keggin⁸ suportado na zeólita. As demais bandas do HPW não foram

completamente evidenciadas nos espectros, já que elas se sobrepõem as bandas relacionadas à estrutura da zeólita Y, localizadas em 1030 cm^{-1} e em 1147 cm^{-1} .⁸ Essas mesmas bandas apresentaram uma aparente diminuição de intensidade com aumento da quantidade de HPW suportado, sugerindo que pode ter havido perda de cristalinidade nos materiais. Além disso, observou-se um deslocamento das bandas do HPW para números de onda ligeiramente mais altos, indicando algum grau de interação do HPW com a zeólita Y. As amostras preparadas por impregnação aquosa apresentaram bandas com intensidades aparentemente menores, sendo este, portanto um método mais agressivo ao suporte.

Os DRX (Figura 1B) revelaram um decréscimo progressivo na intensidade dos picos da zeólita Y com o aumento de HPW suportado. Não foram observadas reflexões características deste HPA com exceção de um largo pico em $2\theta = 8^\circ$, atribuído ao fato de que os compósitos preparados se formaram pela deposição de nanoclusters de pequenas unidades de Keggin, de aproximadamente 5 nm segundo estimativa obtida pela equação de Scherrer, na superfície da zeólita.

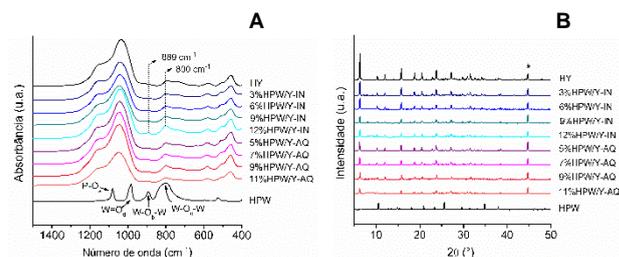


Figura 1. Espectros de FT-IR (A) e padrões de DRX (B) da zeólita Y calcinada, materiais suportados e HPW comercial.

O DRX permitiu ainda juntamente com os dados obtidos na fissorção de N_2 calcular a cristalinidade relativa das amostras, sendo observada uma redução não linear, com valores geralmente mais baixos para a impregnação aquosa (Tabela 1).

Tabela 1. Cristalinidades calculadas usando DRX (C_{XRD}) e fissorção de nitrogênio (C_{ADS}) para os catalisadores suportados preparados.

Catalisador	C_{XRD} (%)	C_{ADS} (%)
3%HPW/Y-IN	69	81
6%HPW/Y-IN	56	69
9%HPW/Y-IN	29	47
12%HPW/Y-IN	64	55
5%HPW/Y-AQ	41	72
7%HPW/Y-AQ	48	61
9%HPW/Y-AQ	37	56
11%HPW/Y-AQ	37	48

O tratamento hidrotérmico e a exposição a soluções ácidas podem ter causado na zeólita modificações estruturais que se refletiram diretamente na diminuição inicialmente observada das intensidades dos picos de difração, bem como da cristalinidade. Diminuições como estas indicam que algumas das ligações originais da estrutura da zeólita Y foram alteradas, provocando assim trocas posicionais de átomos de Al na rede. Os átomos de alumínio tetraédricos ($Al_T \approx 60$ ppm) encontram-se ligados em pontes Al-O-Si e pertencem à rede cristalina. A impregnação do HPW ocasiona o rompimento dessas ligações, resultando na formação de diferentes espécies de Al octaédrico ($Al_O \approx 0$ ppm) fora da rede. Resultados de MAS-RMN de ^{27}Al indicaram a existência desses dois tipos de ambientes químicos (Figura 2A). O aumento da quantidade de HPW impregnado ocasionou um decréscimo aparente nos sinais de ambos os ambientes, sendo que o referente ao Al_T diminuiu proporcionalmente mais rápido que o do Al_O . Essa relação pode ser melhor visualizada fazendo-se a integração dos sinais e calculando-se a relação entre suas áreas, análise cujos resultados indicaram que valor mais baixo de Al_T foi de 58% no catalisador contendo 11% HPW suportado pelo método aquoso.

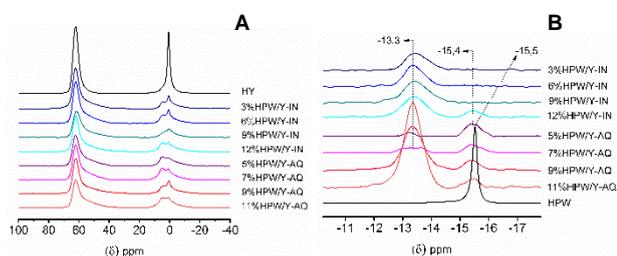


Figura 2. Espectros MAS-RMN de ^{27}Al (A) da zeólita Y calcinada e materiais suportados e ^{31}P (B) dos materiais suportados e HPW comercial.

Resultados de MAS-RMN de ^{31}P (Figura 2B) indicaram uma forte interação do ânion de Keggin com a zeólita, devido o deslocamento do sinal padrão do HPW para valores mais positivos⁶ (de -15,5 para aproximadamente -13,3 ppm). Este padrão de comportamento tem sido amplamente discutido na literatura uma vez que em geral, há um aumento da força de interação de heteropoliácidos em suportes contendo alumínio.¹⁶ O teste de lixiviação não indicou perdas de HPW confirmando que além de um forte interação com o suporte, existe boa estabilidade mecânica nos sistemas preparados. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV (Figura 3) indicaram que os materiais suportados apresentaram aspectos semelhantes à HY, assinalando que, apesar do decréscimo de cristalinidade e alteração dos ambientes de alumínio, não ocorreu uma perda

significativa da morfologia dos conjuntos hexagonais de cristais existentes na estrutura zeolítica mesmo quando a concentração de HPW suportado foi superior a 9%. A manutenção deste perfil indica ainda que houve boa dispersão do HPW na superfície da HY.

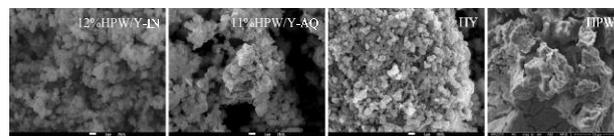


Figura 3. Imagens de MEV com aproximação de 5K vezes das amostras suportadas com maiores teores, HY e HPW puro.

As propriedades texturais dos materiais preparados são apresentadas na figura 4 e indicam que a metodologia de impregnação incipiente produziu materiais com áreas superficiais específicas maiores que a impregnação aquosa. No geral, a impregnação do HPW causou uma diminuição na área superficial total para todos os materiais suportados. Ao que se refere a distribuição de área específica, observou-se para a grande maioria das amostras houve um aumento na área mesoporosa e uma diminuição na área microporosa, em relação a zeólita pura.

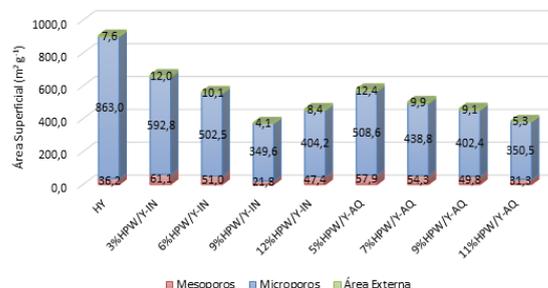


Figura 4. Distribuições de área superficial específica dos catalisadores de HPW suportado em zeólita Y.

Ao adsorver piridina nos catalisadores observou-se que em relação ao número total de sítios ácidos, as amostras impregnadas apresentaram menor quantidade destes frente à zeólita Y (Tabela 2). A explicação para esse fato pode ser encontrada ao observar e relacionar a variação da área específica dos materiais. Com o decréscimo da área específica a acessibilidade da Piridina (Py) aos sítios ácidos pode estar sendo dificultada e até bloqueada parcialmente. O espectro de FT-IR após adsorção de piridina (Figura 5A) indicou a natureza dos sítios ácidos pela presença de três bandas no espectro: uma em 1442 cm^{-1} relacionada a sítios de Lewis, outra em 1542 cm^{-1} relativa aos sítios de Bronsted e por fim a banda em 1490

cm⁻¹ correspondente a uma combinação entre estes dois tipos. Os sítios de Lewis são atribuídos a espécies de alumínio fora de rede nos materiais. A impregnação do HPW provoca o desaparecimento da banda correspondente a este tipo de sítio devido à interação que ocorre com o ânion de Keggin. Esta interação gera sítios de Bronsted mais fortes. É interessante notar que estes sítios surgem de uma nova distribuição da acidez nos catalisadores suportados (Figura 5B), onde a maioria deles surgem entre 500 e 700 °C (médio a forte).

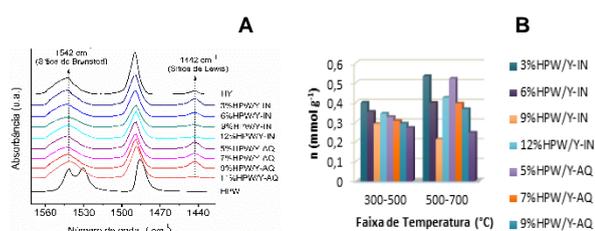


Figura 5. FT-IR após adsorção gasosa de piridina (A) para a zeólita Y, materiais suportados e HPW puro e distribuição de sítios ácidos (B) determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a 700 °C.

Valores de conversão (Tabela 2) indicaram distintas atividades para os materiais preparados. De maneira geral, as amostras preparadas por impregnação incipiente apresentaram o melhor resultado de conversão. Provavelmente isso ocorreu devido aos aspectos texturais, os quais sofreram menores variações além de terem maiores quantidades de sítios ácidos. Dentre os materiais preparados, o mais promissor foi o de 12% HPW/Y-IN, que pode ser utilizado em mais de dois ciclos, com conversões de 62% e 96% para o acetato e oletato de butila.

Tabela 2. Número total de sítios ácidos e valores de conversão obtidos na esterificação do ácido acético e oleico com n-butanol.

Amostra	N _{Py} ^a (mmol g ⁻¹)	C(%) ^b Ac.But.	C(%) ^c Ol. But
3%HPW-Y-IN	0,90	30%	34%
6%HPW-Y-IN	0,73	41%	63%
9%HPW-Y-IN	0,49	35%	48%
12%HPW-Y-IN	0,75	62%	96%
5%HPW-Y-AQ	0,82	36%	31%
7%HPW-Y-AQ	0,68	40%	36%
9%HPW-Y-AQ	0,64	34%	41%
11%HPW-Y-AQ	0,50	45%	82%

^a Parâmetros de referência na acidez: HY-Pura = 1,03 mmol/g; HPW Puro = 0,90 mmol/g. ^bValores obtidos por CG; Brancos da reação – Zeólita Y: 22% (heterogênea); HPW: 78% (homo-

gênea); Apenas reagentes: 18%; ^cValores obtidos por ¹H RMN; Brancos da reação – Zeólita Y: 20% (heterogênea); HPA: 74% (homogênea); Apenas reagentes: 16%.

Conclusões:

A metodologia para impregnação do ácido fosfotungstico em zeólita Y pode interferir nas propriedades finais dos materiais. Análises das amostras preparadas por impregnação aquosa sugerem que tal método é mais agressivo ao suporte quando comparado ao incipiente, o qual apresentou melhores valores de conversão para as reações de esterificação. A perda de cristalinidade apresentada para ambas as impregnações é devido a retirada de alumínio de rede da zeólita pelo HPW, que ao fazê-la gera ambientes ideais para sua deposição. Dentre os materiais preparados, o mais promissor foi o de 12% HPW/Y-IN, que pode ser reutilizado, com conversões de 62% e 96% para o acetato e oletato de butila, respectivamente.

Referências bibliográficas

- Schmal, M. *Catálise heterogênea*; Synergia: Rio de Janeiro, 2011.
- Wypych, F. *Química Nova*. São Paulo **2012**, 7, 1343.
- Yadav, G. D.; More, S. R.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 254.
- Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
- Kumar, G. S.; Vishnuvarthan, M.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 260, 49.
- Pamin, K.; Kubacka, a.; Olejniczak, Z.; Haber, J.; Sulikowski, B.; *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, 137, 194.
- Jiyang, L., Avelino, C., Jihong, Y.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7112.
- Freitas, E. F. et al.; *Catal. Today.* **2016**. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.08.010.
- Baroi, C.; Dalai, A. K.; *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 485, 99.
- Xing, C.; Yang, G.; Wu, M.; Yang, R.; Tan, L.; Zhu, P.; Wei, Q.; Li, J.; Mao, J.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.; *Fuel.* **2015**, 148, 48.