

## Estabilidade de heteropoliácidos suportados em faujasita e aplicados em reação de esterificação

Mateus F. Paiva<sup>1\*</sup> (IC), Elon F. de Freitas<sup>1</sup> (PG), Fernanda A. Araújo<sup>1</sup> (IC), Rodrigo de S. Silva<sup>1</sup> (IC), José A. Dias<sup>1</sup> (PQ), Sílvia C. L. Dias<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, C. P. 4478, 70904-970, Brasília DF.

Palavras Chave: Ácido fosfotungstico, Ácido silicotungstico, Faujasita, Esterificação, Lixiviação.

### Introdução

A estabilidade de catalisadores é um aspecto fundamental em catálise. No caso de catalisadores suportados a interação entre suporte e a fase ativa deve ser grande o suficiente para que ocorra a mínima lixiviação. Uma baixa lixiviação contribui no aumento da vida útil do catalisador, podendo este ser reutilizado.<sup>1</sup> H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW) e H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HSiW) são os heteropoliácidos (HPAs) mais fortes e foram inseridos na zeólita Y, pelo método de impregnação incipiente. Esses materiais podem ser utilizados em reações de esterificação de ácido acético com alcoóis de cadeia pequena para obtenção de ésteres de elevado valor industrial.<sup>2</sup> No presente trabalho os materiais preparados foram aplicados na reação de esterificação do ácido acético com n-butanol e reutilizados.

### Resultados e Discussão

Os materiais contendo diferentes quantidades de HPW ou HSiW em zeólita Y (x%HPA/Y) foram analisados por FT-IR, o qual confirmou a presença e manutenção dos HPAs na zeólita pelo crescimento da banda na região de 893 cm<sup>-1</sup>. Os DRX revelaram que com o aumento da quantidade de HPA suportado, a zeólita apresentou perda aparente e gradual de cristalinidade com valores que variaram de 26 a 50%, respectivamente. Isso provavelmente ocorre devido à remoção de alumínio da rede da zeólita provocado pela presença dos HPAs nos poros. FRX/EDX foi utilizado para determinar a quantidade de HPA suportado em zeólita Y. Resultados de <sup>31</sup>P MAS RMN (Figura 1) indicaram uma forte interação do HPW com a zeólita (-12,6 ppm). O teste de lixiviação realizado no espectrofotômetro UV-Vis, de acordo com a literatura<sup>3</sup> indicou lixiviação entre o suporte e os HPAs com valor máximo de 9,8% (Tabela 1). O experimento reacional ocorreu em microreatores de 5 mL utilizando 10% (m/m) de catalisador em relação à massa de ácido acético; ativação dos catalisadores a 300 °C/1 h; proporção molar ácido acético:n-butanol 1:2; temperatura de 100 °C por 100 min. Valores de conversão obtidos da quantificação por CG/FID (Tabela 1) indicaram que alguns dos materiais preparados são catalisadores

bem ativos para a reação testada e podem ser reutilizados em pelo menos dois ciclos.

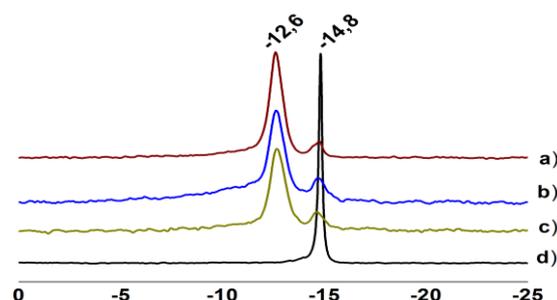


Figura 1. Espectros MAS RMN: a) 19% HPW/Y; b) 37% HPW/Y; c) 39% HPW/Y; d) HPW puro.

Tabela 1. Lixiviação média dos HPAs (%) em 90 min de experimento e conversões (%) para 1° e 2° ciclo reacionais na esterificação (100 min).

Amostra	Lixiviação (%)	Conversão (%)	
		1° ciclo	2° ciclo
19%HPW/Y	1,9	42	26
37%HPW/Y	4,3	84	70
39%HPW/Y	4,9	97	42
22%HSiW/Y	3,7	31	29
29%HSiW/Y	4,2	44	43
33%HSiW/Y	9,8	73	40

### Conclusões

Há uma relativa estabilidade na interação entre o HPA e o suporte para a maioria dos materiais, justificada pela baixa lixiviação. Os materiais mais promissores foram os de 37% HPW/Y e 29% HSiW/Y com boa reprodutibilidade no primeiro e segundo ciclo reacional.

### Agradecimentos

Ao DPP/IQ/UnB, CAPES, MCT/CNPq, FINATEC, FAP-DF, FINEP/CTPetro, FINEP/CTInfra e Petrobras.

<sup>1</sup> Jin, D.; Gao, J.; Hou, Z.; Guo, Y.; Lu, X.; Zhu, Y.; Zheng, X. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 352, 259.

<sup>2</sup> Blagov, S.; Parada, S.; Bailer, O.; Moritz, P.; Lam, D.; Weinand, R.; Hasse, H. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 753.

<sup>3</sup> Alsalmé, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 349, 170.