

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DANIEL MOREIRA ARAÚJO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO COM 2-BUTOXIETANOL USANDO O CATALISADOR ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO (HPW) INCLUSO NA MATRIZ SiO₂

JEQUIÉ – BA

FEVEREIRO / 2015

DANIEL MOREIRA ARAÚJO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO COM 2-BUTOXIETANOL USANDO O CATALISADOR ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO (HPW) INCLUSO NA MATRIZ SiO₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química - Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso

JEQUIÉ – BA FEVEREIRO / 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

	Araújo, Daniel Moreira.
A688	Estudo do comportamento catalítico da reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol usando o catalisador ácido dodecafosfotúngstico (HPW) incluso na matriz SiO2/Bruno Daniel Moreira Araújo Jequié, UESB, 2015. 88 f: il.; 30cm. (Anexos)
	Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Prof ^o . Dr ^o . Luiz Augusto Martins Cardoso.
	 HPW incluso – Desempenho catalítico 2. Química verde I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título. CDD – 543

AGRADECIMENTOS

Este é mais um Trabalho feito de colaborações. Primeiramente agradeço ao meu Pai onipotente e glorioso DEUS e a Jesus Cristo por ter intercedido por mim, pelos ensinamentos eternos sobre a vida, sem eles as pedras no meu caminho seriam como imensas serras.

Agradeço também a minha Família, meus pais Marison e Luciene, minha Irmã Débora, minhas queridas avó e dinda, Maria José e Eveline respectivamente, pelo apoio e afeto para enfrentar a vida longe da cidade natal, agradeço também ao não tão menos importante financiamento dado para minha maior atenção aos estudos. Minha namorada Giuliany vulgo "Giuba" ou "Querida", agradeço também pela sua paciência com minhas inúmeras horas de dedicação exclusiva ao laboratório e escrita do trabalho.

Ao meu orientador Luiz Augusto vulgo "Papa", o mais reconhecido agradecimento, pela incrível dedicação a este trabalho e pelos seus ensinamentos científicos e de vida onde espero que fiquem perpétuos em minha mente e onde eu me sentia realmente como um filho quando ele fazia suas orientações, agradeço ainda novamente a DEUS por "Papa" ser uma pessoa que se importa com o que realmente é importante para um aluno ser um químico de verdade, e por mostrar como ser um excelente Orientador e perspicaz Pesquisador tudo isso em alto nível.

Aos professores da UESB, que me ajudaram a conhecer o ainda pouco que sei de química. Ao Prof. Djalma UESB, Prof. Walter IFBA, Prof^a. Heloysa UFBA em especial pela colaboração em etapas do trabalho.

Agradeço também aos meus colegas do laboratório de Catálise:

Felipe Augusto"Calouro", Alex Lomanto "Lomant", Ravir, Galber, pelas contribuições e pela amizade.

E também aos meus amigos: Caio, Klebson "Boi", Welton, Francis, Jeferson e tantos outros, pelos momentos de contribuição para o trabalho e distração, onde recarregava minhas energias.

E finalmente a capoeira. Principalmente ao grupo Águias Acrobatas Capoeira Jequié-BA, Desde os meninos e meninas mais novos ao Professor Danilo. O lugar onde tenho certeza que fiz amizades eternas, onde meu maior aprendizado e agradecimento a essa arte foi a de me mostrar à força que há na palavra dedicação, e o quanto essa palavra pode transformar em bons resultados.

"Ser Mestre... no que importa, no seu juízo final, não é a idéia que fazem dele os homens do tempo; o que verdadeiramente há de pesar na balança é a pedra que lançou para os alicerces do futuro." **Agostinho da Silva**.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. adsorção em superfícies sólidas [9]	.16
Figura 2. Curvas de energia potencial para adsorção física e química [7]	.17
Figura 3. Gráfico de Arrhenius para uma reação catalítica [7]	.19
Figura 4. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood: A= Reagente A; A*= Reagente A	
ativado na superfície; B= Reagente B; B*= Reagente B ativado na superfície; C=	
Produto [10]	.20
Figura 5. Mecanismo Eley-Rideal: A= Reagente A; A*= Reagente A ativado na	
superfície; B= Reagente B e C= Produto [10]	.21
Figura 6. Mecanismo da reação catalítica em um catalisador poroso [7]	.22
Figura 7. Variação da concentração de A à superfície e no interior do grão de	
catalisador [7]	.23
Figura 8. C _A = concentração de A no seio da mistura reacional, C _{As} = concentraçã	0
de A na superfície do catalisador [7]	.24
Figura 9. Regime difusional Molecular [7]	.24
Figura 10. Regime difusional de Knudsen [7]	.25
Figura 11. Regime difusional configuracional	.25
Figura 12. Difusividade em função do diâmetro dos poros para os três regimes	
difusionais [7]	.25
Figura 13. Estrutura do ânion Keggin para o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) [22]	.28
Figura 14. Representação secundária da estrutura do ânion Keggin [19]	.29
Figura 15. Representação da estrutura terciária dos Heteropoliácidos [21]	.29
Figura 16. Ilustração do corte hemisférico de um grão de CATINC.	.31
Figura 17. Acido acético e Figura 18. 2-butoxietanol	.32
Figura 19. Acetato de 2-butoxietil (IUPAC)	.33
Figura 20. Sistema reacional usado nas reações de esterificação [34]	.39
Figura 21. Síntese do HPW incluso em sílica, processo sol-gel	.40
Figura 22. Catalisador HPW incluso em sílica	.41
Figura 23. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K na amostra HPV	V
	.45
Figura 24. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K na amostra do	
HPW incluso em silica	.46
Figura 25. Distribuição de poros dos catalisadores. CATINC e HPW massico	.47
Figura 26. Curva de titulação Potenciometrica do CATINC	.47
Figura 27. Espectro UV-VIS do HPW (5,64x10° g.mL ⁻) em etanol.	.48
Figura 28. Espectros no infravermelho dos materiais. (a) silica, (b) HPW incluso e	m
	.49
Figura 29. Difratogramas dos materiais: (a) HPVV massico, (b) HPVV incluso em	- ^
	.50
Figura 30. IG e DIG do HPW massico.	.52
Figura 31. I GA e D I G do HPW incluso na silica.	.52

Figura 32. Conversão em produto vs. Tempo da reação sem catalisador. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0,05246 mol, 2-butoxietanol = 0,05246 mol); Velocidade de agitação = 600 rpm......54 Figura 33. In k versus 1/T para determinação da energia de ativação da reação sem catalisador. As Temperaturas foram: 90°C, 95°C, 100°C, 105°C e 110°C.....56 Figura 34. Conversão em produto em função da massa do catalisador HPW incluso e reação não catalisada (NCAT). Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0,05246 mol, 2-butoxietanol = 0,05246 mol) Temperatura = 95°C; Velocidade de agitação = 600 rpm57 Figura 35. Frequência de turnover (TOF) em relação à massa de catalisador Figura 36. Velocidade inicial em função da massa do catalisador Incluso, para verificação do controle difusional externo. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1; massa de catalisador = 0,25 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g; Diâmetro da partícula de catalisador = 0,2 mm; Temperatura = 95°C; Velocidade de agitação = Figura 37. Conversão em quantidade de matéria (mol) do produto versus o inverso do diâmetro do grão de catalisador. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0.05246 mol. 2-butoxietanol = 0.05246 mol) Temperatura = 95° C: Velocidade de agitação = 600 rpm60 Figura 38. In k versus 1/T para determinação da energia de ativação com as seguintes temperaturas = 80, 90, 95, 100, 105 e 110° C61 Figura 39. lnk = f(1/T) Com e sem catalisador. Temperaturas de 90°C 95°C 100°C 105°C e 110°C.....62 Figura 40. Provável formação de coque no catalisador HPW incluso em sílica66 Figura 41. Proporções molares em relação à conversão em produto. Condições: reação sem variar o caudal (volume total da reação = 10 mL) Temperatura = 95°C; massa CATINC = 0,5 g; Velocidade de agitação = 600 rpm......67 Figura 42. Quantidade de matéria de produto formado em função do tempo. Condições: reação sem variar o caudal (volume total da reação = 10 mL) Temperatura = 95°C; massa CATINC = 0,5 g; Velocidade de agitação = 600 rpm...68 Figura 43. Perfil da velocidade inicial em função da variação molar dos reagentes. Razões molares: 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0.....68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å			
A	Angstrom		
Ac	Acido acético		
BUT	1-Butanol		
BUTOL	2-Butoxietanol		
CATINC	Catalisador HPW incluso na sílica		
C _A	Concentração dos reagentes no bulk ou seio da mistura		
	reacional		
C _{As}	Concentração dos reagentes na superfície do catalisador		
CG-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama		
CG-MS	Cromatografia a Gasosa acoplada ao espectrômetro de massa		
DRX	Difração de raios X		
EA	Eficiência atômica		
Ea	Energia de Ativação		
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier -		
	(Fourier Transform Infraed Spectroscopy)		
HPAs	Heteropoliácidos		
HPC's	Heteropolicompostos		
HPW	Ácido dodecatungstofosfórico		
IFBA	Instituto Federal da Bahia		
LQA II	Laboratório de Química Analítica II		
Μ	Metal		
pm	Picômetro		
TON	Número de turnover (Turnover number)		
TOF	Frequência de turnover (Turnover frequency)		
TEOS	Tetraetilortossilicato		
UFBA	Universidade Federal da Bahia		
UV-VIS	Ultravioleta – visível		
W	Tungstênio		
Х	Heteroátomo		

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO COM 2-BUTOXIETANOL USANDO O CATALISADOR ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO (HPW) INCLUSO NA MATRIZ SIO₂

Autor: Daniel Moreira Araújo

Orientador: Luiz Augusto Martins Cardoso

RESUMO: O desempenho catalítico do ácido dodecafosfotúngstico (HPW) incluso na sílica foi estudado na síntese do acetato de 2-butoxietil a partir de ácido acético e 2-butoxietanol como reagentes. O produto acetato de 2-butoxietil é um composto químico muito consumido na indústria química numa variedade de aplicações, razão da importância de se estudar sua produção. O catalisador foi preparado pelo processo sol-gel através da hidrólise ácida do tetraetilortossilicato a partir da própria acidez do HPW para promover a hidrólise. O catalisador apresentou microporosidade que nos forçou avaliar as dimensões das moléculas de reagentes para verificar a compatibilidade do sistema catalítico com a reação proposta. Os tamanhos das moléculas foram avaliados com o uso da plataforma ChemBioOffice 3D Ultra seguido por estudo de efeitos de difusionais. A atividade do sistema catalítico foi medida pela frequência de Turnover (TOF) de aproximadamente 240 h⁻ ¹. A massa de catalisador foi cerca de 5% da massa total de reagentes com uma razão molar 1:1 de ácido acético para 2-butoxietanol. O tamanho da partícula de catalisador e a temperatura foram otimizadas para a reação sendo 0,2 mm e 95°C respectivamente. A reação foi conduzida sem solvente. As condições do estudo da reação não permitiu a decisão entre os mecanismos Eley-Rideal ou de Langmuir-Hinshelwood. O catalisador mostrou ser ativo, estável e não poluente, contribuindo para a Química Verde constituindo uma via vantajosa para a síntese do éster.

Palavras-chave: HPW incluso, difusão, química verde.

STUDY OF CATALYTIC BEHAVIOR ACETIC ACID ESTERIFICATION REACTION WITH 2-BUTOXYETHANOL USING THE CATALYST ACID DODECAFOSFOTÚNGSTICO (HPW) IN MATRIX SIO₂ INCLUDED

Author: Daniel Moreira Araújo

Advisor: Luiz Augusto Martins Cardoso

ABSTRACT: The catalytic performance of phosphotungstic (HPW) acid included in sílica was studied in the synthesis of 2-buthoxyethyl acetate starting from acetic acid and 2-buthoxyethanol as reagents. The product 2-buthoxyethyl acetate is a very important chemical compound, consumed in chemical industry in a variety of applications, giving due reasons for its production. The catalyst was prepared by the sol-gel procedured by the acid hydrolysis of tetraethylorthosilicate using the own acidity of HPW to promote the hydrolysis. The catalyst presented microporosity which forced us to assess the dimensions of the molecules of reagents to verify the catalytic system compatibility with the proposed reaction. Molecule sizes were assessed with the use of ChemBioOffice 3D Ultra platform followed by diffusional effects study. The activity of the catalytic system was measured by the turnover frequency (TOF) of approximately 240 h⁻¹. The catalyst load was of about 5% of total reagents mass with a molar ration 1:1 of acetic acid to 2-buthoxyethanol. Catalyst particle size and temperature were optimized to the reaction being 0,2 mm and 95 ⁰C respectively. The reaction was conducted without solvent. The reaction study conditions didn't allow the decision between the modified Eley-Rideal or the Langmuir-Hinshelwood mechanisms. The catalyst proved to be active, stable and non-polluting, contributing to Green Chemistry and constituting an advantageous route to the synthesis of the ester.

Keywords: HPW included, diffusion, green chemistry.

LISTA DE FIGURAS IV				
LISTA	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS VI			
RESU	МО	VII		
ABST	RACT	VIII		
INTRO	DUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.10		
1.1 0	QUÍMICA VERDE	.11		
1.2 C	CÁTÁLISE	.13		
1.2.1	Catálise Heterogênea	.15		
1.2.2	Adsorção	.15		
1.2.3	Adsorção e energia de ativação	.18		
1.2.4	Mecanismos de Adsorção Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal	.19		
1.3 C	DIFUSÃO	.22		
1.3.1	Difusão Externa	.23		
1.3.2	Difusão Interna	.24		
1.3.3	Dimensão das moléculas	.26		
1.4 C) HETEROPOLICOMPOSTO ÁCIDO DODECATUNGSTOFOSFÓRICO	.27		
1.5 C	CATALISADOR HPW INCLUSO NA MATRIZ SÍLICA	.30		
1.6 F	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	.31		
OBJE	TIVOS	.34		
2.1 C	DBJETIVO GERAL	.35		
2.2 C	DBJETIVOS ESPECÍFICOS	.35		
2.3 N	ЛЕТА	.35		
PARTE	E EXPERIMENTAL	.36		
3.1 N	/ATERIAIS E MÉTODOS	.37		
3.1.1	Reagentes e especificações	.37		
3.1.2	Equipamentos	.37		
3.1.3	Vidrarias	.38		
3.1.4	Outros materiais	.38		
3.1.5	Sistema Reacional	.39		
3.1.6	Purificação do ácido fosfotúngstico	.39		
3.1.7	Preparação do catalisador HPW incluso em sílica	.40		
3.1.8	Caracterização do catalisador	.41		
3.1.9	Reações catalíticas	.42		
3.1.10	Identificação do produto	.43		
3.1.11	Cálculo da dimensão das moléculas	.43		

SUMÁRIO

RESULTADOS E DISCUSSÃO	44		
4.1 CARACTERIZAÇÃO	45		
4.2 ANÁLISE TEXTURAL	45		
4.2.1 Superfície específica, porosidade e sítios ácidos	45		
4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL			
4.3.1 Caracterização por espectroscopia UV-Vis			
4.3.2 Análise por infravermelho (FTIR)	49		
4.3.3 Análise por Difração de Raios-X (DRX)	50		
4.3.4 Análise química do catalisador por XRF (Fluorescência de raios X)	51		
4.4 ANÁLISE TÉRMICA	51		
4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	51		
4.5 IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO	53		
4.6 ESTUDO REACIONAL	54		
4.7 REAÇÃO NÃO CATALÍTICA	54		
4.7.1 Energia de ativação da reação não catalítica	54		
4.8 REAÇÃO CATALÍTICA	57		
4.8.1 Estudo da variação de massa do catalisador	57		
4.8.2 Estudo do controle difusional externo da reação	59		
4.8.3 Estudo do controle difusional interno	60		
4.8.3.1 Dimensão das moléculas no sistema reacional	64		
4.8.3.2 Formação de coque no catalisador	66		
4.9 PROPOSTA DO MECANISMO DA REAÇÃO	67		
4.9.1 Esquema proposto para a reação	70		
CONLUSÃO E PERSPECTIVAS71			
REFERÊNCIAS73			
APÊNDICES			

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Química Verde

Nos últimos anos, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todas as reuniões entre Chefes de Estado contêm em sua pauta temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais – o desenvolvimento auto-sustentável (DS). DS pode ser definido como o progresso industrial que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem às suas próprias necessidades [1].

No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. Esta nova visão do problema, com a proposição de novas e desafiadoras soluções, considera que, fundamentalmente, é preciso buscar uma alternativa que evite ou miniminize a produção de resíduos, ao invés da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção ("end of pipe"). Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de "green chemistry", ou química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou ainda, química auto-sustentável [1].

O termo Química Verde foi criado por Paul T. Anastas juntamente com J.C. Warner, em 1992 [2].

Química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa [2]. Esta idéia, ética e politicamente poderosa, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não- poluentes [1].

Esta filosofia tem vários princípios, tendo em destaque:

- Uso de Solventes e Auxiliares Seguros: A utilização de substâncias auxiliares, como solventes, agentes de purificação e secantes, precisam ser evitadas ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
- Catálise: O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;
- Economia de Átomos ou eficiência atômica: Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.

O item que destaca o conceito de economia de átomos ou eficiência atômica (EA), é calculado dividindo-se o peso molecular do produto desejado pelo obtido da soma de todas as substâncias produzidas na(s) equação(ões) estequiométrica(s) envolvida(s) no processo. Ele constitui um dos pilares de sustentação dos fundamentos da química verde e foi introduzido por Trost em 1991 [1].

De acordo com Dupont [3], a catálise está presente em mais de 85% dos processos industriais, portanto, os processos catalíticos devem estar inseridos como um dos pilares fundamentais da química, isto posto, nos remete aos problemas de geração de resíduos e consumo de matéria-prima e por esta via a filosofia química do novo milênio deve ser aquela voltada para a manutenção da vida.

A busca de catalisadores eficientes e processos catalíticos com fatores ótimos no que diz respeito à estabilidade, *turnovernumber*, solubilidade e fácil separação dos produtos, são alguns dos pontos tratados no contexto da catálise [4].

Seguindo esses princípios, foi feito neste trabalho o estudo da esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol, sem a adição de solventes, para converter em uma nova proposta industrial de produção do acetato de 2-butoxietil, atendendo os pré-requisitos implementados pela filosofia da química verde.

Passados muitos anos do surgimento da química verde, muito pouco ou quase nada tem sido discutido sobre o assunto no país. Embora no Brasil não exista atualmente uma política de incentivo ao desenvolvimento e implantação da química verde, um grande avanço foi obtido nos últimos anos com a iniciativa de algumas agências de fomento, que lançaram editais para o financiamento de programas de gerenciamento e tratamento de resíduos. Algumas instituições de ensino e pesquisa já têm programas bem estruturados para gerenciamento de seus resíduos químicos provenientes da pesquisa e do ensino [1].

1.2 Cátálise

E notável que existam algumas divergências entre autores sobre a definição de catálise. Segundo DE SOUZA, E. [5], de início, deve-se entender que, em termos restritos, um catalisador não acelera uma reação química. O aumento da velocidade de uma reação química é função da probabilidade de choques orientados e da energia dos mesmos. Logo, o que pode "acelerar" uma reação química é o aumento da probabilidade de choques (aumento na agitação e homogeneização do meio, aumento no número de espécies químicas presentes etc.) e na energia cinética média dos constituintes do sistema (aumento de temperatura).

Portanto, rigorosamente falando, um catalisador pode acelerar "uma transformação química", não uma reação e, muito menos, o catalisador "baixa a energia de ativação" de uma reação (como alguns autores gostam de simplificar). O catalisador age na verdade, proporcionando um novo conjunto de etapas elementares que levam à formação do produto.

A energia de ativação deste novo conjunto de reações elementares ou, mais propriamente falando, a energia de ativação da etapa determinante do processo catalisado, é menor que a energia de ativação da etapa determinante do processo não catalisado. Portanto, o catalisador acelera a velocidade do processo, e não a velocidade da reação propriamente dita.

Esta não é uma diferença sutil, pelo contrário, nela está a raiz do entendimento do papel dos catalisadores.

E pode-se definir o que NÃO é ou faz um catalisador:

- a) O catalisador NÃO acelera "uma reação química" propriamente falando.
- b) O catalisador NÃO inicia uma reação química.

c) E, nunca é demais reforçar, catalisadores NÃO modificam um processo de transformação de matéria (eles criam um novo processo, mais rápido, concomitante ao processo original, mais lento).

Outra afirmativa comum e inverídica a respeito dos catalisadores é "catalisadores não são consumidos durante uma reação". Na verdade, eles são consumidos e REGENERADOS durante o processo, e assim, globalmente, não se nota variação da concentração do mesmo.

Uma das propriedades a se considerar na avaliação dos catalisadores é a atividade catalítica.

A atividade do catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. Esta atividade pode ser expressa, de forma prática, pela velocidade relativa da reação química catalítica (isto é, em comparação com a velocidade da reação não catalisada) ou através de outro parâmetro tal como a temperatura requerida para efetuar determinada conversão num período particular de tempo e em condições específicas [6]. Para comparar as atividades de vários catalisadores relativamente a uma dada reação podem determinar-se as velocidades nas mesmas condições de temperatura e concentração [7]. A atividade catalítica pode também ser expressa através do Número de Turnover (TON) e da Frequência de Turnover (TOF) [8].

O TON é definido como o número de moléculas de produto produzidas por cada molécula de catalisador, especificando o uso máximo que pode ser feito de um dado catalisador para uma determinada reação em condições definidas através do número de ciclos reacionais no centro reativo [8].

Equação 1.

TON = n° de mmol do produto / n° de mmol de sítios ativos do catalisador

A TOF corresponde ao TON por unidade de tempo e quantifica a atividade específica do centro catalítico para uma dada reação em condições definidas através do número de ciclos catalíticos que ocorrem nesse centro por unidade de tempo [8].

TOF = TON / hora Equação 2.

1.2.1 Catálise Heterogênea

Existem diversos tipos de catálise, sendo que três tipos são os mais comuns. *Catálise Homogênea*, quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, em uma *catálise heterogênea* entende-se que o reagente e o catalisador estão em fases diferentes (a fase do produto, ou produtos, é indiferente para essa classificação). Nesses casos, o fenômeno de catálise pode ser associado a interações de superfície ou de interfaces líquidas, e deve-se pensar que apenas uma fração ou parte do catalisador realmente participa da reação. E finalmente a *catálise enzimática*, este tipo de catálise tem caráter intermédio entre os dois anteriores. O catalisador é uma macromolécula (enzima) que por um lado podemos considerar dispersa juntamente com os reagentes formando uma só fase, mas que já é suficientemente grande para poder considerar centros ativos na superfície [5].

Na catálise heterogênea a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área respectiva. Neste tipo de catálise são possíveis diversas combinações de fases. Contudo, geralmente o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas em que o catalisador é insolúvel [6,7]. Isto leva necessariamente à expressão "catálise por contato" usada, por vezes, como designação alternativa para a catálise heterogênea [7].

1.2.2 Adsorção

A interação estre os reagentes e a superfície do catalisador é um fenômeno de adsorção. Conforme a figura 1, a substância que sofre o processo recebe o nome de adsorvato e a substância que promove o processo recebe o nome de adsorvente. O processo reverso da adsorção é chamado de dessorção [5,9].



Figura 1. adsorção em superfícies sólidas [9].

Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distiguir os dois tipos de adsorção:

- a) Adsorção física as interações entre a espécie química e a superfície são da ordem de grandeza das interações de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno [5,9]
- b) Adsorção química envolve a formação de ligações químicas, o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação [9].

A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam a superfície, o processo é dissociativo [7].

A natureza das adsorções física e química é ilustrada pelas curvas de energia potencial da figura 2 para o caso da adsorção de um gás atômico X_2 sobre um metal M. A curva P representa a interação entre M e X_2 , enquanto que a curva C representa a adsorção química, tendo o gás sofrido uma dissociação a 2X (exemplo. Adsorção d H₂ em Ni) [7].



Figura 2. Curvas de energia potencial para adsorção física e química [7].

Da figura 2 se conclui que a adsorção física inicial é uma etapa importante na adsorção química. Com efeito, na sua ausência, seria necessário ativar as moléculas do gás fornecendo-lhes uma energia igual à energia de dissociação, muito elevada [7].

Já que em termos termodinâmicos, em um processo de adsorção, ocorre a diminuição do número de arranjos possíveis para a espécie química adsorvida. Afinal, a espécie química, ao ser "capturada" por uma superfície, teve parte dos seus movimentos restritos. Logo, o processo de adsorção é acompanhado pela diminuição da entropia do sistema (ΔS <0); portanto, em um processo a pressão e temperatura constantes: ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) e, sendo (ΔS) negativo, implica que o produto ($-T\Delta S$) é maior que zero. Dessa forma, um processo de adsorção espontâneo (ΔG <0), ocorrendo a pressão constante, é um processo exotérmico (ΔH <0). De onde se pode concluir que a diminuição da temperatura de um sistema favorece o processo de adsorção [5].

1.2.3 Adsorção e energia de ativação

Segundo J.L. Figueiredo [7], no caso onde, na reação heterogênea $V_{heterogênea} = K\theta_A$; e θ_A = número de sítios ocupados pelo reagente A / número total de sítios; temos que considerar seu efeito sobre k e sobre θ_A . Considerando 2 casos extremos:

a) $\theta_A \approx 1$

$$v = rac{kK_Ac_A}{1 + K_Ac_A} pprox k$$
 equação 1.

Neste caso, o efeito da temperatura faz-se sentir só sobre *k* e podemos determinar experimentalmente a verdadeira energia de ativação (E).

b) θ_A pequeno

$$v = \frac{kK_A c_A}{1 + K_A c_A} \approx kK_A c_A = k' c_A \qquad \text{equação 2.}$$

$$\frac{d\ln k'}{dT} = \frac{d\ln k}{dT} + \frac{d\ln K_A}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$
equação 3.

Pois, $k = A \exp(-E/RT)$ lei de Arrhenius

 $K_A = C \exp(-\Delta H_a/RT)$ equação de Van't Hoff

(pois K_a é uma constante de equilíbrio) em que - ΔH_a = calor molar de adsorção de A. Então, E_{aparente} = E + ΔH_a

Numa gama extensa de temperaturas obteremos então três zonas num gráfico de Arrhenius:



Figura 3. Gráfico de Arrhenius para uma reação catalítica [7].

Zona I	$\theta = 1$	$E_{aparente} = E$
Zona II	$1 > \theta > 0$	E _{aparente} = não definida
Zona III	$\theta \approx 0$	$E_{aparente} = E + \Delta H_a < E$

1.2.4 Mecanismos de Adsorção Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal

Consideremos a reação A + B \rightarrow C em que a etapa controlante é a reação entre as espécies A e B adsorvidas, e em que a adsorção de C é desprezível. Há dois casos possíveis:

 a) Adsorção competitiva: A e B são adsorvidos em centros ativos idênticos sem dissociação. Então,

$$\theta_{A} = \frac{K_{A}C_{A}}{1 + K_{A}C_{A} + K_{B}C_{B}} \qquad \theta_{B} = \frac{K_{B}C_{B}}{1 + K_{A}C_{A} + K_{B}C_{B}} \qquad \text{Equação 4.}$$

$$r = k \ \theta_{A}\theta_{B} = \frac{k \ K_{A}C_{A}K_{B}C_{B}}{(1 + K_{A}C_{A} + K_{B}C_{B})^{2}} \qquad \text{Equação 5.}$$

Onde,

 θ = fração da superfície coberta pelo reagente

K_A e K_B = constantes de equilíbrio de adsorção

$P_A e P_B = pressão$

- k = constante de velocidade
- r = velocidade de adsorção
 - b) Adsorção em centros ativos distintos: A e B são adsorvidos independentemente.

$$\theta_{A} = \frac{K_{A}C_{A}}{1 + K_{A}C_{A}} \qquad \theta_{B} = \frac{K_{B}C_{B}}{1 + K_{B}C_{B}} \qquad \text{Equação 6.}$$

$$r = k \ \theta_{A}\theta_{B} = \frac{k \ K_{A}C_{A}K_{B}C_{B}}{(1 + K_{A}C_{A})(1 + K_{B}C_{B})} \qquad \text{Equação 7.}$$

Estas expressões cinéticas resultam de termos admitindo que a reação de superfície se dê entre espécies adsorvidas em centros ativos contíguos; este é o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [7].

Na figura 4 abaixo, tem-se um esquema deste mecanismo de adsorção.



Figura 4. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood: A= Reagente A; A*= Reagente A ativado na superfície; B= Reagente B; B*= Reagente B ativado na superfície; C= Produto [10].

Alternativamente, podemos admitir que para se dar a reação basta adsorver uma das espécies, que reage com uma molécula na fase gasosa ou líquida:

$$A(g) + B^* \rightarrow C(g)$$

Ou

B* = molécula B adsorvida.

Equação 8.

$$A^* + B(g) \rightarrow C(g)$$

No primeiro caso teremos:

 $\mathbf{r} = \mathbf{k} \, \mathbf{C}_{A} \, \theta_{B} = \frac{\mathbf{k} \, \mathbf{C}_{A} \mathbf{K}_{B} \mathbf{C}_{B}}{1 + \mathbf{K}_{B} \mathbf{C}_{B}}$

E no segundo caso:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \ \theta_{A} \ \mathbf{C}_{B} = \frac{\mathbf{k} \ \mathbf{K}_{A} \mathbf{C}_{A} \mathbf{C}_{B}}{1 + \mathbf{K}_{A} \mathbf{C}_{A}}$$
Equação 9.

Este é o mecanismo de Eley-Rideal. Note-se que no denominador aparece sempre um termo correspondente ao reagente que é adsorvido (etapa que se admite em equilíbrio).

Esse processo está ilustrado na figura abaixo.



Figura 5. Mecanismo Eley-Rideal: A= Reagente A; A*= Reagente A ativado na superfície; B= Reagente B e C= Produto [10].

1.3 Difusão

Difusão é o transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório, e que depende de um gradiente de concentração [9].

Vimos que em catálise heterogênea, também chamada catálise de contato, a reação se dá entre reagentes adsorvidos na superfície do catalisador. Em um catalisador sólido poroso o ciclo catalítico comporta sete etapas consecutivas [11,12]:

- 1- Difusão externa
- 2- Difusão interna
- 3- Adsorção
- 4- Difusão dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador e Reação dos reagentes adsorvidos
- 5- Desorção
- 6- Difusão interna
- 7- Difusão externa



Figura 6. Mecanismo da reação catalítica em um catalisador poroso [7].

Em princípio, qualquer destas etapas pode condicionar a velocidade da reação. Todavia um catalisador só será devidamente utilizado e com eficiência máxima quando for a etapa 4 que determine a velocidade da reação. A velocidade de reação pode estar determinada pelas etapas 1, 2 ou 6, 7 que são de natureza física e correspondem ao transporte de massa. [11].

Se houver limitações difusionais então teremos de fazer intervir também a cinética física correspondente às fases de difusão. Na verdade pode acontecer que a reação química em fase adsorvida seja muito rápida e que o fluxo dos reagentes não seja suficiente para assegurar na vizinhança da superfície ativa, uma pressão ou uma

concentração quase iguais às existentes na fase heterogênea. Cria-se então entre a fase fluida homogênea e a superfície e/ou interior do catalisador um gradiente de concentração [7]. Como mostra na figura 7, o perfil da concentração de um reagente A ao longo do grão do catalisador.



Figura 7. Variação da concentração de A à superfície e no interior do grão de catalisador [7].

Consequentemente a velocidade observada, velocidade global, é inferior aquela que corresponde às concentrações dos reagentes na fase fluida [7].

1.3.1 Difusão Externa

Nas limitações difusionais externas à transferência de massa, consideremos um grão de catalisador a ser atravessado por um fluido.

Na vizinhança do catalisador forma-se um pequeno filme, cuja espessura depende das condições hidrodinâmicas, através do qual se dá a transferência de massa até à superfície do catalisador [13].

Seja A o reagente:



Figura 8. C_A = concentração de A no seio da mistura reacional, C_{As} = concentração de A na superfície do catalisador [7].

1.3.2 Difusão Interna

No caso de catalisador muito ativo (velocidade de reação muito elevada) com diâmetros de poros pequenos e grãos grandes, as velocidades de difusão interna são reduzidas, influenciando a velocidade global. O que pode está ligado ao fato, que há uma diminuição da concentração dos reagentes do exterior para o interior do grão de catalisador devido à existência de limitações difusionais internas. Nesse caso, onde as velocidades de difusão interna são reduzidas, influenciando a velocidade global, os efeitos das limitações difusionais internas será mais acentuada a temperaturas elevadas, pois a energia de ativação da difusão interna é inferior à da reação química [7,13,14].

Considerando a difusão nos poros cilíndricos de um catalisador, na maior parte dos catalisadores a difusão molecular e/ou a difusão de Knudsen contribuem para o transporte de massa no volume poroso.

Para poros de diâmetro grande em que o percurso livre médio das moléculas é pequeno comparado com o diâmetro dos poros, a difusão que predomina é a molecular e faz-se por choque entre as moléculas [13].



Figura 9. Regime difusional Molecular [7].

Em poros onde o seu diâmetro é pequeno quando comparado com o caminho livre entre as colisões molécula-mólecula, o transporte de massa através das colisões parede-molécula prevalece e é denominado difusão de Knudsen [13].



Figura 10. Regime difusional de Knudsen [7].

Há ainda a difusão configuracional, para sólidos em que o diâmetro da molécula ≈ diâmetro dos poros, figura 11 [7].



Figura 11. Regime difusional configuracional

Em seguida, na figura 12 os três regimes difusionais em relação ao diâmetro dos poros.



Figura 12. Difusividade em função do diâmetro dos poros para os três regimes difusionais [7].

1.3.3 Dimensão das moléculas

Na ajuda para avaliar os regimes difusionais nos poros de um material sólido é conveniente o cálculo das dimensões das moléculas envolvidas.

Na obtenção da dimensão das moléculas é prudente levar as seguintes considerações:

O comprimento da maior parte das ligações, ou a distância entre dois núcleos atômicos ligados, são conhecidos a partir de dados de cristalografia de raios-X. O seu comprimento é normalmente da ordem de uma ou duas centenas de picometros. O comprimento da ligação varia com o número de ligações entre dois átomos. Ou seja, ligações triplas serão menores do que ligações duplas que por sua vez são mais curtos do que as ligações simples. Eles também variam de acordo com os tipos de átomos que estão ligados entre si. Por exemplo, se houver uma atração eletrostática entre os átomos adicionais, o comprimento de ligação será mais curto [15].

Para medir o comprimento de uma molécula deve-se também estar ciente do fato de que as moléculas são objetos tridimensionais. Ou seja, o que se é capaz de ver em uma folha de papel ou na tela é uma projeção em um plano bidimensional. Em uma primeira aproximação, é bastante fácil de determinar as projeções se alguém conhece os ângulos entre as ligações. Alguns efeitos dos ângulos devem ser levados em conta - por exemplo, a camada de valência repulsão de par de elétrons, interações eletrostáticas entre os substituintes e tensão do anel [15].

Para obter o comprimento eficaz de uma molécula, deve adicionar o correspondente raio de Van der Waals, que é o raio eficaz desses amortecedores (os núcleos são cercados por elétrons, que atuam como uma espécie de amortecedor), para ambas as extremidades da molécula. Esses amortecedores não são estritamente rígidos como bolas de sinuca; eles têm certa flexibilidade, como balões. Por esta razão, o comprimento obtido é geralmente o limite superior para o comprimento dessas moléculas, que podem, no entanto ser mais curto em cerca de dez ou 50 pm. Em alguns casos, por exemplo, se eles são comprimidos num material sólido, toda a

geometria molecular pode deformar; assim, a molécula pode tornar-se significativamente mais curta [15].

A geometria pode eventualmente tornar-se muito mais tridimensional para moléculas mais complicadas, mas o princípio é o mesmo. Para confirmar se os dados obtidos são corretos, teria que ser feito por análise dos padrões de difração de raios-X ou pelo espectro de gravação *multi-dimensional* de ressonância magnética nuclear (RMN) - por exemplo. No entanto, estas técnicas não podem ser usadas para medir tudo. A técnica de difração de raios X necessita de cristais bem organizados; é muito difícil de obter informação a partir de líquidos utilizando esta técnica. A apreciação de espectros de ressonância magnética nuclear e a sua interpretação é uma técnica em si mesma, muito e extremamente difícil de executar para moléculas complicadas, mesmo com o auxílio de supercomputadores [15,16].

1.4 O Heteropolicomposto ácido dodecatungstofosfórico

Os heteropolicompostos são formados por uma grande classe de compostos chamados polioximetalatos, que são constituídos por *clusters* de óxidos metálicos $(MO_m)_x$, envolvendo oxiânions $(XO_n)_y$ tetraédrico, octraédrico ou icosaédrico, de elementos do bloco p, tais como P, Si, Ge e As, podendo ser outros elementos, principalmente metais de transição, formando uma estrutura aniônica compacta estrutura primária (Figura 13) cujas cargas negativas são contra-balançadas por cátions diversos ([$(XO_n)_y(MO_m)_x$]^{s-}...[cátions]), dando origem às estruturas secundária e terciária do composto [2,12]. Os Heteropolicompostos (HPC's) que são constituídos de 04 (quatro) até 40 (quarenta) átomos de metais de transição, caracteristicamente, Mo, W, V e Nb e de 1 (um) a 9 (nove) átomos de heteroelementos (P⁵⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, As⁵⁺) são conhecidos. Os HPC's do tipo Keggin (12-HPA) são os mais pesquisados nos estudos de catálise [17,18].

Dentre os tipos de heteropoliácidos (HPA's) conhecidos atualmente, destacamos os do tipo Keggin, o qual têm sido amplamente estudado, devido à sua aplicabilidade em sistemas catalíticos. Essa importância se deve a alta acidez e as propriedades redox [19,20]. A elevada estabilidade térmica e à sua força ácida consente o emprego desses compostos em várias reações ácidas homogêneas e heterogêneas [21].

Na figura 13 o ânion do tipo Keggin tem grande estrutura com cerca de 10 Å de diâmetro nos quais tanto o fósforo quanto o silício podem estar em seus centros, os quais se ligam tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio. Doze octaedros com átomos de oxigênio em seus vértices e tungstênio (ou molibdênio) em seus centros e cercados por átomos de oxigênio que formam um tetraedro central e compartilham oxigênio com outros tetraedros semelhantes [22].



Figura 13. Estrutura do ânion Keggin para o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) [22].

Existe uma hierarquia estrutural nos HPA's que está diretamente relacionada ao comportamento deles, seja como catalisador homogêneo ou heterogêneo. A estrutura primária é a própria estrutura do heteropoliânion, ou seja, o *cluster* do óxido metálico. A estrutura secundária (figura 14) consiste em uma organização tridimensional formada pelo poliânion e o cátion além de moléculas adicionais, que podem estar presentes a exemplo de moléculas de água. A dimensão desta estrutura depende do cátion. A estrutura terciária, (figura 15) representa a maneira pela qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas [23].

Pode-se resumir a hierarquia estrutural de um HPA da seguinte maneira:

- Estrutura primária: corresponde ao heteropoliânion;
- Estrutura secundária: aos cristais iônicos que por sua vez são também denominados partículas primárias;
- Estrutura terciária: corresponde ao agregado de partículas.



Figura 14. Representação secundária da estrutura do ânion Keggin [19].

Alguns estudos mostram que nos hidratos os ânions ligam-se por íons diaquahidrogênio [24, 25, 26, 27]. Cada próton H⁺ está associado a duas moléculas de água, formando movimento térmico. A harmonia estrutural é mantida por atração eletrostática entre cátions metálicos (transição, alcalinos ou alcalino-terrosos) ou prótons H⁺, respectivamente, tanto nos sais quanto nos anidridos ácidos [21]. A água exerce papel importante na estrutura secundária dos heteropoliácidos. Nos hidratos superiores, parte da água é de caráter zeolítico, não interferindo nos

parâmetros cristalinos do sólido [21].



Figura 15. Representação da estrutura terciária dos Heteropoliácidos [21].

Na estrutura terciária, mostra que a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas. Essa forma dos heteropolicompostos está relacionada ao volume de poro, área superficial, tamanho das partículas e dispersão uniforme destas. Devido a esses fatores, a estrutura terciária é a que tem maior influência sobre a atividade catalítica de heteropoliácidos em processos heterogêneos [21].

A acidez dos HPA's é considerada umas das mais importantes propriedades destes compostos, por ser um ácido de Brønsted muito forte [27], superando os ácidos inorgânicos, tais como ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HCIO₄) [23,24]. A alta acidez deve-se ao fato de as cargas negativas do ânion estarem deslocalizadas sobre o número de átomos de oxigênio no *cluster*. Com isso, cada centro receptor de prótons terá carga efetiva muito menor do que em outro ácido qualquer, provocando uma fraca interação entre o heteropoliânion e o próton [28]. Em solvente polar como a acetona, a acidez dos HPAs de Keggin segue a seguinte ordem: PW >SiW ≥PMo>SiMo [29].

1.5 Catalisador HPW incluso na matriz sílica

As maiores desvantagens dos HPAs como catalisadores, é a baixa área superficial (1-10 m²/g), o problema da separação da mistura reacional e a solubilidade. Uma variedade de suportes como, zeolitos, carvão ativado, sílica aluminas e polímeros, têm sido usados como suporte para imobilizar HPAs, de modo a aumentar a área especifica dos mesmos, ou ainda para aumentar o número de sítios ácidos acessíveis dos HPAs [30].

O HPW incluso em matriz sílica é o HPW mássico (H₃PW₁₂O₄₀) na estrutura interna da sílica, obtido pelo método sol-gel, diferentemente do método de impregnação, que a fase ativa fica na parte externa da matriz [30].



Figura 16. Ilustração do corte hemisférico de um grão de CATINC.

Já existem muitos trabalhos utilizando o HPW incluso na sílica, sendo alguns mostrando uma melhor atividade do CATINC do que o HPW suportado em matriz sílica [30,31].

1.6 Reação de esterificação

A esterificação é uma reação muito utilizada na indústria de processos orgânicos. Os ésteres orgânicos são comumente usados para produção de plásticos, solventes, produtos de perfumaria e também como precursores de uma gama de produtos farmacêuticos, agrotóxicos e outros produtos do ramo da química fina. A esterificação ocorre quando um ácido orgânico combina-se com um álcool, normalmente, na presença de um catalisador ácido, para obter o éster [32]. O esquema 1 apresenta uma reação de esterificação genérica, formando o seu respectivo éster e água.



Esquema 1. Reação de esterificação em meio ácido

O fato das esterificações serem catalisadas por ácido é consistente com o mecanismo a seguir [33]:



Esquema 2. Fonte: Solomons T.W.G. [33]

O reagente com grupo funcional ácido carboxílico utilizado no trabalho proposto será o ácido acético cuja estrutura molecular se encontra na figura 17 e com o grupo álcool, o 2-butoxietanol na figura 18.



Figura 17. Ácido acético



Figura 18. 2-butoxietanol

A classe dos acetatos de ésteres, possui uma natureza hidrofóbica e de baixa polaridade, ésteres acetatos são destaque no mercado de solventes, extratantes e diluentes. Os de baixa massa molecular, como acetatos de metila, etila, e derivados propilas e butilas, são muito utilizados [34].

O acetato de 2-butoxietil (Figura 19), o produto desejado da reação de esterificação do presente trabalho, é utilizado como um solvente de elevado ponto de ebulição para lacas de nitrocelulose, resinas epoxi, e lacas multicolor. É também usado como

um auxiliar de coalescência (aderente; aglutinante) do filme de látex de acetato de polivinilo [35] em esmaltes, como solvente em tintas de impressão, agente adesivo [36,37]. Em alguns trabalhos é usado também como absorvente de alto ponto de ebulição para CO₂ [38].



Figura 19. Acetato de 2-butoxietil (IUPAC)

Na indústria é comumente preparado pela reação de 2-butoxietanol com ácido acético, anidrido acético, ou cloreto de ácido acético. Em alguns trabalhos a sua síntese é feita com catalisador homogêneo e utilização de solvente como o ciclohexano [39].

Devido ampla aplicação industrial do acetato de 2-butoxietil, seguido pelos métodos de síntese comumente aplicados para sua síntese, foi proposto o estudo da reação de esterificação do ácido acético com o 2-butoxietanol para a produção do acetato de 2-butoxietil com o catalisador sólido HPW incluso em sílica.

OBJETIVOS
OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento catalítico do HPW incluso em sílica na reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol verificando o provável mecanismo da reação química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a eficiência do sistema catalítico proposto determinando-se o turnover total do processo
- Sintetizar e caracterizar o catalisador obtido;
- Avaliar os limites reacionais sob o controle difusional da reação;
- Discutir o mecanismo da reação em questão.

2.3 META

- Formar recursos humanos treinados em Cinética Química e Catálise na UESB
- Divulgar os resultados obtidos ao desenvolver da pesquisa para a comunidade científica, através da participação em eventos científicos;

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

Toda a parte reacional da pesquisa foi realizada no Laboratório de Catálise da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Campus de Jequié, já as caracterizações houve a colaboração do Instituto Federal da Bahia (IFBA), campus de Salvador e do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), campus da Ondina, Salvador.

3.1.1 Reagentes e especificações

- 2-Butoxietanol ou Etilenoglicol monobutil éter (PA 98% Dinâmica)
- Ácido fosfotúngstico H₃ PW₁₂ O₄₀ (PA 99% Merck)
- Ácido Acético (PA 99,7% Vetec)
- ✤ Água destilada (Lab. UESB)
- Álcool Etílico (PA 95% Fmaia)
- Éter etílico (PA 99,5% Vetec)
- Solução hidróxido de sódio 0,01879 mol L⁻¹
- ✤ Sílica (0,063 0,200 nm, Merck)
- Tetraetil ortosilicato (98% Aldrich)
- 1-butanol (99,5% Grupo Química)

3.1.2 Equipamentos

- Agitador e aquecedor magnético
- Bagueta magnética (9 mm)
- Balança Analítica (Sartorius, BL 210 S)
- Cromatógrafo a gás (Varian 3800, coluna capilar DB-5, 30 m, FID)
- Difratômetro de Raios X (DRX Shimadzu, XRD -7000) IFBA
- Espectrômetro de fluorescência de Raios X (LABcenter XRF 1800 Shimadzu) – UFBA
- Espectrômetro UV-Vis (Varian, Cary, 50 Conc)
- Estufa (Eurobrás, 1.3)

- Espectrômetro Infra-Vermelho (Varian1000 FT IR, SCIMITAR SERIES) IFBA
- pHmetro (MS TECNOPON, Medidor de pH mPA 210)
- Cromatógrafo a gás acoplado a Espectrômetro de massas (CG MS SHIMADZU, modelo GCMS-QP2010SE) Analisador-Detector IE (impacto eletrônico) 70 eV, Single Quadrupole System Shimadzu, coluna DB-5

3.1.3 Vidrarias

- Balão de fundo redondo 100 mL
- ✤ Balão volumétrico de 5 mL e 10 mL
- ✤ Béquer 50 mL, 100 mL (Pyrex)
- Condensador de Allihn
- ✤ Erlemeyer 25 mL, 50 mL, 100 mL
- Funil de vidro
- Pipeta volumétrica 10mL
- Proveta 100 mL
- Reservatórios de vidro 5 mL
- Vidro relógio
- Soxhhlet

3.1.4 Outros materiais

- Papel filtro
- Pipeta de Pasteur
- Espátula
- Termômetro (-10° até 110° C)
- Peneiras

3.1.5 Sistema Reacional

A Figura 20 mostra um esboço do sistema de reação utilizado nas reações de esterificação



Figura 20. Sistema reacional usado nas reações de esterificação [34].

O catalisador HPW incluso em sílica, utilizado em todos os experimentos, foi preparado no Laboratório de Catálise da UESB e caracterizado no laboratório do Instituto Federal da Bahia (IFBA) e no Instituto de Química da UFBA, coordenado pela professora Dr^a Heloysa Martins Carvalho Andrade.

3.1.6 Purificação do ácido fosfotúngstico

O processo de purificação do HPW mássico é realizado em meio ácido devido a sensibilidade estrutural do ânion Keggin em sistemas com pH > 2, normalmente, adiciona-se ácido sulfúrico, H_2SO_4 , no HPW diluído em água, entretanto no presente trabalho não houve adição de ácido sulfúrico, aproveitou-se a própria acidez do HPW para realizar a purificação do mesmo.

Realizou-se a purificação do HPW (H₃PW₁₂O₄₀) com a solubilização e extração com éter etílico em um funil de separação, após a extração, o produto

separado foi colocado em um vidro relógio para a evaporação na temperatura ambiente. Adotaram-se os seguintes processos:

- > 103,74 g do ácido fosfotúngstico dissolvidos em 206 mL de água destilada;
- A essa solução foram adicionados 154,50 mL de éter etílico como solvente extrator, em seguida, ocorreu o processo de cristalização.

3.1.7 Preparação do catalisador HPW incluso em sílica

O HPW (Merck) incluso em sílica foi preparado utilizando o método sol/gel pela hidrólise ácida do TEOS. A acidez do meio foi produzida pelo próprio HPW, através do seguinte procedimento [40]:

- Em um béquer foram colocados 2,8 g do HPW dissolvidos em 30 g de 1-Butanol;
- A essa solução foram adicionados 84 g de TEOS e 72 g de água deionizada;
- > A mistura foi deixada sob agitação a 80 °C durante 45 min. obtendo o gel;
- Secagem em uma estufa a 80 °C por 3 h;
- O catalisador foi lavado durante 72 h utilizando 400 mL de álcool etílico no aparato soxhlet
- Secagem na estufa a 100 °C por 3 h

Após 72 h de lavagem do catalisador incluso em sílica, utilizando como solvente extrator o álcool etílico. Somente 0,52% de HPW foi perdido com a lavagem do catalisador.



Figura 21. Síntese do HPW incluso em sílica, processo sol-gel.



Figura 22. Catalisador HPW incluso em sílica.

3.1.8 Caracterização do catalisador

O catalisador CATINC utilizado neste trabalho é do lote sintetizado nas pesquisas do Laboratório de Catálise (UESB) onde foi realizada os experimentos do presente trabalho, sendo assim, a descrição da metodologia da caracterização será devidamente referenciada.

A caracterização do hetoropoliácido mássico (HPW) e incluso em sílica foi realizada com o objetivo de compreender suas propriedades estruturais, texturais e composicionais, tentando elucidar esses materiais. A textura foi caracterizada por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K utilizando-se um equipamento Autosorb-1 da Quantachrome [21]. O sítios ácidos do catalisador HPW incluso em sílica foi determinada por titulação Potenciométrica com um pHmetro (MS TECNOPON), usou-se uma solução alcoólica de NaOH 0,01879 mol L⁻¹ como titulante, o titulado foi uma solução de 20 mL a 80% de álcool etílico P.A com 1 g do catalisador sob agitação magnética.

A análise da estrutura primária do heteropoliânion Keggin foi realizada pelas técnicas de espectroscopia ultra-violeta usando um espectrofotômetro UV-VIS Cary, 50 Conc, da Varian, no LQA II da UESB e através do FTIR (VARIAN, com pastilhas de KBr numa extensão de 4000-400 cm⁻¹). Já a estrutura secundária do catalisador foi analisada por Difração de Raios X (DRX Shimadzu, XRD -7000, com tubo de cobre, k α = 1,54051, de 5° a 60° de 2θ) [21].

Os cálculos para estimar a quantidade de HPW na estrutura da sílica foram efetuados através dos resultados da composição elementar por fluorescência de raios-X (aparelho Shimadzu-XRF 1800). Além disso, as amostras (14 mg do

catalisador incluso em sílica e 18 mg do HPW mássico) foram submetidas à dessorção termoprogramada em um sistema de análise térmica da Shimadzu modelo TGA 50H, com uma faixa de temperatura de 10 a 1000°C, a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sendo o nitrogênio o gás inerte utilizado nas análises (50 mL.min⁻¹) [21].

3.1.9 Reações catalíticas

A atividade catalítica do catalisador foi investigada com o catalisador HPW incluso em sílica calculando o TOF e comparando-o com reações sem catalisador. No desenvolvimento do estudo catalítico e cinético, as reações com ácido acético e 2-butoxietanol foram conduzidas em batelada com o auxílio de um reator de vidro de três bocas pyrex de fundo redondo 100 mL conectado a um condensador de refluxo. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética a 600 RPM sem utilização de solvente com temperaturas controladas e com volume total da reação em 10 mL. O sistema foi previamente aquecido até atingir a temperatura desejada, sempre se vertendo primeiro o 2-butoxietanol depois o ácido em seguida o catalisador, após a adição do catalisador iniciou-se a cronometragem do tempo reacional. O HPW incluso foi aquecido previamente a 100 °C por 1h em uma estufa de circulação de ar, tal procedimento foi adotado em todas as reações. Amostras de 0,1 mL foram coletadas em períodos de tempo pré-estabelecido com uma pipeta de Pasteur e, em seguida, foram diluídas em 1mL de éter etílico e analisadas com injeção de 1,0 µL no CG-FID Varian 3800 com coluna capilar DB-5 (SUPELCO, 5% fenilmetilsilicone, 30 m x 0,25 mm d.i x 0,25 µm de filme). Os gases utilizados foram o ar sintético, nitrogênio e hidrogênio. As Programações dos parâmetros para análise por CG-FID foram:

- Injetor = 240°C
- > Modo Split = 1:20
- Fluxo do gás de arraste = 5 mL/min. (Nitrogênio)
- Rampa de aquecimento = Inicial 50°C constante por 1 min. ; Final 230°C ; taxa de 20°C/min.
- Detector = 250° C

3.1.10 Identificação do produto

A identificação do produto foi feita por CG-MS, usando o programa de biblioteca NIST 11. Realizou-se a análise no laboratório de Cromatografia Jailson Bittencourt na UESB. As condições da rampa de aquecimento e do injetor no CG-MS foi a mesma utilizada no CG-FID.

3.1.11 Cálculo da dimensão das moléculas

Os comprimentos de ligação dos reagentes e dos produtos são apresentados no apêndice A, de acordo com os cálculos de minimização energética feito pelo programa ChemBioOffice 3D Ultra, em cada molécula determinou-se seu comprimento de limite máximo. Por conveniência, o cáculo dos resultados foi feito na unidade de picometros (pm).

Os comprimentos do raio de Van der Waals para os seguintes elementos foram [15]:

≻ H = 120 pm

> $CH_3 = 200 \text{ pm}$

➢ O = 152 pm

O procedimento para determinar o comprimento das moléculas pode ser demonstrado seguindo o exemplo da molécula de propano abaixo:

$$\begin{array}{c} H & H & H \\ I & I & I \\ H - C - C - C - C - H \\ H & H & H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H & H & H \\ \hline 200 & 154 & 154 & 200 \end{array} = 708 \text{ pm ou } 7,08 \text{ Å}$$

Onde,

- Parênteses () = limite máximo do raio de Van der Waals
- 200 = é o valor em picômetros do raio de Van der Waals da espécie CH₃
- 154 = é o valor em picômetros do comprimento da ligação C-C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.2 Análise Textural

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador e exige a determinação da superfície específica e distribuição de tamanhos de poros.

4.2.1 Superfície específica, porosidade e sítios ácidos

A superfície específica do HPW mássico foi de 10 m² g⁻¹ figura 23, enquanto que na figura 24 o HPW incluso apresentou uma área superficial de 433 m².g⁻¹ mostrando ser um catalisador com maior área de contato catalítico.



Figura 23. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K na amostra HPW mássico.



Figura 24. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K na amostra do HPW incluso em sílica.

Nas isotermas, encontradas nas figuras 23 e 24 foram observados Loop de Histerese, tal como definido pela IUPAC [41]. Essas isotermas são do tipo II para o HPW mássico características de um sólido não poroso, e do tipo I para o CATINC que é característico de sólidos com microporosidade. As histereses nos dois materiais são do tipo H4 que é indicativo de microporos [7,27].

A Figura 25 mostra a distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores, percebe-se que o CATINC apresenta uma maior densidade de poros na faixa de diâmetro de 6 a 8 angstroms ou 600 a 800 picômetros (pm) e uma densidade menor de diâmetros de poros na faixa de 9 a 11 angstroms, um comportamento parecido com o HPW mássico. Logo, pode-se concluir que existe uma grande proporção de pequenos poros nesta faixa de diâmetro, esses materiais são considerados materiais microporosos, justificando, assim, o tipo de isoterma.



Figura 25. Distribuição de poros dos catalisadores. CATINC e HPW mássico.

Para determinação do número de sítios ácidos do CATINC foi utilizada a técnica de titulação Potenciométrica. O gráfico da titulação do CATINC pode ser visualizado na figura 26.



Figura 26. Curva de titulação Potenciométrica do CATINC.

No gráfico da titulação do catalisador observa-se uma curva característica de um ácido forte, a interseção do pH foi determinado pela primeira derivada (Apêndice B) dos dados da figura 26. O número de sítios ácidos encontrados do HPW incluso em sílica foi de 0,034 meq.g⁻¹. A sílica foi titulada e apresentou consumo zero do álcali.

4.3 Análise Estrutural

4.3.1 Caracterização por espectroscopia UV-Vis

A técnica de Espectroscopia UV-Vis foi importante para verificar a estrutura primária HPW mássico, verificando bandas típicas do ânion Keggin.



Figura 27. Espectro UV-VIS do HPW (5,64x10⁻⁵ g.mL⁻¹) em etanol.

Na Figura 27 observa-se o espectro de UV-Vis do HPW mássico. Foram observadas duas bandas de absorção: uma a aproximadamente 220 nm atribuída à transferência de carga (oxigênio terminal duplamente ligado $\rightarrow \widetilde{W=O}$) e outra banda a 265 nm devido à transferência de carga (oxigênio-ponte $\rightarrow \widetilde{W-O-W}$). Essas duas bandas são típicas da estrutura primária dos heteropoliácidos Keggin, variando de acordo com o metal constituinte do cluster óxido [42,25,26,43].

4.3.2 Análise por infravermelho (FTIR)

A análise através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi necessária para analisar a estrutura do ânion Keggin no HPW mássico e verificar sua presença na superfície externa do CATINC. Na Figura 28 constam os espectros de absorção no infravermelho da sílica, HPW incluso em sílica e do HPW mássico. O ânion Keggin apresenta um espectro infravermelho característico, com uma impressão digital formada por quatro bandas consecutivas na região que compreende de 600 a 1100 cm⁻¹ [18].



Figura 28. Espectros no infravermelho dos materiais. (a) sílica, (b) HPW incluso em sílica e (c) HPW mássico.

No espectro (c) são observadas as quatro bandas de absorção características da estrutura primária do ácido dodecafosfotúngstico a aproximadamente 1082 cm⁻¹ devido ao estiramento P–O, 985 cm⁻¹devido ao estiramento W=O e duas bandas 894 cm⁻¹ referente à W–O–W_{intratríade} e 804 cm⁻¹ atribuída ao estiramento W–O–W_{intertríade} [18,19].

Não foi observada diferença aparente entre os espectros da sílica pura (a) e do catalisador incluso em sílica (b), todas as bandas apresentam picos característicos da estrutura da sílica, tais como: uma banda larga entre 3750 a 3000 cm⁻¹, a qual é atribuída ao estiramento simétrico da água remanescente adsorvida; estiramentos assimétricos de CO₂ em 2345 cm⁻¹; uma banda em torno de 1650 cm⁻¹, atribuída às dobramentos angulares das moléculas de água; i) dois picos intensos relacionado aos estiramentos simétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm⁻¹; ii) uma banda em 920 cm⁻¹, atribuída ao estiramento dos grupos silanois (Si-OH); iii) 795 cm⁻¹ referente ao dobramento angular do grupo (Si-O-Si); iv) um pico relacionado ao dobramento angular (O-Si-O) em 480 cm⁻¹ [44,45].

A análise de FTIR no espectro do CATINC aponta que o HPW não se encontra na superfície externa do mesmo, por não apresentar bandas típicas do HPW em seu espectro.

4.3.3 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A partir da técnica de Difração de Raios X foi possível a verificação da estrutura secundária do HPW mássico. Observa-se na figura 29 os difratogramas de raios X da sílica, do HPW incluso em sílica e do HPW mássico. A sílica (c) e o HPW incluso em sílica (b) não apresentaram picos de difração na região analisada, indicando ser um material amorfo.

O HPW mássico (a) apresentou um padrão de difração característico dos heteropoliácidos Keggin hidratados de estrutura cúbica [18,46].



Figura 29. Difratogramas dos materiais: (a) HPW mássico, (b) HPW incluso em sílica, e (c) Sílica.

4.3.4 Análise química do catalisador por XRF (Fluorescência de raios X)

A análise do CATINC por XRF junto com a determinação do HPW mássico na lavagem do catalisador (subitem 2.2.2) vem nos mostrar se realmente o HPW (ânion Keggin) está incluso na estrutura da sílica, já que na lavagem do CATINC apenas 0,52% da massa de HPW foi perdida, e a caracterização por FTIR no subitem 4.2.1 indicou que na superfície externa do catalizador não há presença do HPW.

No Apêndice C encontram-se os cálculos da composição química elementar do HPW incluso em sílica, utilizando a técnica de XRF. Através dos resultados constatou-se que a razão estequiométrica elementar está concordante com a composição química do ânion Keggin, [PW₁₂O₄₀]³⁻, apresentando uma relação molar Fósforo/Tungstênio de aproximadamente (1:12). A percentagem de ânion Keggin encontrada no HPW incluso em sílica foi de 10,93%.

Isso indica que o HPW encontra-se dentro da estrutura da sílica, formando uma espécie de "solução sólida" [21].

4.4 Análise Térmica.

4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a determinação da estabilidade térmica do HPW mássico e do HPW incluso em sílica foi feita a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) As figuras 30 e 31 exibem os resultados da perda de massa em faixas de temperaturas semelhantes entre os dois materiais, HPW mássico e do HPW incluso em sílica respectivamente. As regiões com maior perda de massa significativa foram:

- Abaixo de 150 °C tem-se perda de massa referente principalmente à presença de voláteis e água fisissorvidos;
- 150– 280 °C a saída das moléculas que fazem parte da estrutura do cristal do ácido (H₃[PW₁₂O₄₀].6H₂O), que são 6 moléculas de água por unidade Keggin [29].



Figura 30. TG e DTG do HPW mássico.



Figura 31. TGA e DTG do HPW incluso na sílica.

4.5 Identificação do produto

A identificação do produto da reação acetato de 2-butoxietanol foi realizada pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, onde se encontra seu resultado no Apêndice D.

O programa de biblioteca NIST 11 deu 95 % de similaridade para o acetato de 2butoxietanol (PM = 160), o resultado mostrou íon molecular de 161 *m/z*, mas pela "regra do nitrogênio" diz que a fragmentação de uma ligação simples dá um fragmento iônico ímpar a partir de um íon molecular par. Com o pico 145 *m/z* que representa uma perda de CH₃, confirma o íon molecular 160 e que o 161 *m/z* foi o [M+1]⁺ [47].

• O pico base 43 *m/z* é responsável pela quebra:

$$[CH_2-CH_2-CH_3]^+ (43 m/z) + \left[\begin{array}{c} H_3 c & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right]^+ (117 m/z)$$

• O segundo pico mais intenso 57 m/z foi pela quebra:

 $[CH_2-CH_2-CH_2-CH_3]^+ (57 m/z) + \begin{bmatrix} H_3 c & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}^+ (103 m/z)$

 O Pico de 87 m/z é característico de fragmentações de ésteres, aparecem assim aglomerados hidrocarbônicos em intervalos de 14 unidades de massa.O pico 87 m/z é sempre mais intenso que seus homólogos [45].

Corresponde ao íon [CH₃COOCH₂CH₂]⁺

4.6 ESTUDO REACIONAL

4.7 Reação não catalítica

Para melhor elucidar a atividade e a cinética da reação, na presença do catalisador HPW incluso em sílica, primeiro estudou-se a reação não catalisada, como se pode constatar na figura 32 abaixo.



Figura 32. Conversão em produto vs.Tempo da reação sem catalisador. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0,05246 mol, 2-butoxietanol = 0,05246 mol); Velocidade de agitação = 600 rpm.

Na figura 32 observa-se a influência da temperatura na conversão sem a presença de catalisador, até 240 minutos de reação. Observou-se que ao aumentar a temperatura houve uma maior conversão em produto e também um aumento da velocidade. Houve apenas a formação do produto acetato de 2-butoxietil na reação, o CG-FID não detectou subprodutos (Apêndice F), apresentando assim eficiência atômica = 100%, já que a água formada não é considerado substância poluente.

4.7.1 Energia de ativação da reação não catalítica

Para a investigação da energia de ativação se utilizou cinco temperaturas diferentes, e a velocidade inicial da reação foi determinada pela inclinação da reta (coeficiente angular) do perfil da conversão versus tempo, correspondente a cada temperatura estudada, do tempo zero (t = 0) até 120 minutos de reação.

Com os valores das velocidades inicias para cada temperatura, foi possível calcular a constante de velocidade *k* usando a equação 10 conhecida como *lei de velocidade*, a velocidade inicial é definida por:

$$V_0 = k [BUTOL]_0 [Ac]_0$$
 Equação 10.

sendo *k* a constante cinética da reação e [BUTOL]₀ [Ac]₀ as concentrações iniciais do 2-butoxietanol e ácido acético respectivamente, assim, $k = \frac{V_0}{[Reagentes]_0^2}$, desta maneira a constante cinética pôde ser encontrada para cada temperatura. Os resultados de k para cada temperatura seguem na tabela 1.

Tabela 1. Valores da constante cinética k em função da temperatura em Kelvin (K).

Т (К)	363	368	373	378	383
k (mol ⁻¹ min. ⁻¹)	5,506x10 ⁻³	9,804x10 ⁻³	0,01089	0,016	0,019

Para o cálculo da Energia de ativação usou-se a equação de Arrhenius:

$$Ln \ k = Ln \ A - rac{E_a}{RT}$$
 Equação 11.

Esta é uma equação linear onde o coeficiente angular da função corresponde ao valor $-\frac{E_a}{R}$, e o coeficiente linear ao *In A*. A partir da equação 11 representando $-\frac{E_a}{R}$ por φ obteremos a equação 12.

$$Ln \ k = Ln \ A - \varphi \frac{1}{T}$$
 Equação 12

Assim, podemos determinar esses valores plotando o gráfico do logaritmo da constante de velocidade, *In k*, em função do recíproco da temperatura, 1/T. Como segue a Figura 33 abaixo.



Figura 33. In k versus 1/T para determinação da energia de ativação da reação sem catalisador. As Temperaturas foram: 90°C, 95°C, 100°C, 105°C e 110°C.

Na figura 33 o valor da inclinação da reta (ϕ), obedecido ao dimensionamento dos eixos^a foi -8270,30. Dessa maneira,

$$\varphi = -\frac{E_a}{R}$$
 Equação 12

 $E_a = - (-8270,30 \text{ K}) \cdot (8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

 $E_a = 68759,27 \text{ J.mol}^{-1}$

 $E_a = 16,42 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

^a De acordo com o dimensionamento dos eixos, $\ln k \ versus \frac{1}{T}$, o coeficiente angular "possui" unidades de temperatura [5].

4.8 Reação catalítica

Para a observação do comportamento catalítico da reação de esterificação, primeiramente foi analisado qual massa do catalizador HPW incluso em sílica seria escolhida para, em seguida, realizar os outros estudos. A proporção molar dos reagentes escolhida foi 1:1, que será explicada no subitem 5.3.

4.8.1 Estudo da variação de massa do catalisador

No estudo da variação da massa do catalisador CATINC foram utilizadas cinco massas diferentes, como exibidas na figura 34 para a observação do perfil da conversão em produto em relação ao tempo.



Figura 34. Conversão em produto em função da massa do catalisador HPW incluso e reação não catalisada (ÑCAT). Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0,05246 mol, 2-butoxietanol = 0,05246 mol) Temperatura = 95°C; Velocidade de agitação = 600 rpm

Na figura 34 nota-se a atividade catalítica do catalisador maior do que a reação não catalisada. A atividade catalítica pode ser expressa através do Número de Turnover (TON) e da Frequência de Turnover (TOF) [48]. A conversão em produto catalisada segue um perfil de quanto maior a massa de catalisador, maior conversão em produto. As massas de 2 g; 1,5 g; 1,0 g e 0,5 g são as que chegam a maior

conversão, mas 0,5 g de CATINC possui um TON maior que qualquer outra massa de catalisador nas mesmas condições. A tabela abaixo mostra os valores de TON para as massas de catalisadores com as maiores conversões.

Massa de catalisador (g)	TON
2,0	363,89
1,5	418,15
1,0	501,67
0,5	726,67

Tabela 2. Número de turnover (TON) em relação à massa de catalisador CATINC em 180 minutos.

Abaixo observou-se a frequência de turnover ou a frequência com que o TON acontece por unidade de tempo.



Figura 35. Frequência de turnover (TOF) em relação à massa de catalisador CATINC.

A frequência de turnover do catalisador é o que caracteriza o seu nível de atividade. Assim, o TOF é o número total de mol transformado no produto desejado por sítio ativo por hora. Quanto maior for o TOF, mais ativo é o catalisador [48]. Como a massa de 0,5 g de catalisador apresentou a maior atividade, utilizou-se essa massa de catalisador no decorrer dos estudos.

4.8.2 Estudo do controle difusional externo da reação

O estudo da variação da massa do catalisador foi feito para investigação de prováveis problemas de transferência externa de massa. Na ausência de resistência à transferência externa de massa, a velocidade inicial da reação é diretamente proporcional à massa do catalisador [49].



Figura 36. Velocidade inicial em função da massa do catalisador Incluso, para verificação do controle difusional externo. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1; massa de catalisador = 0,25 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g; Diâmetro da partícula de catalisador = 0,2 mm; Temperatura = 95°C; Velocidade de agitação = 600 rpm

A Figura 36 mostra a velocidade inicial versus massa do catalisador. É bastante perceptível que ao se aumentar a massa do catalisador aumenta a velocidade da reação. Desta forma, nestas condições, não ocorreu limitação difusional externa, na superfície externa do catalisador houve controle da reação por cinética química.

Já que, o que define a velocidade da reação é a etapa mais lenta, diante deste resultado pode-se dizer que a difusão externa das moléculas no catalisador é muito rápida, a concentração dos reagentes na interface catalisador-bulk é aproximadamente a mesma concentração no seio da mistura reacional, $C_{As} \approx C_A$. Sendo a etapa determinante da velocidade da reação, a reação química, já que é a etapa mais lenta.

4.8.3 Estudo do controle difusional interno.

Pode-se verificar experimentalmente se existe limitação difusional interna por dois processos [7]:

- Determinação da conversão em função do diâmetro do grão de catalisador (D_p).
- 2) Determinação da energia de ativação.

Todas as reações com variação do D_p nas mesmas condições experimentais, principalmente temperatura, caudal^b (volume da reação constante) e massa do catalisador.

1) Determinação da conversão em função do D_p

Havendo limitações difusionais internas, a conversão aumenta á medida que se diminui o diâmetro das partículas de catalisador. Pode-se assim detectar-se qual o D_p de catalisador, a partir do qual não há limitações difusionais internas [7]. Em seguida, a figura 37 que mostra a conversão em função do inverso do diâmetro do grão de catalisador.



Figura 37. Conversão em quantidade de matéria (mol) do produto versus o inverso do diâmetro do grão de catalisador. Condições: proporção molar dos reagentes 1:1 (ácido acético = 0,05246 mol, 2-butoxietanol = 0,05246 mol) Temperatura = 95°C; Velocidade de agitação = 600 rpm

 $^{^{} t extsf{b}}$ Dada uma área A e um fluido que a atravessa com velocidade uniforme v, o caudal é: $oldsymbol{\phi}~=A$. $oldsymbol{v}$

A figura 37 mostra que o ponto "D" que corresponde ao diâmetro menor do grão de catalisador apresenta a maior conversão, evidenciando o comportamento que, ao diminuir o tamanho do diâmetro do catalisador aumenta a conversão em produto. Nestas condições observa-se limitação difusional interna no catalisador, com menor influência no menor diâmetro do grão, "D" (0,2 mm).

2) Determinação da energia de ativação da reação catalítica

Analisando a figura 38 abaixo ln k = f(1/T) pode-se estimar a temperatura a partir da qual, o processo é controlado pela difusão interna. Segundo Figueiredo, J.L. [7] na zona da energia de ativação (Ea) com limitação difusional esta é aproximadamente metade da energia de ativação referente á zona em que a cinética é controlada quimicamente.



Figura 38. In k versus 1/T para determinação da energia de ativação com as seguintes temperaturas = 80, 90, 95, 100, 105 e 110° C

Os dados na figura 38 indicam que as temperaturas acima de 100°C, a reação passa a ser controlada por difusão.

• Zona de controle cinético na Figura 38.

É fácil notar que a energia de ativação da reação catalisada (E_a sob controle cinético) é maior do que a E_a da reação não catalisada.

- E_a catalisada = 19,7 Kcal/mol
- E_a não catalisada = 16,42 Kcal/mol

Na figura 39 percebe-se que as retas apresentam inclinação muito próximas, indicando que as energias de ativação são praticamente iguais. É perceptível também os valores de *In k* serem maiores na reação catalisada, mostrando que, a velocidade da reação catalisada é maior do que a não catalisada em todas as temperaturas.



Figura 39. lnk = f(1/T) Com e sem catalisador. Temperaturas de 90°C 95°C 100°C 105°C e 110°C.

Sobre o valor da E_a da reação catalisada ser ligeiramente maior do que a não catalisada, supõe-se que, em uma reação química, particularmente no que concerne ao efeito da temperatura, deve ser feito de forma a eliminar fatores de inibição ou reações competitivas. Afinal, na maioria das vezes, se determina a energia de ativação "aparente", e esta pode tanto ser a energia da etapa mais lenta quanto a energia de um processo paralelo ou oposto.

É comum encontrar uma energia de ativação aparente nos processos que envolvem adsorções em superfície [5].

Porém, a velocidade da reação catalisada é bem maior que a não catalisada, porque o que acelera uma reação é o aumento na probabilidade de choques orientados. Estimou-se assim o fator pré-exponencial (*A*) da equação de Arrhenius, como resultado do coeficiente linear do gráfico ln k em função de 1/T deu-se:

- Reação catalisada (controle cinético). A = 1,799x10¹⁰ mol.min⁻¹
- Reação não catalisada. A = 4,818x10⁷ mol.min⁻¹

Percebe-se que a probabilidade de choques orientados na reação catalisada é $\approx 10^3$ vezes maior que a não catalisada.

Sendo que, na equação de Arrhenius $Ln \ k = Ln \ A - \frac{E_a}{RT}$ o fator $Ln \ A$ neste caso, contribui mais para o aumento do valor da constante de velocidade do que o $\frac{E_a}{RT}$ já que, os valores desse termo na reação catalisada e na não-catalisada são próximos ($E_{aCT} \approx E_{aNC}$). O que explica os valores de *ln k* maiores na reação catalisada da figura 39.

• Zona de controle difusional interno na Figura 38.

Já na zona de controle difusional interno, sabe-se que a velocidade da reação química, é mais elevada do que a velocidade de difusão interna dos reagentes e produtos através dos poros nessa região.

Nota-se que na zona de controle difusional da figura 38, há uma pequena queda na velocidade da reação, comparado com o comportamento linear da reta da zona de controle cinético. Existem outros fatores que contribuem para a redução da velocidade observada na zona difusional interna, mas é ligeiramente curioso o valor tão pequeno do número de choques orientados na zona de difusão interna da figura 38, o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (*A*) apresenta o valor de *A* = 867,764 mol.min⁻¹, que é 2,063x10⁷ ou aproximadamente 20 milhões de vezes menor do que o fator pré-exponencial na zona de controle cinético da reação *A* = 1,799x10¹⁰ mol.min⁻¹.

4.8.3.1 Dimensão das moléculas no sistema reacional

Para elucidar melhor esse caso foi comparado o diâmetro de poro do CATINC com o diâmetro das moléculas no sistema reacional e, assim, distinguir em que regime difusional acontece nos poros do catalisador.

Segundo [15,16] os resultados para o comprimento das moléculas foram:

Ácido acético

2-butoxietanol

$$\begin{pmatrix} H & H & H & H & H & H \\ I & I & I & I & I \\ - & C & - & C & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & C & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & - & C & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & - & C & - & C & - & C & - & C & - & O & - & H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H & - & - & C & -$$

Acetato de 2-butoxietil



Estes resultados podem indicar que pelo menos boa parte da reação aconteceu fora dos poros do catalisador. Já que em um material sólido as moléculas podem ser comprimidas e se tornarem relativamente curtas, há a possibilidade de reação dentro dos poros do CATINC, pois foi detectado controle difusional interno na reação.

Já que a maior distribuição de diâmetro de poro do CATINC está na faixa de 6 a 8 Å, e uma distribuição menor de diâmetros de poros na faixa de 9 a 11 Å, pode-se perceber pelos resultados dos tamanhos das moléculas que o ácido acético com comprimento de aproximadamente seis angstroms, teve dificuldade de mobilidade nos poros, enquanto que o 2-butoxietanol e o produto da reação Acetato de 2butoxietil, com esses resultados tiveram uma resistência ainda maior para passar pelos poros. Resultando assim, possivelmente numa contribuição do regime difusional configuracional das moléculas de reagente e da molécula de produto, e de regime difusional de Knudsen do ácido acético na faixa de poros de 9 a 11 Å no catalisador HPW incluso em sílica.

4.8.3.2 Formação de coque no catalisador

É de se assinalar ainda a importância que assume a estrutura porosa do catalisador, essa dificuldade de mobilidade da molécula do produto (Acetato de 2-butoxietil) devido ao seu tamanho em relação ao diâmetro de poro do catalisador, pode promover a formação de coque nos poros.

Foi observado que após 750 minutos a 95ºC de reação se percebeu uma mudança na coloração do CATINC de branca (figura 19) para marrom, como mostra a figura 40.



Figura 40. Provável formação de coque no catalisador HPW incluso em sílica

Resultando em uma provável formação de coque no catalisador. a coqueficação em catalisadores ácidos resulta de reações que envolvem como intermediários carbocátions formados na superfície dos catalisadores em centros ácidos de Brønsted ou de Lewis [7]. No caso do catalisador HPW incluso em sílica, possuem centros ácidos de Brønsted.

4.9 Proposta do mecanismo da reação

Com o estudo da variação das proporções molares dos reagentes, pode se obter uma proposta de mecanismo de catálise em superfície, comparando os resultados com mecanismos teóricos já ratificados na literatura. Mostrou-se o perfil de conversão em produto da reação na figura 41 cujas proporções utilizadas foram 1:4; 1:2; 1:1; 2:1; 4:1, sendo sempre o primeiro termo da proporção o ácido acético (1:4 = 1 de *Ac* para 4 de *BUTOL*).



Figura 41. Proporções molares em relação à conversão em produto. Condições: reação sem variar o caudal (volume total da reação = 10 mL) Temperatura = 95°C; massa CATINC = 0,5 g; Velocidade de agitação = 600 rpm.

Na figura 41 a proporção 1:2 (excesso de 2-butoxietanol) foi a que mostrou a maior conversão da reação, apesar da reação 4:1 mostrar-se mais rápida.

Como não mudou o volume total da reação na figura 39, quando se variou as proporções molares dos reagentes, a quantidade de matéria em mol dos reagentes em cada reação foi diferente, como se pode observar no apêndice E. Por esta razão fica mais bem apresentada os resultados da variação das proporções molares dos reagentes na figura 42 que exibe a quantidade de matéria do produto formado em função do tempo.



Figura 42. Quantidade de matéria de produto formado em função do tempo. Condições: reação sem variar o caudal (volume total da reação = 10 mL) Temperatura = 95°C; massa CATINC = 0,5 g; Velocidade de agitação = 600 rpm.

Na figura 42 a reação 1:1 diferente da figura 41 é a que apresenta a maior quantidade de produto formado. A partir da Figura 42 apresentou-se o gráfico da Velocidade inicial da reação em função da razão das proporções molares dos reagentes na figura 43.



Figura 43. Perfil da velocidade inicial em função da variação molar dos reagentes. Razões molares: 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0.

A velocidade inicial foi determinada através da inclinação das curvas na secção da reta de 0 a 360 minutos da figura 42. Como a razão de 1, na figura 43 é aproximadamente a proporção com maior velocidade da reação pode-se sugerir o modelo de mecanismo Langmuir-Hishelwood (LH), já que este modelo diz que os reagentes, numa reação A + B \rightarrow produto, A e B adsorvem na superfície para a formação do produto.

$$A(ads.) + B(ads.) \rightarrow produto, \quad v = k\theta_A \theta_B \quad equação 13.$$

Onde,

 θ_A = número de sítios ocupados por A / número total de sítios

 $\theta_{\rm B}$ = número de sítios ocupados por B / número total de sítios

Os heteropoliácidos apresentam sítios de Brönsted confinados e têm bastante afinidade por compostos polares, principalmente aqueles contendo oxigênio na estrutura molecular [10]. Então é de se esperar que o 2-butoxietanol adsorva nesses sítios, competindo com o ácido acético na ocupação dos sítios ativos superficiais. Mas, o perfil do resultado na figura 43 não descarta também o modelo de mecanismo Eley-Ridel (ER), que diz, que apenas um dos reagentes é adsorvido para a formação do produto.

$$A(ads.) + B(I) \rightarrow produto,$$
 $v = k C_{A(adsorvida)}C_B$ equação 16.

Vejamos a seguinte comparação, Considerando o modelo de mecanismo LH, a baixa velocidade na razão 0,25 (excesso de BUTOL = 1:4) pode ser explicada pelas altas concentrações de A, Digamos "A" 2-butoxietanol for muito mais fortemente adsorvido que o outro, "B" ácido acético ($K_A c_A >> K_B c_B$).

O reagente A torna-se inibidor da reação. Isso é bem razoável de se supor, pois, sendo A mais fortemente adsorvido que B, os sítios ativos serão "ocupados" preferencialmente por moléculas de A, sobrando nenhum "espaço" para B, diminuindo a probabilidade de ambos estarem presentes próximos entre si na superfície e consequentemente, inibindo a reação na superfície [5].

Por outro lado, Considerando o modelo de mecanismo ER, em altas concentrações de A (2-butoxietanol) na razão de 0,25 da figura 43, quando este reagente for fortemente adsorvido, ocorre uma saturação da superfície por A e, a partir daí, a

velocidade é diretamente proporcional apenas à concentração do reagente B (tornase de ordem zero em relação à concentração do reagente A) consequentemente apresentando também baixa velocidade de reação.

Portanto, não é plausível admitir um modelo de mecanismo sem o valor $\theta_A e \theta_B$ para a reação de ácido acético com 2-butoxietanol no CATINC, Já que o resultado observado na figura 43 está de acordo com as discussões acima, não podendo assim, diferenciar entre os dois modelos teóricos.

Ainda analisando os resultados da figura 43, na razão 2 que está no mesmo patamar da razão 1, há ligeiramente um acréscimo na velocidade, que depois, na razão 4 dos reagentes, acontece uma queda na velocidade da reação. Presume-se assim que uma proporção equilibrada dos reagentes promove uma maior velocidade da reação e um maior rendimento, por isso, escolheu-se a razão 1 ou a proporção molar dos reagentes 1:1 para os estudos da reação de esterificação do ácido acético com 2butoxietanol.

4.9.1 Esquema proposto para a reação

A partir do esquema apresentado por Kovalchuck, T.V. [50] de uma reação de esterificação de ácido acético com um álcool primário com catalisadores ácidos sólidos. Foi assim Proposto o esquema abaixo:



Onde, $R = CH_2OC_4H_9$
CONLUSÃO E PERSPECTIVAS

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O estudo da reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol mostrou-se uma boa rota de síntese para o acetato de 2-butoxietil, na presença do catalisador HPW incluso na sílica. Com a proporção molar dos reagentes de 1:1, utilizando apenas uma dosagem de 5% do catalisador em relação à massa total dos reagentes o qual apresentou um TOF superior a 240 h⁻¹, isto é, os sítios sendo usados para converter os reagentes em produto por mais de 240 vezes por hora de reação. Contudo, o estudo desta reação de esterificação teve como destaque principalmente a formação do produto sem a utilização de solventes, com uma eficiência atômica de 100% e pela atividade catalítica mostrada pelo HPW incluso na sílica, ser maior que a reação não-catalisada, inserindo assim, a premissa que rege a química verde para geração de substâncias.

A investigação das limitações difusionais a transferência de massa possibilitou o maior entendimento na utilização de catalisadores microporosos levando em conta o tamanho das moleculas no sistema, abrindo um leque sobre em quais condições reacionais deseja-se trabalhar de acordo com cada objetivo.

Finalmente, os Heteropoliácidos mostraram-se mais uma vez eficazes em reações de esterificação por causa da sua natureza ácida. A fácil preparação do CATINC, e a vasta possibilidade de inclusão dos HPAs para a produção de novos materiais através do processo sol-gel, aponta um excelente caminho para futuras pesquisas utilizando HPAs em diferentes matrizes ou diferentes HPAs na matriz sílica. O estudo adsortivo nesses materiais, como no caso do CATINC é um trabalho promissor na ajuda da elucidação do mecanismo reacional e no comportamento difusional de transferência de massa, já que se encontram poucos trabalhos deste tipo sobre esses materiais.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

 [1] LENARDÃO, J.; FREITAG, R. A.; DABZOUB, J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA,
 C. C. "Green Chemistry"- Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de Ensino e Pesquisa. Química Nova, vol. 26, no. 1, 2003.

[2] ANASTAS, P. T.; WARNER, J.; Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: Oxford, 1998.

[3] DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, vol. 25, Supl. 1, 12-13, 2002.

[4] SAMPAIO, S. Luciano. Oxibromação do anisol na presença do ácido dodecafosfotungstico (HPW) e peróxido de hidrogênio– uma alternativa "limpa". Dissertação de mestrado, UESB, Jequié – BA, maio de 2008.

[5] DE SOUZA, E. Fundamentos de termodinâmica e cinética química. Coleção Didática. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005, 341p.

[6] CLARK, J. H.; RHODES, C. N.; Clean synthesis using porous inorganic solid catalystsand supported reagents; RSC Clean Technolgy Monographs: Cambridge, 2000.Capítulos 1 e 4.

[7] FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1987.

[8] HAGEN,: A Practical Approach, 2nd Ed.; Journal Industrial Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Capítulo 1, pp. 1-13, 2006.

[9] NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. Fundamentos de físico-química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Porto Alegre – RS: Artmed Editora S.A., 2002, 299p.

[10] SANTOS, G.L.G. Acilação de Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno usando o Ácido Dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO2) como catalisador e Acetonitrila como solvente, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007. [11] FORMOSINHO, S.J. **Fundamentos de cinética química**. Edição Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982, 255p.

[12] MOORE, W. J. **Físico-química**. Tradutor Ivo Jordan. 4^a edição Americana. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1999, 866p.

[13] THOMAS, J.M., THOMAS, W.J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**, Weinheim, VCH, 1997.

[14] CONORS, K.A.; **Chemical Kinetics**, The study of Reaction Rates In Solution. New York, VCH, 1932, 480p.

[15] H2G2. **Size Matters: How big are molecules?**. Disponível em: http://h2g2.com/approved_entry/A791246>. Acesso em: 08/09/2014 .

[16] SIMPSON, J. Organic structure determination using 2-d nmr spectroscopy, a problem-based approach. 2^a edição, department of chemistry, Massachusetts institute of technology, Cambridge, MA, USA: editora AP, 2011, 540p.

[17] KOZHEVNIKOV, I. V. Advances in Catalysis by heteropolyacids. **Russian Chemical Reviews**., 56, 1417-1443, 1987.

[18] CARDOSO, L.A.M., Heteropolicompostos Keggin na Síntese de Cetonas Aromáticas por Acilação de Friedel-Crafts e por Oxidação de Compostos Aromáticos com Peróxido de Hidrogênio, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

[19] GOMES, W.A.J. Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação de Friedel-Crafts e à síntese de chalconas, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

[20] SILVA, C. S. Estudo da Acilação do Anisol com Anidrido Acético usando o solvente acetonitrila na presença do Ácido Dodecafosfotúngstico (HPW/Si₄₀) suportado em sílica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007.

[21] FARIAS, R. R. Estudo do comportamento catalítico do ácido fosfotúngstico suportado em sílica na esterificação do ácido acrílico com 1-butanol.

Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, maio de 2014.

[22] ARAÚJO, D. M. Bromação do anisol via oxidação de brometo – uma alternativa limpa na síntese de bromoarenos. Relatório de estágio, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2012.

[23] MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. **Department of Environmental Chemical Engineering**, Kogakuin University, Tokyo, Japan, 2001.

[24] MISONO, M; ONO, I.; KOYANO, G.; AOSHIMA, A.; Heteropolyacids: Versatile green catalysis usable in a variety of reaction media, Pure Applied Chemical 72, 1305, 2000.

[25] TIMOFEEVA, M.N.; MATROSOVA, M.M.; RESHETENKO, T.V.; AVDEEVA, L.B.; BUDNEVA, A.A.; AYUPOV, A.B.; PAUKSHTIS, E.A.; CHUVILIN, A.L.;. VOLODIN, A.V.; LIKHOLOBOV, V.A.; Filamentous carbons as a support for heteropoly acid, **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical 211, 131, 2004.

[26] RAO, P.M.; WOLFSON, A.; LANDAU, M.V.; HERSKOWITZ, M.; Efficient immobilization of 12-tungstophosphoric acid catalyst at the surface of silica support grafted with alumina, **Catalysis Communications** 5, 327, 2004.

[27] WEBB, P. A.; ORR, C.; Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997; p 24.

[28] CORMA, A.; Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, **Chemical Reviews** 95, 559, 1995.

[29] KOZHEVNIKOV, I.V.; Catalysis for Fine Chemicals, in: **Catalysis by Polyoxometalates**, vol. 2, Wiley, Chichester, 2002.

[30] FERREIRA, P. Et al. Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a sílica matrix as catalyst. **Applied Catalyst B: Environmental**, 91, 416-422, 2009. [31] CAETANO, C.S. et al. Esterification of free fatty acids with metanol using heteropolyacids immobilized on sílica. **Catalysis Comunications**, 9, 1996-1999, 2008.

[32] CASTANHEIRO, J. E.; RAMOS, A. M.; I. M. FONSECA; VITAL, J. Esterification of acetc acid by isomylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A**: General 311, 17-23, 2006.

[33] SOLOMONS, G., FRYHLE, C.; Química Orgânica – volume 2. Tradução de Maria Lúcia Godinho de Oliveira. 9ª edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011, 496p.

[34] SILVA, G. S. B. Estudo da atividade do ácido fosfotúnsgtico suportado em sílica na reação de esterificação do mentol. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2013.

[35] UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR. Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org083/org083.html>. Acesso em: 12/02/2014

[36] TERMOPRINT. Disponível em: http://www.termoprint.com.br/pdf/dx4s.pdf. Acesso em: 12/02/2014

[37] AKAD. Disponível em: < http://www.akad.com.br/suprimentos-akad/msds-dastintas-infiniti-modelos-fina>. Acesso em: 12/02/2014

[38] Li, Y. Solubilities of CO₂ capture absorbents 2-ethoxyethyl ether, 2-butoxyethyl acetate and 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acetate. **Fluid Phase Equilibria** Volume 370, Pages 1–7, 2014.

[39] QIAO, Y.;TENG, J.; MA L.; QIAN J.; WU Y. Synthesis of 2-butoxyethyl acetate catalyzed by ionic liquid of 1-methyl-3-butylimidazolium hydrosulfate. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 30(6): 1347, 2011.

[40] IZUMI, Y.; HISANO, K.; HIDA, T., Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media. **Applied Catalysis A**: General, 181, 277-282, 1999.

[41] TROPECÊLO, A. I.; CASIMIRO, M. H.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. **Applied Catalysis A**: General 390, 183-189, 2010.

[42] KOZHEVNIKOVA, E.F.; QUARTARARO, J.; KOZHEVNIKOV, I.V.; Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid, **Applied Catalysis A**: General 245, 69, 2003.

[43] KENGAKU, T.; MATSUMOTO, Y.; NA, K.; MISONO, M.; Michael addition in the pseudoliquid phase of heteropoly compounds, **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical 134, 237, 1998.

[44] PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quimica Nova**, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005.

[45] PINTO, V.H.A. e; Síntese e caracterização de um novo agente sililante imobilização na sílica gel em meio aquoso. Trabalho de conclusão de curso (Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2010.

[46] KOZHEVNIKOV, I.V., Friedel–Crafts acylation and **related reactions catalyzed by** heteropoly acids, Applied Catalysis A: General, 256, 3, 2003.

[47] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7^a edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007, 490p.

[48] SILICYCLE. Catalysis Definitions and Calculation. Disponível em: ">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-catalysis-definitions-and-calculation>">http://www.silicycle.com/products/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-heterogeneous-catalysts/siliacat-het

[49] YADAV, G.D.; BHAGAT, R.D.; Experimental and theoretical analysis of Friedel– Crafts acylation of thioanisole to 4-(methylthio)acetophenone using solid acids, **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical 235, 98,2005.

[50] KOALCHUK, T. V. et al. Oniumsilica-immobilized-Keggin acids: Acidity and catalytic activity for ethyl *tert*-butyl ether synthesis and acetic acid esterification with ethanol. **Journal of Catalysis** 263, 247-257, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICES

APÊNDICE A – Comprimentos de ligação das moléculas

Cálculos do programa ChemBioOffice 3D Ultra.

Ácido acético:

```
--MM2 Minimization-
Optimal bond length of 1.509Å taken from the Measurements window for [C(1)-C(2)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(1)-H(4)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(1)-H(5)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(1)-H(6)]
Optimal bond length of 1.208Å taken from the Measurements window for [C(2)-O(3)]
Optimal bond length of 1.338Å taken from the Measurements window for [C(2)-O(7)]
Optimal bond length of 0.972Å taken from the Measurements window for [O(7)-H(8)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(7)-Lp(9)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(7)-Lp(10)]
Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).
 Iteration 12: Minimization terminated normally because of an insignificant change in the varying measurements
                   0.0000
 Stretch:
                   1.0083
 Bend:
 Stretch-Bend:
                  0.0000
                  -0.3003
 Torsion:
 Non-1,4 VDW: -0.0658
  1,4 VDW:
                   0.6150
 Dipole/Dipole:
                  4.6839
Total Energy:
                  5.9411 kcal/mol
Calculation completed
```

2-butoxietanol:

```
--MM2 Minimization--
Optimal bond length of 1.523Å taken from the Measurements window for [C(1)-C(2)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(1)-H(3)]
Optimal bond length of 1.113\text{\AA} taken from the Measurements window for [C(1)-H(4)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(1)-H(5)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(2)-H(6)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(2)-H(7)]
Optimal bond length of 1.523Å taken from the Measurements window for [C(2)-C(8)]
Optimal bond length of 1.514Å taken from the Measurements window for [C(8)-C(9)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(8)-H(10)]
Optimal bond length of 1.113Å taken from the Measurements window for [C(8)-H(11)]
Optimal bond length of 1.389Å taken from the Measurements window for [C(9)-O(12)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(9)-H(13)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(9)-H(14)]
Optimal bond length of 1.389Å taken from the Measurements window for [O(12)-C(15)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(12)-Lp(23)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(12)-Lp(24)]
Optimal bond length of 1.505Å taken from the Measurements window for [C(15)-C(16)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(15)-H(17)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(15)-H(18)]
Optimal bond length of 1.408Å taken from the Measurements window for [C(16)-O(19)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(16)-H(20)]
Optimal bond length of 1.111Å taken from the Measurements window for [C(16)-H(21)]
Optimal bond length of 0.961Å taken from the Measurements window for [O(19)-H(22)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(19)-Lp(25)]
Optimal bond length of 0.600Å taken from the Measurements window for [O(19)-Lp(26)]
Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).
  Iteration 11: Minimization terminated normally because of an insignificant change in the varying measurements
  Stretch:
                    0.0000
 Bend:
                   2.9382
                  0.0002
  Stretch-Bend:
  Torsion:
  Non-1,4 VDW:
                  -1.0529
  1,4 VDW:
                   7,1207
  Dipole/Dipole: -0.2704
Total Energy:
                    8.7718 kcal/mol
Calculation completed
```

Acetato de 2-butoxietil:

	1	MM2 Min	imi	zation-							
Optimal	bond	length	of	1.523Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(1)-C(2)]
Optimal	bond	length	of	1.523Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(1)-C(3)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(1)-H(12)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(1)-H(13)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(2)-H(14)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(2)-H(15)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(2)-H(16)]
Optimal	bond	length	of	1.514Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(3)-C(4)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(3)-H(17)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(3)-H(18)]
Optimal	bond	length	of	1.389Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(4)-O(5)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(4)-H(19)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(4)-H(20)]
Optimal	bond	length	of	1.389Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[O(5)-C(6)]
Optimal	bond	length	of	1.505Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(6)-C(7)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(6)-H(21)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(6)-H(22)]
Optimal	bond	length	of	1.389Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(7)-O(8)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(7)-H(23)]
Optimal	bond	length	of	1.111Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(7)-H(24)]
Optimal	bond	length	of	1.338Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[O(8)-C(9)]
Optimal	bond	length	of	1.509Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(9)-C(10)]
Optimal	bond	length	of	1.208Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(9)-O(11)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(10)-H(25)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(10)-H(26)]
Optimal	bond	length	of	1.113Å	taken	from	the	Measurements	window	for	[C(10)-H(27)]
Note: So	ome pa	aramete	rs	are not	final:	ized	(Qua	lity = 3).			
Iterat	cion	192: M	ini	mization	n term:	inated	i no	rmally because	e of an	insi	ignificant change in the varying measurements
Strete	ch:		0.	0098							
Bend:			2.	1444							
Stretch-Bend:			Ο.	0001							
Torsion:			-0.	2932							
Non-1,4 VDW:			-0.	2864							
1,4 VDW:			13.	3447							
Dipole/Dipole:		ole:	2.	6439							
Total Er	nergy	: Sec. 2	17.	5633 kca	al/mol						
Calculat	cion (complet	ed			4					

O cáculo do ângulo de ligação presente nos reagentes e no produto foi da seguinte maneira:

c, c, 2 123°

média das ligações C-O = 142 pm + C=O = 122 pm / 2 = 132

| cos 123º |x 132 = <u>72 pm</u>

APÊNDICE B – Primeira derivada para determinação do ponto de intercessão da titulação Potenciométrica.



Figura 44. Primeira derivada da curva de titulação.

APÊNDICE C – Análise química elementar do CATINC por XRF (fluorescência de raios X).

Valores encontrados utilizando o XRF no catalisador incluso.

Espécie Química	% (m/m)
Oxigênio - O	46,1181
Silício – Si	45,3009
Tungstênio - W	8,4687
Fósforo - P	0,1122
	Total 100, base g.

Cálculos:

n = 2,8824 mol de O

n = 0,04606 mol de W

 $n = 3,6229 \times 10^{-3} \text{ mol de P}$

Relação molar Tungstênio e Fósforo

 $razão = \frac{0,04606 \text{ mol de W}}{3,6229 \times 10^{-3} \text{ mol de P}} = 12,72$ Proporção molar $\approx 1:12$

• Percentagem de ânion Keggin no HPW incluso em sílica

 $H_3PW_{12}O_{40}\\$

 $3,6229 \times 10^{-3}$ mol de P x 40 = 0,146516 mol

2,8824 mol de O ----- 46,1181 %

0,146516 mol de O ----- X %

X = 2,3442 % de O

2,3442 % de O + 8,4687 de W + 0,1122 de P = 10,93 %

APÊNDICE D - CG-MS do acetato de 2-butoxietil

Espectro de massa do acetato de 2-butoxietil (PM = 160)



Prop. molar 1:4	№ de mol	Volume (mL)	Prop. molar 1:2	№ de mol	Volume (mL)
Ácido Acético	0,017433	1	Ácido Acético	0,0296361	1,7
2-butoxietanol	0,0671742	9	2-butoxietanol	0,0619495	8,3
Prop. molar 1:1			Prop. molar 2:1		
Ácido Acético	0,052455	3	Ácido Acético	0,0801918	4,6
2-butoxietanol	0,052455	7	2-butoxietanol	0,0403056	5,4
Prop. molar 4:1					
Ácido Acético	0,1098279	6,3			
2-butoxietanol	0,027616	3,7			

APÊNDICE E – Quantidade de matéria em relação as proporções molares dos reagentes

APÊNDICE F – Cromatograma do CG-FID da reação de esterificação de ácido acético com 2-butoxietanol.



APÊNDICE G - Trabalhos publicados e trabalhos submetidos aprovados

• EVENTO: 52° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Aplicação da matriz Doehlert na otimização da reação de esterificação mentol com ácido acético usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SIO₂) como catalisador.

AUTORES: Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, BaraquízioNascimento,Nemésio Matos Oliveira Neto.

PERÍODO: 14a 18 de Outubro de 2012.

LOCAL: Pernambuco - Recife.

• EVENTO: 52° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Esterificação do mentol com ácido acético na presença de ácido fosfotúngstico (HPW) incluso em sílica.

AUTORES: Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Baraquízio Nascimento, Nemésio Matos Oliveira Neto.

PERÍODO: 14a 18 de Outubro de 2012.

LOCAL: Pernambuco - Recife.

• EVENTO: 52° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Utilização de heteropoliácidos como catalisador em reação de bromação do anisol.

AUTORES: Daniel Moreira Araújo Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Baraquízio Nascimento, Nemésio Matos Oliveira Neto.

PERÍODO: 14a 18 de Outubro de 2012. LOCAL: Pernambuco - Recife.

• EVENTO: V Encontro de Química da Bahia e I Encontro de Educação Científica do Recôncavo da Bahia. TÍTULO: Bromação do Anisol Via Oxidação de Brometo - Uma Alternativa Limpa na Síntese de Bromoarenos.

AUTORES: Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Alex Lomanto.

PERÍODO: 09 a 11 de Novembro de 2012.

LOCAL: UFRB - Amargosa - Bahia.

• EVENTO: V Encontro de Química da Bahia e I Encontro de Educação Científica do Recôncavo da Bahia.

TÍTULO: Produção de ésteres utilizando heteropoliácidos (HPW) como catalisador limpo.

AUTORES: Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 09 a 11 de Novembro de 2012.

LOCAL: UFRB - Amargosa - Bahia.

• EVENTO: V Encontro de Química da Bahia e I Encontro de Educação Científica do Recôncavo da Bahia.

TÍTULO: Utilização do Método de Monte Carlo no estudo de reações químicas heterogêneas.

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 09 a 11 de Novembro de 2012.

LOCAL: UFRB - Amargosa - Bahia.

• EVENTO: V Encontro de Química da Bahia e I Encontro de Educação Científica do Recôncavo da Bahia.

TÍTULO: Uso de heteropoliácidos do tipo Keggin nas reações de esterificação do ácido acrílico.

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Gálber Santos Brito da Silva, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto. PERÍODO: 09 a 11 de Novembro de 2012.

LOCAL: UFRB - Amargosa - Bahia.

• EVENTO: 53° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Inclusão do fator estérico num modelo estocástico baseado no método de monte carlo: Aplicação no estudo de reações químicas irreversíveis.

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto, Alex Lomanto Coutro, Felipe Augusto Oliveira.

PERÍODO: 14 a 18 de Outubro de 2013. LOCAL: Rio de Janeiro/RJ.

• EVENTO: 53° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Produção de ésteres acrílicos via catálise heterogênea utilizando heteropoliácidos como catalisador.

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto, Alex Lomanto Coutro, Felipe Augusto Oliveira.

PERÍODO: 14 a 18 de Outubro de 2013.

LOCAL: Rio de Janeiro/RJ.

• EVENTO: 53° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Síntese e caracterização do ácido fosfotungstico suportado em matriz sílica para uso em reação de esterificação do mentol AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto, Alex Lomanto Coutro, Felipe Augusto Oliveira. PERÍODO: 14 a 18 de Outubro de 2013.

LOCAL: Rio de Janeiro/RJ.

• EVENTO: 54° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Produção do acetato de 2-butoxietil via ácido fosfotúngstico incluso em sílica

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto, Alex Lomanto Couto. PERÍODO: 03 a 07 de Outubro de 2014. LOCAL: Natal/RN.

• EVENTO: 54° Congresso Brasileiro de Química

TÍTULO: Estudo do processo adsortivo do 1-butanol e ácido acrílico no catalisador sólido ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO2)

AUTORES; Daniel Moreira Araújo, Ravir Farias Rodrigues, Luiz Augusto Martins Cardoso, Nemésio Matos de Oliveira Neto, Alex Lomanto Couto. PERÍODO: 03 a 07 de Outubro de 2014. LOCAL: Natal/RN.