



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALEX DE NAZARÉ DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS A PARTIR DE
CAULIM *FLINT* E ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO CATALÍTICO
NA ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL**

BELÉM – PARÁ – 2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ALEX DE NAZARÉ DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS A PARTIR DE
CAULIM *FLINT* E ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO CATALÍTICO
NA ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento.

Área de Concentração – Físico-Química

BELÉM – PARÁ – 2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicidade (CIP) de acordo com ISBD
Biblioteca ICEN/UFPA-Belém-PA**

O48s Oliveira, Alex de Nazaré de

Síntese e caracterização de materiais catalíticos a partir de caulim *flint* e estudo comparativo do desempenho catalítico na esterificação do eugenol / Alex de Nazaré de Oliveira. - 2019.

Orientador: Luís Adriano Santos do Nascimento

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

1. Catálise. 2. Catálise heterogênea. 3. Caulim. 4. Esterificação. 5. Eugenol. I. Título.

CDD 22. ed. – 547.215

Elaborado por Leila Maria Lima Silva – CRB-458/81

ALEX DE NAZARÉ DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS A PARTIR DE
CAULIM *FLINT* E ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO CATALÍTICO
NA ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Química.
Instituto de Ciências Exatas e Naturais.
Universidade Federal do Pará.
Orientador: Prof. Dr. Luís Adriano Santos do
Nascimento.
Área de Concentração – Físico-Química

Data da aprovação: Belém-Pará 29 / 07 / 2019

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento
Faculdade de Biotecnologia – ICB – Universidade Federal do Pará – Orientador

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
Faculdade de Química – ICEN – Universidade Federal do Pará – Membro

Prof.^a Dr.^a. Luiza Helena de Oliveira Pires
Escola de Aplicação da UFPA – Membro

Prof.^a Dr.^a. Fabíola Fernandes Costa
Campus Universitário de Salinópolis da UFPA – Membro

Prof.^a Dr.^a. Danila Teresa Valeriano Alves
Faculdade de Biotecnologia – ICB – Universidade Federal do Pará – Membro



Serviço Público Federal
Universidade Federal do Pará
Instituto de Ciências Exatas e Naturais
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA



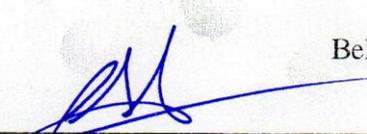
**ATA DA DEFESA DE TESE DE
DOUTORADO DO ALEX DE
NAZARE DE OLIVEIRA
REALIZADA NO DIA 29 DE JULHO
DE 2019.**

Ao vigésimo nono dia do mês de julho de 2019, no auditório de Química - Ensino, realizou-se a sessão de defesa pública de tese de Doutorado do candidato ao título de Doutor em Química, **Alex de Nazaré de Oliveira**, a banca examinadora foi constituída pelos professores: Dra. Fabiola Fernandes Costa (UFPA), Dra. Luiza Helena de Oliveira Pires (UFPA), Dra. Danila Teresa Valeriano Alves (UFPA), Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA), e o Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento (UFPA), presidente da sessão. Após apresentação da sua tese intitulada: **“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS A PARTIR DE CAULIM FLINT E ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NA ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL”** Emite o seguinte parecer:

O candidato apresentou de forma clara e organizada, demonstrando domínio e conhecimento teórico sobre o tema. Em seguida a banca fez as arguições cabíveis e sugestões, o aluno respondeu de forma segura demonstrando solidez nas respostas.

Dessa forma, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

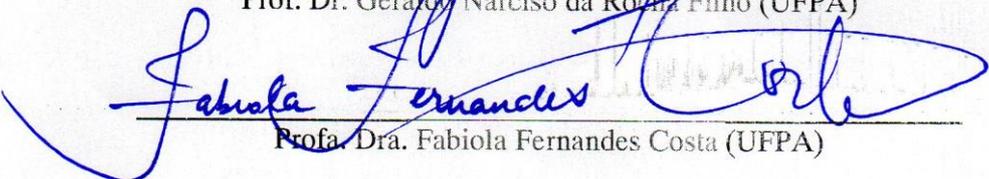
Belém, 29 de julho de 2019.



Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento (UFPA)



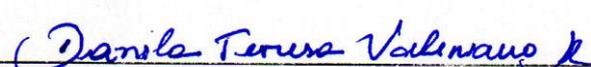
Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA)



Profa. Dra. Fabiola Fernandes Costa (UFPA)



Profa. Dra. Luiza Helena de Oliveira Pires (UFPA)



Profa. Dra. Danila Teresa Valeriano Alves (UFPA)

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus pela vida e força inigualável, trazendo paz nos momentos necessários.
- ✓ Ao meu filho André Cardoso de Oliveira pelo amor, apoio e incentivo durante a realização deste curso, aceitando minhas escolhas mesmo sem muitas vezes entender meu propósito.
- ✓ A minha mãe Alberina Luíza de Oliveira e ao meu padrasto Alberto João da Silva por acreditarem em meu potencial, pelo apoio afetivo, emocional e o amor incondicional sem o qual eu não conseguiria continuar. Aos meus irmãos e irmãs, sobrinhos que também fica minha eterna gratidão.
- ✓ Aos meus avós Carlos Couto de Oliveira (*in memorian*) e Lucimar de Nazaré de Oliveira e tia Lucimar de Oliveira Nogueira (*in memorian*) que sempre acreditaram não somente nos estudos mais em meu potencial além me incentivarem no início de minha trajetória de estudante fica minha sincera gratidão.
- ✓ Ao meu orientador, professor Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento por ter confiança e pela orientação.
- ✓ Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPA pela oportunidade de realização deste trabalho.
- ✓ Aos colegas do LAPAC/LCO/LOA: Rogério, Wallace, Rafael, Érika Talita, Paulo, Samanta, Willison, Ozéias, Leandro, Cláudia, Vanessa, Alice, Bárbara, Madla, Ruti, Deborah e a todas e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.
- ✓ Aos professores do PPGQ pelos ensinamentos e aos técnicos pela colaboração;
- ✓ Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPA pela oportunidade de realização deste trabalho;
- ✓ Ao LAPAC, CAPES, FINEP/SIPI, FAPESPA e UNIFAP pelo suporte financeiro;
- ✓ À UFPA, instituição onde conclui toda a minha jornada acadêmica desde a graduação até o doutorado;

.....Muito obrigado!

RESUMO

O caulim *flint* amazônico, rejeito da mineração do caulim, é abundante nas áreas de extração do caulim. Seu alto teor de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 faz com que seja um interessante material de partida para síntese de materiais catalíticos ou mesoporoso como suporte catalítico via calcinação seguido de acidificação. O uso de catalisadores sólidos ácidos na esterificação do eugenol com anidrido acético pode ser um meio para produzir éster de valor agregado a baixo custo. A síntese de compostos como éster de eugenol apresenta muitas aplicações importantes para as indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética entre outras do ramo da química fina. Nesse sentido foram preparados catalisadores ecologicamente corretos a partir de um rejeito caulínico, que foi calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$, e em seguida ativado com ácido sulfúrico (4 mol L^{-1}) sob radiação de microondas (400 W por 15 minutos). Em paralelo o metacaulim *flint* foi ativado com H_2SO_4 a $2,5\text{ mol L}^{-1}$ (método convencional de aquecimento sob refluxo) para se obter metacaulim poroso como precursor para síntese do aluminossilicato mesoporoso (AlSiM) como suporte catalítico para o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) e grupos (organossulfônico) é descrito no presente manuscrito. Os diferentes catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas como DRX, fisissorção de N_2 , EDX, DRS, UV-visível, IV, TGA/DrTG e análise de acidez por titulação de ácido base. Avaliou-se o efeito da cinética na produção de acetato de eugenila sobre os catalisadores MF4W15, 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM. Através do estudo cinético melhores conversões ($> 98\%$) foram alcançadas em temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar eugenol: anidrido acético 1: 5, concentração de catalisador a partir de 2 % (m/m de substrato) com até 60 min de reação. Os resultados indicaram os catalisadores modificados quimicamente e suportados são eficazes para a conversão do eugenol em éster de eugenol obedecendo uma cinética de primeira ordem em relação ao eugenol com energias de ativações de $18,0\text{ KJ mol}^{-1}$ (MF4W15), $19,96\text{ KJ mol}^{-1}$ (10HPMo/AlSiM) e $17,13\text{ KJ mol}^{-1}$ ((3)SO₃H/AlSiM) respectivamente, o que é significativo no desenvolvimento de processos não agressivos ao meio ambiente se enquadrando no conceito de “química verde”, constituindo-se como catalisadores heterogêneos atraentes para reação de transformação orgânica. Portanto, o caulim *flint* amazônico mostrou potencial na síntese de catalisadores e suporte catalítico eficiente na esterificação do eugenol para produzir ésteres de valor agregado.

Palavras-chave: Caulim *flint*, aluminossilicato mesoporoso, eugenol, acetato de eugenila, esterificação, catálise heterogênea.

ABSTRACT

The Amazon *flint* kaolin, a waste from kaolin mining, is abundant in kaolin extraction areas. Its high content of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ makes it an interesting starting material for synthesis of catalytic materials or mesopore as catalytic support via calcination followed by acidification. The use of solid acid catalysts in the esterification of eugenol with acetic anhydride may be a means to produce value-added ester at low cost. The synthesis of compounds such as eugenol ester has many important applications for the pharmaceutical, food, cosmetic and other fine chemicals industries. In this sense, environmentally correct catalysts were prepared from a kaolinite tail, which was calcined at 750 °C and then activated with sulfuric acid (4 mol L⁻¹) under microwave radiation (400 W for 15 minutes). In parallel the *flint* metakaolinite was activated with 2.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (conventional method of heating under reflux) to obtain porous metacaolinite as precursor for mesoporous aluminosilicate synthesis (AlSiM) as catalytic support for heteropolyacid (H₃PM₁₂O₄₀ (HPMo) and (organosulfonic) groups is described in the present manuscript. The different catalysts were characterized by different techniques such as DRX, physisorption of N₂, EDX, DRS, UV-visible, IV, TGA/DrTG and acidity analysis by titration of base acid. In the kinetic study, better conversions (> 98 %) were achieved at temperatures of 100 °C, molar ratio (eugenol: acetic anhydride) 1: 5, catalyst concentration from 2 % (w/w substrate) with 60 min of reaction. The results indicated that the chemically modified and supported catalysts are effective for the conversion of eugenol to eugenol ester following a first order kinetics with respect to eugenol with energies of activations of 18,40 KJ mol⁻¹ (MF4W15), 19,96 KJ mol⁻¹ (10HPMo/AlSiM) and 17,13 KJ mol⁻¹ ((3)SO₃H/AlSiM) respectively. What is significant in the development of processes that are not aggressive to the environment are classified in the concept of "green chemistry", constituting like heterogeneous catalysts attractive for reaction of organic transformation. Therefore, Amazon *flint* kaolin showed potential in the synthesis of catalysts and catalytic support efficient in the esterification of eugenol to produce value-added esters.

Keywords: *Flint* kaolin, mesoporous aluminosilicate, eugenol, eugenyl acetate, esterification, heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURA

Figura 1	Mercado global de aromas e fragrâncias fonte: (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2018).....	20
Figura 2	Estrutura química de eugenol.....	22
Figura 3	Reação de síntese de acetato de eugenila. Tamanho molecular do eugenol (comprimento máximo ~ 0,92 nm, mínimo ~ 0,71 nm) e do acetato de eugenila (comprimento máximo ~ 1,2 nm, mínimo ~ 0,71 nm) por software Gaussian. Onde ● oxigênio, ● carbono e ● hidrogênio.	24
Figura 4	Reação de síntese de éster (R = cadeia carbônica do ácido graxo e R' = cadeia carbônica do álcool).....	27
Figura 5	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted; adaptado de (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011).....	27
Figura 6	Modelo estrutural de caulinita adaptado (ALABA et al., 2015).....	30
Figura 7	Representação esquemática das peneiras moleculares mesoporosas e das fases estruturais da família M41S incluindo MCM-41, MCM-48 e MCM-50 adaptada (KRESGE; ROTH, 2013).....	34
Figura 8	(a) Estrutura primária do ânion de Keggin; (b) Estrutura típica de um ânion α -[XM ₁₂ O ₄₀] adaptado de (FENG et al., 2010).	39
Figura 9	Probabilidade de interação do HPMo com a AlSiM adaptado de (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011).	41
Figura 10	Probabilidade de interação do MPTS com a AlSiM e durante a reação de esterificação adaptado de (ZHANG et al., 2019).	42
Figura 11	Esquema da síntese do catalisador a partir do caulim <i>flint</i>	45

Figura 12	Esquema da síntese e funcionalização do AlSiM a partir da matéria prima caulim <i>flint</i>	47
Figura 13	Esquema da síntese do AlSiM ancorado com HPMo	48
Figura 14	Curva de calibração para determinar a lixiviação do catalisador HPMo em solução (a) etanólica; (b) pós reação	53
Figura 15	Reação de esterificação do eugenol com anidrido acético sobre os catalisadores	54
Figura 16	Quantificação de perdas de HPMo por espectroscopia UV-vis e cálculo de HPMo imobilizado (a); espectros de UV-vis do HPMo lixiviado após a lavagem etanólica dos materiais suportados (b).....	60
Figura 17	Difratograma dos materiais cauliníticos (a) CF <i>in natura</i> , CF4W15 (lixiviado a 400 W por 15 min) e MF; (b) MF (lixiviado a 300 W durante 5, 10 e 15 min); (c) MF (lixiviado a 400 W durante 5, 10 e 15 min).....	61
Figura 18	Difratogramas das amostras (a) CF, MF e MFL; (b) AlSiM não calcinada e calcinada	63
Figura 19	Difratogramas das amostras de AlSiM: (a) funcionalizadas com MPTS; (b) ancoradas com HPMo.....	64
Figura 20	DRX dos materiais mesoporosos suportados com HPMo, do AlSiM e do HPMo (a) baixo ângulo; (b) alto ângulo.....	65
Figura 21	Isotermas de fisissorção de N ₂ das amostras lixiviadas por microondas com potência (a) 400W e (b) 300W	67
Figura 22	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de poros das amostras MFL, AlSiM e HPMo suportado no AlSiM.	70
Figura 23	Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição de poros das amostras AlSiM e AlSiM funcionalizada com MPTS.	71

Figura 24	Espectros de IV das amostras (a) HPMo, AlSiM e AlSiM suportada com HPMo; (b) AlSiM e AlSiM funcionalizada com MPTS.	75
Figura 25	Espectros DRS de amostras de HPMo, AlSiM não suportada e suportada. ...	78
Figura 26	Estabilidade térmica determinada por TGA/DrTG do AlSiM, HPMo e AlSiM suportada com HPMo (a) TGA e (b) DrTG.	80
Figura 27	Estabilidade térmica determinada por TGA/DrTG da AlSiM e (x)SO ₃ H/AlSiM (a) TGA e (b) DrTG.....	81
Figura 28	Curvas de TGA/DrTG dos catalisadores sem e com piridina adsorvida: (a) catalisadores de metacaulim acidificada em microondas; (b) catalisadores de AlSiM funcionalizadas com MTPS; (c) catalisadores de AlSiM ancorada com HPMo.....	85
Figura 29	Espectros de IV de adsorção de piridina nos catalisadores.....	87
Figura 30	Proposta de mecanismo para a reação de acetilação do eugenol sobre catalisador sólido ácido.....	93
Figura 31	Efeito da temperatura de reação de esterificação. Condições da reação: razão molar EugOH: AA.....	95
Figura 32	Efeito da razão molar entre os reagentes (EugOH e AA). Condições da reação de esterificação:	97
Figura 33	Efeito da quantidade de catalisador na reação de esterificação. Condições da reação: proporção molar 1: 5 (EugOH: AA), 100 °C, o tempo de execução de 1 h.....	99
Figura 34	Efeito do tempo na reação de esterificação. Condições da reação: proporção molar 1: 5 (EugOH: AA), 100 °C e 2 % de catalisador.	100
Figura 35	Estudo cinético da conversão do eugenol sobre os catalisadores.	103
Figura 36	Gráficos cinéticos de $-\ln (1 - \text{Conversão})$ versus tempo em diferentes temperaturas para cálculos das constantes de velocidade e análise da ordem da reação (a, b e	

c); Gráfico de Arrhenius para cálculo das energias de ativações para reação de esterificação do eugenol nas diferentes temperaturas sobre os catalisadores (d).	104
Figura 37 Cromatogramas (a) eugenol, (b) acetato de eugenila pós reação do branco, (c e d) pós reação com catalisadores.	107
Figura 38 Espectros de massas proposta de identificação pela espectroteca NIST-11 e FFNSC-2; (a) eugenol, (b e c) produtos da reação de acetilação (acetato de eugenila).	108
Figura 39 Espectros de IV para do eugenol e acetato de eugenol.	109
Figura 40 Resultados dos experimentos de reciclagem (EugOH: AA = 1:5; 3 % de catalisador; 100 °C por 1 h) dos catalisadores (a) MF4W1;, (EugOH: AA = 1:5; 2 % de catalisador; 80 °C por 40 min) (b) 10HPMo/AlSiM, (c) (3)SO ₃ H/AlSiM	111
Figura 41 Comparação dos padrões de DRX dos catalisadores novos e após segundo reuso; (a) MF4W15, MF4W15 R; (b) (3)SO ₃ H/AlSiM, (3)SO ₃ H/AlSiM R e figura inserida 10HPMo/AlSiM, 10HPMo/AlSiM R. Na esterificação do eugenol com anidrido acético (RM = 1: 5, 2 % de catalisador).	113
Figura 42 Comparação dos espectros de IV dos catalisadores novos e após segundo reuso (a) HPMo, 10HPMo/AlSiM, 10HPMo/AlSiM R; (b) MF4W15, MF4W15 R, (3)SO ₃ H/AlSiM, (3)SO ₃ H/AlSiM R. Na esterificação do eugenol com anidrido acético (MR = 1: 5, 2 % de catalisador).....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Catalisadores preparados por ativação ácida por microondas	46
Tabela 2	Parâmetros de síntese para impregnação do HPMo no AlSiM.....	49
Tabela 3	Porcentagem de composição química das amostras de caulim e metacaulim modificados térmica e quimicamente.	57
Tabela 4	Composição química (%) dos materiais com grupo sulfônico	58
Tabela 5	Composição química (%) das amostras com HPMo	59
Tabela 6	Características estruturais dos catalisadores sintetizados	66
Tabela 7	Resultados obtidos por fisissorção de N ₂ para amostras do caulim na sua forma natural e calcinada e lixiviadas diferentes tempos e potencias de radiação de microondas	68
Tabela 8	Resultados obtidos por fisissorção de N ₂ para amostras da sílica mesoporosa e funcionalizada.....	73
Tabela 9	Perda de massa (%) com suas respectivas faixas de temperatura.....	81
Tabela 10	Propriedades textural e ácidas superficiais dos catalisadores	82
Tabela 11	Conversão para reação de esterificação do DDOP e EtOH (1:30) após 60 min.	89
Tabela 12	Estudo da lixiviação de grupos sulfônicos na esterificação do DDOP com etanol.	90
Tabela 13	Estudo da lixiviação do HPMo na esterificação do DDOP com etanol.....	91
Tabela 14	Resultados dos derivados de ésteres de eugenol e condições sintéticas	101
Tabela 15	Valores de k e R ² obtidos a partir da Figura 36a, b e c.....	105
Tabela 16	Caracterização química do eugenol e acetato de eugenila por GC/MS.....	109

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO LITERÁRIA	20
3.1	ÓLEOS ESSENCIAIS.....	20
3.2	EUGENOL	22
3.3	ACETATO DE EUGENILA	23
3.4	ESTERIFICAÇÃO	26
3.5	CAULIM	30
3.6	MATERIAIS MESOPOROSOS	34
3.7	HETEROPOLIÁCIDOS.....	38
3.8	GRUPOS ORGANOSSULFÔNICO.....	41
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAL E REAGENTES.....	45
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	45
4.2.1	TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DO CAULIM	45
4.2.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE MF POR ATIVAÇÃO ÁCIDA POR MICROONDAS	45
4.2.3	SÍNTESE DO ALUMINOSSILICATO MESOPOROSO (AlSiM) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	46
4.2.4	FUNCIONALIZAÇÃO DO AlSiM COM MPTS.....	47
4.2.5	IMPREGNAÇÃO DO HPMo NO AlSiM.....	48
4.2.6	LAVAGEM DO AlSiM IMPREGNADO COM HPMo	49
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	50
4.3.1	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	50
4.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
4.3.3	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	50
4.3.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	50
4.3.5	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (DRS)	51

4.3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	51
4.3.7	ACIDEZ SUPERFICIAL	52
4.3.8	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-vis)	52
4.4	TESTES CATALÍTICOS	54
4.4.1	ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL	54
4.4.2	TESTES DE LIXIVIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES USADOS	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	57
5.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)	61
5.3	ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	66
5.3.1	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	69
5.4	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (IV)	74
5.5	ESPECTROS DE REFLETÂNCIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (DRS)	78
5.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DrTG)	79
5.7	ACIDEZ SUPERFICIAL	82
5.8	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DrTG) PARA ADSORÇÃO DE PIRIDINA (Py)	84
5.9	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	86
5.10	TESTES CATALÍTICOS	88
5.10.1	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO METACAULIM ATIVADO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	89
5.10.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA E TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO GRUPO SULFÔNICO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO DDOP.	90
5.10.3	AVALIAÇÃO CATALÍTICA E TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO HPMO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO DDOP	90
5.11	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL SOBRE OS CATALISADORES	92
5.12	EFEITO DA TEMPERATURA	95
5.13	EFEITO DA RAZÃO MOLAR ENTRE OS REAGENTES	97
5.14	EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR	98
5.15	EFEITO DO TEMPO NA REAÇÃO	100

5.16	ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE ACETATO DE EUGENILA SOBRE OS CATALISADORES	102
5.17	CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DO EUGENOL	106
5.18	A RECICLABILIDADE DOS CATALISADORES	110
5.19	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES RECICLADOS.....	112
6	CONCLUSÕES	115
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por óleos essenciais e seus derivados tem se acentuado nos últimos anos, principalmente na indústria de aromas e fragrâncias. O setor de aromas e fragrâncias não somente é um mercado multibilionário, está em constante desenvolvimento científico e de inovação. Apesar do Brasil estar ainda em um estágio embrionário em relação a tecnologias de produtos beneficiados, como fragrâncias e aromas, é líder mundial na produção de óleos essenciais (SPEZIALI, 2012).

Geralmente, muitos óleos essenciais têm em sua composição compostos de partida para sínteses de outras substâncias de grande utilidade para as indústrias químicas, farmacêuticas, cosmética e alimentícias. O óleo essencial do cravo-da-índia é constituído por eugenol (80,87 %), β -cariofileno (9,12 %) e acetato de eugenila (7,33 %) (BASKARAN; PERIYASAMY; CARANI, 2010; SILVA et al., 2015; SLAMENOVÁ et al., 2009). Tanto o eugenol quanto o acetato de eugenila, têm excelentes atividades bioativas (KARMAKAR et al., 2012), mas o eugenol quando usado em altas concentrações, torna-se citotóxico (nocivo ao organismo) (MANAN et al., 2016). Entretanto, se transformá-lo em acetato de eugenila através da reação de acetilação, além de ser considerado um produto natural, é mais bioativo e menos citotóxico que o eugenol (HORCHANI et al., 2010; MANAN et al., 2018).

O acetato de eugenila pode ser sintetizado por via enzimática ou catálise química homogênea ou heterogênea. Processos biocatalíticos apesar de serem viáveis e inovadores ambientalmente, ainda são onerosos e com baixa capacidade de reuso (SILVA et al., 2015; TISCHER et al., 2019). Ácidos minerais, piridina e seus derivados, são catalisadores homogêneos tóxicos e perigosos ao meio ambiente e não são reutilizáveis (BARBOSA et al., 2012; SADEGHIAN et al., 2008; SLAMENOVÁ et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2018). Portanto, a busca por processos que conduzam a menor impacto ambiental tem apresentado alternativas consideradas viáveis como a utilização de resinas (LAROQUE et al., 2015; LERIN et al., 2015; TISCHER et al., 2019) e zircônia (YADAV; YADAV, 2012) como catalisadores heterogêneo, para obtenção de éster de eugenol, que é considerada como uma tecnologia limpa, de menor impacto ambiental e com bom desempenho catalítico. Portanto, no campo da Química, vários esforços têm sido feitos no sentido de aumentar a produção de substâncias de grande interesse comercial a partir de moléculas modelo presentes em óleos essenciais.

Nesse sentido, a utilização de catalisadores ácidos sólidos produzidos a partir de argilominerais, surgem como uma alternativa limpa, menos agressiva ao meio ambiente e de

baixo custo (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013). A região amazônica, possui uma vasta reserva de caulim, que é utilizado principalmente para o revestimento de papel (LIMA et al., 2019; PIRES et al., 2014). Porém, durante todo o processo da transformação do caulim bruto, para um produto comercial, são geradas milhares de toneladas de resíduos, entre eles o caulim *flint* com alto teor de ferro, disposto na mina após a exploração (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011a; OLIVEIRA et al., 2013).

Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido trabalhos visando agregar valor a esses rejeitos caulíníticos como alternativas de minimizar os impactos ambientais. Entretanto, estes trabalhos foram aplicados para a produção de biocombustíveis (LIMA et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013, 2019; PIRES et al., 2014).

Portanto, como uma extensão de trabalhos anteriores do nosso grupo, em que Oliveira et al (2013) sintetizaram catalisadores a partir do caulim *flint* por aquecimento de microondas e Lima e colaboradores (LIMA et al., 2019) sintetizaram aluminossilicato Al-MCM-41 utilizando resíduo caulínítico do processo de beneficiamento do caulim como fonte alternativa de silício e alumínio agregando valor a esses resíduos caulíníticos . Sendo assim, considerou-se interessante utilizar o caulim *flint* como material de partida para se obter materiais, de valor agregado, para fins catalíticos e serem aplicados na esterificação do eugenol, molécula modelo, para se obter um éster de grande interesse comercial.

Dessa forma, este trabalho adquire maior relevância uma vez que inexitem relatos na literatura estudos envolvendo a reação de esterificação entre eugenol e anidrido acético empregando tanto metacaulim *flint* ativado por microondas como catalisador quanto silicato mesoporoso como suporte catalítico. Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a eficiência catalítica dos catalisadores na esterificação dos substratos modelo, eugenol e anidrido acético. As condições para a conversão máxima para o produto desejado, foram otimizadas variando diferentes parâmetros, tais como razão molar eugenol e anidrido acético, a quantidade do catalisador, tempo e temperatura da reação, além da avaliação do reuso do catalisador na esterificação do eugenol sob condições otimizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar materiais para fins catalíticos utilizando matéria prima de baixo custo, e caracterizar por meio de várias técnicas, além de avaliar o desempenho catalítico na reação de esterificação do eugenol com anidrido acético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisadores a partir do caulim *flint*, tratado termicamente a 750 °C por 5 h e ativado com solução de H₂SO₄ a 4 mol L⁻¹, sob radiação microondas em potências e tempos diferentes: 300 e 400 W nos tempos de 5, 10 e 15 minutos para cada potência.
- Sintetizar suportes catalíticos mesoporosos a partir dos metacaulins (após tratamento térmico do caulim *flint*) lixiviados com ácido H₂SO₄ a 2,5 mol L⁻¹. E modificá-los com ácido 12-molibdofosfórico (HPMo) em diferentes proporções em massa de (10, 20 e 30 %) ou com o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) (3 e 5 mmol)
- Caracterizar os catalisadores pelas técnicas de FRX, DRX, IV, DRS, Fisissorção de N₂ e medir sua acidez superficial por titulação com NaOH e adsorção de piridina;
- Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores sólidos ácidos obtidos a partir do metacaulim na esterificação do eugenol com anidrido acético;
- Acompanhar a lixiviação do HPMo ou SO₃H a partir dos suportes no final da reação para avaliar se os processos ocorreram de forma homogênea ou heterogênea;
- Realizar estudo cinético das reações sobre os catalisadores;
- Estudar a desativação dos catalisadores no processo de reuso.

3 REVISÃO LITERÁRIA

3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

A demanda mundial por óleos essenciais de qualidade e seus derivados têm se acentuado nos últimos anos, e os produtos naturais continuarão a ser uma parte importante da indústria de aromas e fragrâncias. De acordo com a Figura 1, o mercado mundial de aromas e fragrâncias é multibilionário. Em 2011 o mercado de aromas e fragrâncias movimentou 21,8 bilhões de dólares e chegando aos 26,3 bilhões de dólares até 2017, com crescimento de aproximadamente 7 % a partir de 2016 (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2018).

O desenvolvimento científico e de inovação nas indústrias da química fina tem sido dinâmica de acordo com a necessidade do mercado, principalmente, os de fragrância e aroma. Tanto que as grandes empresas de fragrâncias, conhecidas como *Flavor Houses*, se concentram principalmente na Europa, mas têm estendido suas ramificações por todos os continentes do planeta onde tenha principalmente produção de matéria prima de interesse como óleos essenciais (SPEZIALI, 2012).

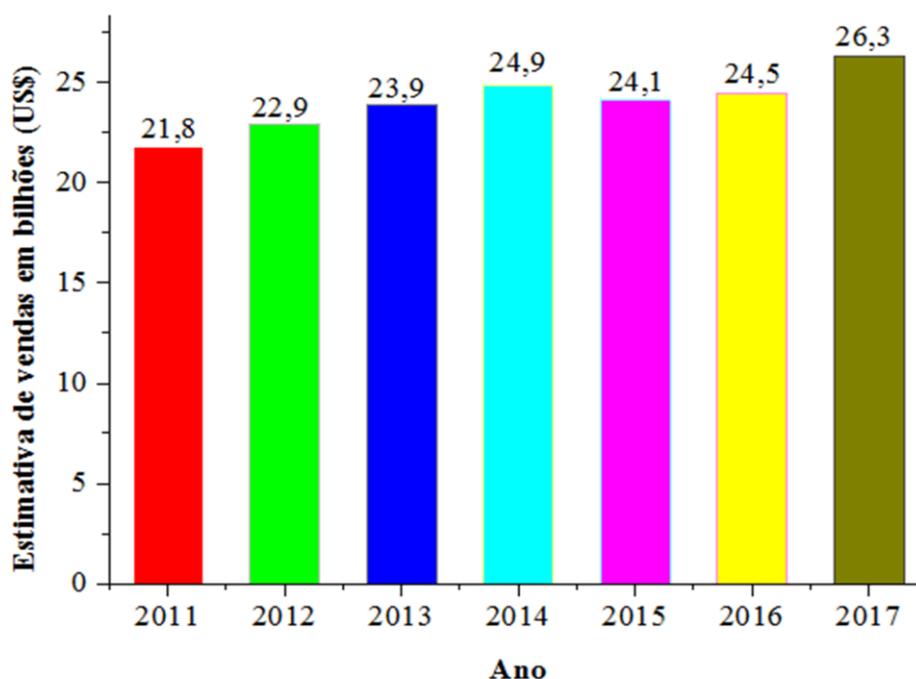


Figura 1: Mercado global de aromas e fragrâncias fonte: (LEFFINGWELL & ASSOCIATES, 2018)

Os países desenvolvidos importam os óleos essenciais como matérias primas a baixo custo e lhes agregam valor por meio de processos físicos e químicos, tais como purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas. Após o beneficiamento, esses países utilizam os produtos no mercado interno ou exporta-os mais tarde a preços exorbitantes (COSTA, 2015).

O Brasil ainda se encontra em um estágio embrionário quanto as tecnologias de produtos beneficiados, como as fragrâncias e perfumes a partir de óleos essenciais. Entretanto, é um dos maiores exportadores de óleos essenciais do mundo. Aproximadamente 50 % da produção mundial, são destinadas às indústrias alimentícias, farmacêuticas, de fragrâncias e aromas. Apesar da balança comercial ser superavitária por exportar grandes volumes de óleos essenciais, produto de menor valor agregado, em contrapartida é deficitária economicamente por importar óleos essenciais beneficiados de alto valor agregado (SPEZIALI, 2012).

Segundo a resolução Nº 22 de 1976 da CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), pertencente ao Ministério da Saúde, onde define que aromas são “substâncias ou mistura de substâncias, possuidoras de propriedades sápidas e odoríferas ou somente sápidas, capazes de conferir odor ou sabor aos alimentos e bebidas”, enquanto que as fragrâncias são “substâncias dotadas somente de propriedades odoríferas” (SPEZIALI, 2012).

Os óleos essenciais não apenas têm fragrâncias agradáveis, mas também possuem muitas atividades biológicas úteis, sendo geralmente constituídos por componentes de ação terapêutica e medicinal (CHAIBAKHSH et al., 2012). Vale ressaltar que nem todos os óleos essenciais possuem aroma agradável, assim como nem sempre os componentes que os constituem apresentam propriedades terapêuticas (TRANCOSO, 2013).

Geralmente, muitos óleos essenciais têm em sua composição química compostos de partida para síntese de outras substâncias que são úteis para as indústrias químicas, farmacêuticas, cosmética e alimentícias. Alguns óleos essenciais são conhecidos por suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, muitas destas características são atribuídas aos compostos majoritários, como por exemplo o eugenol (CANSIAN et al., 2017; DEVI et al., 2010; MACHADO et al., 2017; SILVA et al., 2018). O óleo essencial extraído do cravo-da-índia *Eugenia carophyllata* (*Myrtaceae*), é constituído majoritariamente por compostos fenólicos como o eugenol (80,87 %) seguido de β -cariofileno (9,12 %) e o acetato de eugenila (7,33 %) que juntos somam cerca de 97,32 % do conteúdo total. (BASKARAN; PERIYASAMY; CARANI, 2010; SILVA et al., 2015; SLAMENOVÁ et al., 2009).

3.2 EUGENOL

O eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$ (2-alil-4-metoxifenol) é um membro dos fenilpropanóides, uma grande família de compostos orgânicos que contêm um anel fenílico e uma cadeia lateral curta de hidrocarboneto de três carbonos (MANAN et al., 2016) cuja estrutura química apresenta-se na Figura 2. É um líquido amarelo pálido, oleoso, um dos principais componentes fenólicos voláteis presente em vários óleos essenciais como de cravo (*E. carophyllata*), pimenta, louro (*Laurus nobilis*), noz-moscada e óleo de canela (*Cinnamomum zeylanicum*) todos recursos renováveis oriundos de biomassa (CHAIBAKHSH et al., 2012; SILVA et al., 2015).

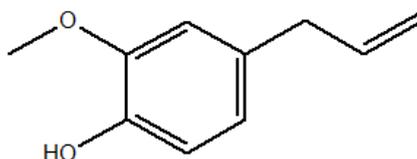


Figura 2: Estrutura química de eugenol

O eugenol é comumente utilizado como um agente de fragrância e aromatizante em uma variedade de cosméticos, produtos alimentícios e farmacológicos (SILVA et al., 2015; YADAV; YADAV, 2012). Além disso, estudos demonstraram que o uso terapêutico do eugenol tem grande potencial como agente antibiótico, antitumoral, antigenotóxico, anticarcinogênico, antimicrobiano, antioxidante, anti-inflamatório, antiespasmódico, antidepressivo, antigenotóxico e anticarcinogênico (CHAIBAKHSH et al., 2012; MARKOWITZ et al., 1992; SADEGHIAN et al., 2008).

Seu efeito medicinal ainda se estende no tratamento de náuseas, flatulência, indigestão, disfunção intestinal e age como antisséptico (AMOROZO, 2002; CHIARADIA et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2000). Quando misturado com óxido de zinco, o eugenol forma o óxido de zinco de eugenol (ZOE) usado em tratamento odontológico como cimento dental para fins anestésicos (BASKARAN; PERIYASAMY; CARANI, 2010; MARKOWITZ et al., 1992; SILVA et al., 2015; SLAMENOVÁ et al., 2009).

Compostos fenólicos, em especial o eugenol, têm apresentado excelentes atividades como agente antimicrobiano contra bactérias patogênicas. Por exemplo, Devi et al. (2010) em seus estudos relataram que o eugenol é um potencial composto terapêutico antibacteriano contra *Salmonella typhi* (*Salmonella enterica* subespécie *enterica* ser. *Typhi*) patógeno responsável pela febre tifoide (DEVI et al., 2010).

Em outro estudo, Baskaran e colaboradores (2010) investigaram a capacidade antioxidante, anti-inflamatória e protetora do DNA em ratos com lesões hepáticas induzidas por tioacetamida (AT). Observaram a redução dos efeitos tóxicos da AT no fígado dos ratos, e impediu a ruptura da fita de DNA induzida pela AT. Assim, o eugenol além de reduzir os efeitos tóxicos da AT no fígado, é uma potencial droga para prevenir danos no fígado induzidos por hepatotoxinas.

Apesar do eugenol apresentar várias vantagens quanto a suas propriedades biológicas, quando usado em elevadas concentrações, pode resultar em inflamação e reações alérgicas, segundo estudos são atribuída à formação de radicais fenoxila, resultantes dos intermediários de quinona, devido sua atividade pré-oxidativa (MANAN et al., 2016).

De modo a contornar as atividades oxidativas e adversas do eugenol, modificações moleculares, como a proteção do grupo hidroxila pela adição de grupos funcionais através de reações de acetilação por esterificação, surgem como uma alternativa para minimizar os problemas de estabilidade do eugenol puro. O éster acetato de eugenila é um composto de pequena disponibilidade na natureza e com diversas propriedades de interesse industrial (SILVA et al., 2015; SLAMENOVÁ et al., 2009).

3.3 ACETATO DE EUGENILA

Nos últimos anos, a maioria dos derivados de eugenol como seus ésteres são sintetizados em laboratórios, devido à ausência ou a baixa concentração desses compostos aromáticos na composição de determinado óleo essencial quando extraído do material vegetal. Como por exemplo, no óleo essencial extraído do cravo-da-índia apresenta um percentual de 80,87 % em eugenol, que é 11 vezes maior quando comparado ao do acetato de eugenila (7,33 %). O acetato de eugenila (Figura 3) é um éster aromático com odor característico semelhante ao óleo de cravo-da-índia (SILVA et al., 2015).

A proteção do grupo funcional do eugenol por grupos volumosos, através da reação de esterificação resulta em ésteres como: palmitato de eugenol, miristato de eugenol, benzoato de eugenol, caprilato de eugenol e acetato de eugenol que são mais valorizados por seus aromas adocicados, bem como podem ser introduzidos como potenciais futuros medicamentos contra muitas doenças (CHAIBAKHSH et al., 2012; MANAN et al., 2018; SADEGHIAN et al., 2008).

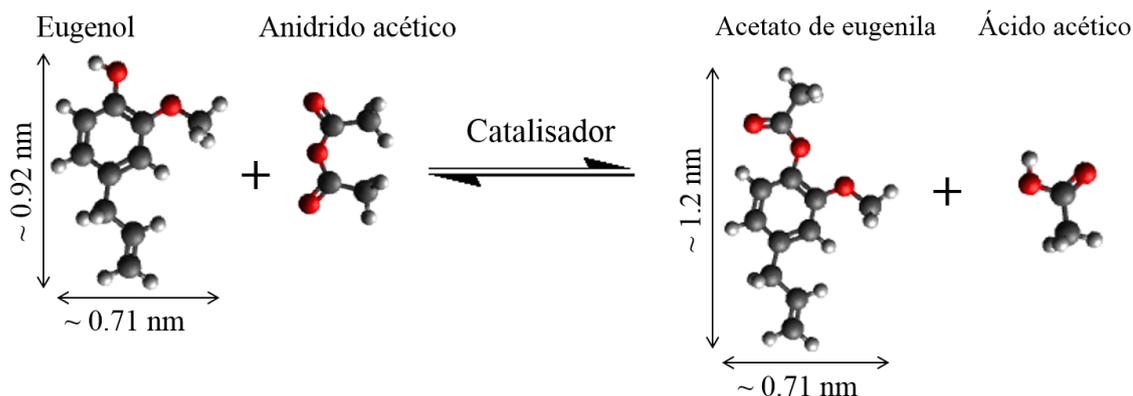


Figura 3: Reação de síntese de acetato de eugenila. Tamanho molecular do eugenol (comprimento máximo ~ 0,92 nm, mínimo ~ 0,71 nm) e do acetato de eugenila (comprimento máximo ~ 1,2 nm, mínimo ~ 0,71 nm) por

software Gaussian. Onde ● oxigênio, ● carbono e ● hidrogênio.

A acetilação representa uma abordagem muito comum para a proteção de grupos hidroxila na química de produtos naturais, mais em geral, na síntese orgânica (ADINOLFI et al., 2003; CH et al., 2011; HERAVI et al., 2006). Na síntese de produtos que contém grupos fenólicos, a proteção é muitas vezes necessária para aumentar a estabilidade dos compostos, evitando reações indesejáveis, pois, muitos desses compostos naturais apresentam como característica baixa volatilidade, solubilidade e estabilidade térmica, tornando-se importante a adição de grupos de proteção como grupos acilas (SARTORI et al., 2004).

Na acilação pode-se utilizar diversos reagentes, dentre eles estão o ácido acético, que é bastante utilizado por ser de baixo custo, mas requer longo tempo de aquecimento, além de gerar água como subproduto. Entretanto, o anidrido acético, é muito utilizado em laboratórios pois sua velocidade de reação é ideal para a acetilação em soluções aquosas, além de formar um produto de alta pureza e com bom rendimento (LIU; HUANG, 2010; RAO; DIVAKAR, 2001; ROMERO et al., 2005).

A acetilação é frequentemente utilizada para "proteger" grupos funcionais primários e secundários, tornando-os menos suscetíveis a oxidações e menos reativos em reações de substituições aromáticas. Os agentes de acilação (anidrido acético) formam um forte eletrófilo quando tratados por catalisadores ácidos (sítios ácidos de Brønsted e Lewis) que são suscetíveis ao ataque nucleofílico (hidroxila do eugenol) (SANTOS et al., 2016; SILVA et al., 2018, 2015).

A instalação de grupos acetila é realizada rotineiramente por reação das funções alcoólicas (hidroxilas) com anidrido acético ou cloreto de acetila na presença de uma base tal

como trietilamina ou piridina e seus derivados, por exemplo, 4-(N, N-dimetilamino) piridina, 4-(1-pirrolidino) piridina, são aplicados como catalisadores para acelerar esta transformação. No entanto, a piridina e seus derivados são muito tóxicos tanto para quem manipula quanto para a natureza, além do odor desagradável, não são fáceis de removê-los do meio reacional. Outros catalisadores que mostraram ser eficazes para este propósito são os ácidos de Lewis (CoCl_2 , $\text{TiCl}_4/\text{AgClO}_4$) e ácidos de Brønsted, (H_2SO_4 , HCl , HClO_4), são também promotores versáteis da reação de acetilação, ou seja, promovendo a ativação do agente de acilação. Entretanto, o custo, disponibilidade, toxicidade, corrosividade e a dificuldade de manuseio limitam a aplicação desses agentes (ADINOLFI et al., 2003; CH et al., 2011).

Sadeghian et al. (2008) estudaram reações de esterificações químicas do eugenol com haletos de ácidos (cloro) em soluções aquosas (4-alil-2-metoxifenolato de sódio ou cloridrato de cloreto de piridina em ácido carboxílico) a 130 °C. Os ésteres sintetizados tiveram suas atividades avaliadas como potenciais inibidores da 15-lipoxigenase (SLO) da soja.

Por outro lado, relatos enfatizam que o uso de biocatalisador é consideravelmente menos tóxico do que os homogêneos e fácil de manusear para a acetilação de vários de grupos funcionais (hidroxila) usando anidrido acético como agente acetilante. Cansian et al. (2017) sintetizaram acetato de eugenila utilizando a enzima *Novozym 435* como biocatalizador com conversão de 95,6 %. Os autores fizeram um estudo comparativo entre o óleo essencial de cravo e seu derivado (acetato de eugenila) quanto suas toxicidades contra o microcrustáceo *Artemia salina*. Os resultados demonstraram que tanto o óleo essencial quanto o éster apresentaram alta toxicidade, sendo que o acetato de eugenila foi quase 5 vezes mais tóxico que o óleo essencial de cravo (CANSIAN et al., 2017).

Em outro trabalho Machado et al. (2017) estudaram a síntese de acetato de eugenila utilizando lipase *Lipozyme TL IM* imobilizada em sílica gel como catalisador, com conversão de cerca de 93 % em 3 horas de reação. O éster mostrou-se potencialmente ativo como larvicida biodegradável contra larvas do mosquito *Aedes aegypti* que é principal transmissor de doenças como a dengue, febre Chikungunya, vírus da Zika e microcefalia em recém-nascidos (MACHADO et al., 2017).

Em comparação com o método clássico de esterificação (homogêneo), a síntese enzimática, apesar de oferecer vantagens favoráveis, como condições de reação mais suaves, baixa necessidade de energia, alta produtividade e pureza, menor tempo de reação e a reutilização do biocatalisador (SILVA et al., 2015). Em algumas publicações foram enfatizadas que aplicação das enzimas, como biocatalisadores, são convenientes, eficazes e

específicas para a síntese de ésteres aromáticos sem solventes, mas em muitos casos ainda apresentam grandes custos em todo o processo, como desde a síntese do biocatalisador até o produto final o éster (SRINIVASAN K; MANAYIL J; ANTONYRAJ C, 2016).

Nos últimos anos tem havido amplo interesse no desenvolvimento de promotores de acetilação que sejam facilmente removíveis do meio reacional. Alguns ácidos sólidos tais como superácido a base de zircônia UDCaT-5 foi avaliado a síntese de benzoato de eugenol através da esterificação do eugenol com ácido benzóico com conversão de aproximadamente 90 % sob temperatura de 110 °C em 4 h de reação, além de altamente ativo era reutilizável (YADAV; YADAV, 2012).

Posteriormente, Lerin et al. (2015), utilizaram resina de troca aniônica *Amberlyst A-21* como catalisador na esterificação de eugenol com anidrido acético. Os resultados experimentais alcançaram uma conversão de 95 %, relação molar anidrido acético para eugenol 3:1, e temperatura de 95 °C, respectivamente. O catalisador se manteve ativo a longo prazo (32 h contínuas), com uma conversão alta e estável (acima de 93 %) (LERIN et al., 2015). Em contraste com os muitos relatórios sobre a acetilação usando catalisadores ácidos, não encontramos outros relatos disponíveis na literatura sobre catalisadores ácidos heterogêneos que servem ao propósito da acetilação de eugenol.

Portanto, ésteres orgânicos como os alifáticos e aromáticos com vários substituintes são substâncias que despertam grande interesse por causa de sua importância industrial, especialmente nas atividades que envolvem emprego como plastificantes, lubrificante, solventes, perfumes, sabores, inseticidas e precursores para variados produtos farmacêuticos. Além disso, a síntese de intermediários têm grande aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica, fragrâncias e essências sintéticas, como por exemplo corantes (YADAV; YADAV, 2012)(HASAN; JUN; JHUNG, 2015; HASAN; YOON; JHUNG, 2015).

3.4 ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação (Figura 4) é considerada uma reação reversível, obtendo como produto principal um éster e água como subproduto. Dessa maneira, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (HASAN; YOON; JHUNG, 2015).



Figura 4: Reação de síntese de éster (R = cadeia carbônica do ácido graxo e R' = cadeia carbônica do álcool).

As transformações químicas envolvidas nessas reações e algumas delas praticadas nas indústrias envolvem catálise ácida tanto de caráter homogênea quanto heterogênea (Figura 5), pois, muitas vezes, transformações químicas conduzidas sem a presença de catalisador podem não ocorrer ou ocorrer com rendimento do produto final muito baixo do esperado (BLASER, 2000; CHIARADIA et al., 2012; SRINIVASAN K; MANAYIL J; ANTONYRAJ C, 2016; YADAV; YADAV, 2012).

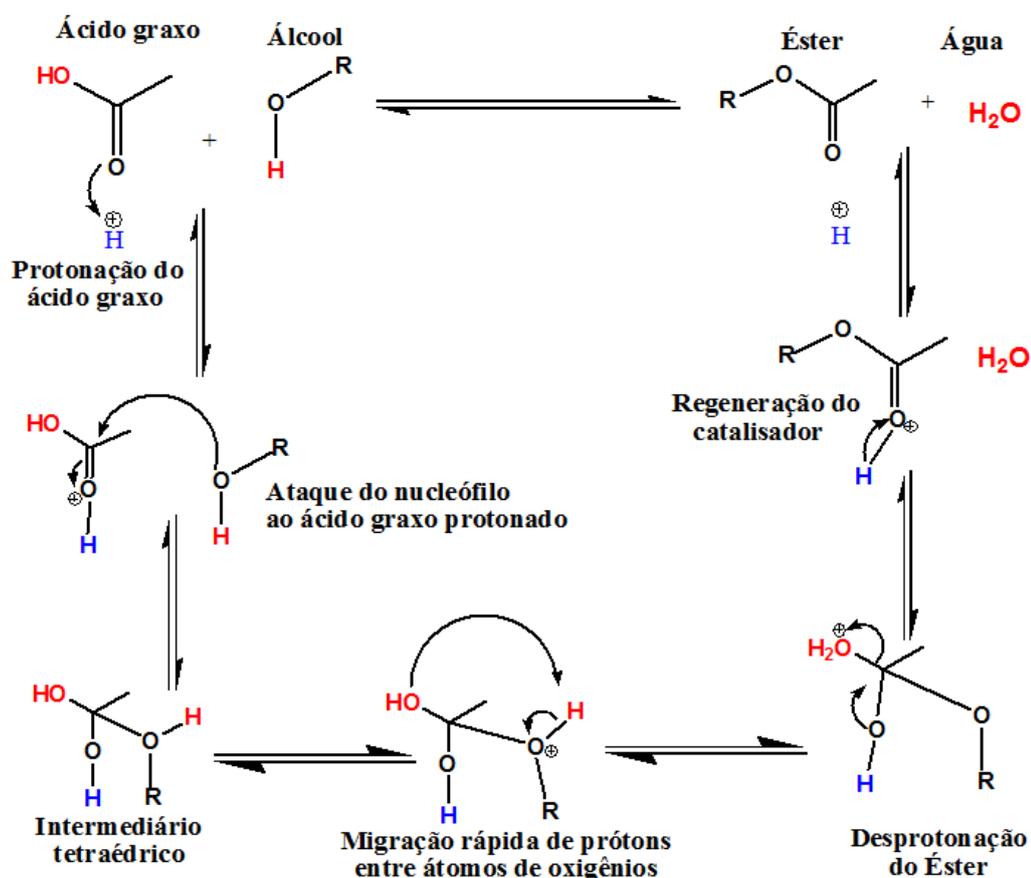


Figura 5: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted; adaptado de (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011)

A Figura 5 apresenta o mecanismo em que catálise ácida envolve a ativação dos reagentes que depende da concentração prótonica (sítios ácidos de Brønsted) no meio reacional. Inicialmente o próton ataca a carbonila do AGL, assim forma-se um centro deficiente em elétrons (carbocátion), no respectivo carbono. O oxigênio do álcool, possuindo capacidade de doar elétrons, se liga ao carbono deficiente em elétrons (ataque nucleofílico). Após o ataque nucleofílico é formada uma molécula intermediária tetraédrica, que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água, formando uma molécula de éster e regenerando novamente o catalisador (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; HOO; ABDULLAH, 2015; MOTOKURA et al., 2007).

A reação de esterificação entre um álcool e ácido carboxílico ocorre por substituição nucleofílica. Esse processo é catalisado por ácidos de Brønsted, preferencialmente por ácido sulfúrico (esterificação) ou por bases tais como NaOH ou KOH (transesterificação) (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; HOO; ABDULLAH, 2015; MOTOKURA et al., 2007).

Estudos têm se intensificado nos últimos anos com o intuito de sintetizar sólidos catalíticos que mantenham as vantagens similares aos dos sistemas homogêneos para a reação de esterificação. Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres. (CARVALHO et al., 2017; CONCEIÇÃO et al., 2017; PIRES et al., 2014).

Na literatura foi descrito o emprego de catalisadores sólidos ácidos tais como Al-MCM-41 e heteropoliácidos (HPW) imobilizados em sílicas mesoporosas que foram aplicados em reações de esterificação AGLs (CARMO et al., 2009; PIRES et al., 2014). Outros trabalhos empregaram catalisadores heterogêneos na reação de esterificação AGLs presentes em resíduo do refino do óleo de palma (dendê) para produção de biodiesel (LIMA et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2011c; OLIVEIRA et al., 2019; PIRES et al., 2014).

Catalisadores heterogêneos têm a vantagem de serem facilmente separados dos produtos de reação por filtração simples e recuperados na forma ativa, podendo ser reciclados, tornando-os menos onerosos na preparação de produtos finos e sofisticados, ao mesmo tempo, evitando a contaminação dos produtos. A reação de esterificação é um processo utilizado para a síntese de diversos compostos principalmente nas indústrias de química fina (SARTORI et al., 2004; SHELDON, 2012).

A procura por catalisadores mais eficientes, de baixo custo e ambientalmente corretos, para serem aplicados na reação de esterificação de ácidos graxos ou na proteção de grupos funcionais, com propósito de reduzir os custos de produção, tem sido o foco de pesquisa nos últimos tempos. Nesse sentido o uso de argilomineral caulínico modificado por

tratamento térmico seguido por ativação ácida para produção de catalisadores ácidos tem se mostrado relevante, em se tratando de um material natural, disponível, de baixo custo e de fácil manipulação (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011c, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

Quanto a proteção de grupos funcionais há poucos relatos sobre a aplicação de argilominerais como catalisadores. Villemin e colaboradores (1992) relataram a formação de uma ampla variedade de compostos orgânicos de enxofre úteis (ditiolanos, ditianos, tio cetais, tiocromanos, enol tioéteres) pela reação de compostos carbonílicos com tióis catalisados pelo argilomineral montmorilonita (KSF) em refluxo com tolueno. A KSF apresenta eficiência catalítica de 85 % para ditiolanos e de 95 % para ditianos a partir de compostos carbonílicos (VILLEMIN; LABIAD; HAMMADI, 1992).

Choudary e colaboradores (2000) realizaram uma acilação eficiente e seletiva de vários álcoois primário e secundários empregando ácidos carboxílicos (ácido acético, propiônico e butírico) como agentes de acilação sobre montmorilonita acidificada. Os resultados apresentaram rendimento de 98 % obtidos em 15 minutos a 116 °C (CHOUDARY et al., 2000).

Upadhy e colaboradores (1996) em seus estudos verificaram que a argila caulínica natural possuindo metais de transição tais como Fe, Ti na sua rede cristalina apresenta estrutura desordenada e, portanto, após calcinação e ativação ácida (2 mol L^{-1} , HCl) resulta na geração de grandes quantidades de cátions realocáveis (Al^{3+} , Fe^{3+}) com acidez de Brønsted e Lewis que foram responsáveis por catalisar eficientemente a proteção de vários álcoois como 2,3-di-hidro-4H-pirano (DHP) e hexametildissilazano (HMDS) em condições ambientais. Em 2 horas de reação a argila acidificada foi um excelente catalisador para a proteção do grupo hidroxila fenólica com HMDS 95 % de rendimento. O catalisador de argila foi recuperado e reutilizado 5 vezes com praticamente nenhuma perda de atividade (UPADHYA et al., 1996).

Em outro estudo Pathak; Gerald (2003) relataram que a caulinita é altamente ativa para sintetizar dialcoxietanos. Os autores atribuem atividade catalítica da caulinita, à sua propriedade ácida de Lewis e Brønsted. A formação de dialcoximetanos catalisada pela de caulinita na reação de álcoois e paraformaldeído sob refluxo apresentou altos rendimentos (80 %) em 12 h de reação a 120 °C (PATHAK; GERALD, 2003).

3.5 CAULIM

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém o argilomineral caulinita, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca. O produto de seu beneficiamento tem grande destaque na indústria de cobertura e no preenchimento do papel e como matéria prima para a indústria cerâmica (CARNEIRO et al., 2003; LIMA et al., 2013).

Teoricamente, a caulinita tem fórmula química é $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ALABA et al., 2015). Outros componentes do presente no caulim incluem mica e quartzo, bem como óxidos metálicos, como K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , MnO e P_2O_5 como impurezas (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

A caulinita é um argilomineral filossilicato de camada 1: 1 que constitui cerca de 10 a 95 % do caulim mineral. A Figura 6 mostra o modelo estrutural da caulinita a qual possui uma folha de $\text{Al}(\text{OH})_4$ semelhante a gibbsita (coordenada octaedricamente) e uma folha de tetraedro SiO_4 combinada com cadeias secundárias longitudinais formando uma estrutura de camada 1: 1 (ALABA et al., 2015; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

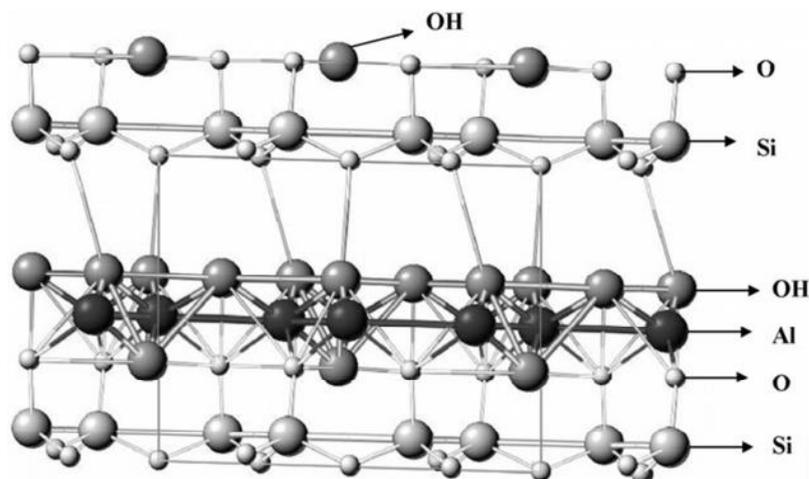


Figura 6: Modelo estrutural de caulinita adaptado (ALABA et al., 2015).

Inúmeras publicações relatam a eficiência do caulim como suporte catalítico (LACERDA JÚNIOR et al., 2013b; PIRES et al., 2014) ou como catalisador (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011c, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013) em reações químicas, ou como material de partida para síntese de zeólitas (MAIA et al., 2007; MAIA; ANGÉLICA; NEVES, 2011; MORAES;

RODRIGUES; NEVES, 2013), mesoporos (DU; YANG, 2012; KANG; WANG; XIANG, 2005; LIMA, 2016; MADHUSOODANA et al., 2006; WANG et al., 2009) entre outras aplicações.

A grande vantagem na utilização do caulim se deve a sua abundância relativa, visto que é possível se encontrar este insumo disponível no mundo inteiro a baixo custo. Apesar de sua vantagem econômica, o caulim precisa ser modificado por causa de suas limitações inerentes, como impurezas, pouca porosidade, baixa área e acidez superficial (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011c, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

O caulim necessita de tratamentos térmicos para obtenção da fase metacaulim, pois o argilomineral caulinita, presente no caulim, é bastante resistente ao tratamento químico devido ao seu alto teor de alumínio octaédrico. Assim é necessária uma calcinação na faixa de temperatura de 550 a 950 °C para modificar o caulim, a partir da desidroxilação de todo o conteúdo de umidade da caulinita, em metacaulim (CARNEIRO et al., 2003; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

Após a ativação térmica, as propriedades estruturais desses materiais podem ser adequadamente modificadas pelo método de ativação ácida, que melhora a área superficial, volume de poros e eleva a densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Ativação ácida é uma metodologia bastante estudada na preparação de catalisadores a base de argilominerais, o que melhora seu desempenho nos processos aos quais ele se destina, principalmente em reações de esterificação (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

A região norte do Brasil possui importantes reservas de caulim, na qual o nordeste do estado do Pará, região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim com alto grau de alvura, muito utilizado na indústria de cobertura de papel, por ter baixo teor de contaminantes (CARNEIRO et al., 2003; LIMA et al., 2013). O caulim para cobertura de papel está localizado, em média, a mais de 20 metros de profundidade e é recoberto por caulim duro (*flint*) considerado rejeito pelas indústrias, em função do elevado teor de ferro (Fe_2O_3) e titânio (TiO_2) (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013; ROCHA JUNIOR; ANGÉLICA; NEVES, 2015).

A transformação do caulim bruto, para um produto comercial, gera grandes quantidades de rejeitos caulíníticos e o caulim *flint* da região do Rio Capim é o primeiro a ser gerado, um rejeito não processado originado da lavra do caulim, e fica disposto na mina após a exploração (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013; ROCHA JUNIOR; ANGÉLICA; NEVES, 2015). É um rejeito caulínítico de composição majoritária de SiO_2 e Al_2O_3 , Fe_2O_3 (normalmente Fe^{3+} no sítio do alumínio,

substituinte isomórfico) e TiO_2 (minerais acessórios como hematita e anatásio ou rutilo) e outros óxidos em pequenas quantidades, que são impurezas prejudiciais à alvura do caulim para ser aplicado como cobertura de papel (CARNEIRO et al., 2003; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

Para solucionar problemas ambientais como estes, vários grupos de pesquisa da região vêm desenvolvendo pesquisas que têm como objetivo o aproveitamento desses rejeitos caulíníticos. A utilização de catalisadores ácidos a base de caulim *flint* amazônico para reações de esterificação apresentaram excelentes potencialidades catalíticas na obtenção de ésteres metílicos a partir da reação do ácido oleico com metanol.

Trabalhos desenvolvidos por Nascimento et al. (2011a, b, c), mostra que os materiais caulim *flint* foram primeiramente transformados em metacaulim a $950\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente ativados em refluxo com uma solução de ácido sulfúrico 4 mol L^{-1} durante 90 minutos. Foi confirmado que o catalisador obtido alcançou eficiências de até 98 % em relação à obtenção de ésteres metílicos a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Em outro trabalho, Nascimento et al. (2011a) utilizou catalisador ácido na reação de esterificação do destilado da desodorização do óleo de palma (DDOP) com metanol com 92,8 % de conversão em ésteres metílicos.

Em outro trabalho Oliveira et al (2013) transformou o caulim *flint* em metacaulim que foi submetido a ativação ácida (por aquecimento com microondas durante 15 minutos a uma potência de 400W) obtendo um catalisador bastante eficiente para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol (96,5 % de conversão a $115\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 minutos).

No mesmo ano, Lacerda Junior et al. (2013 b) suportou heteropoliácido tungstofosfórico (HPW) sobre metacaulim *flint* obtendo um catalisador eficiente na esterificação do ácido oleico com metanol (97,21 % de conversão a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas), observou que no reuso o HPW sofre lixiviação (LACERDA JÚNIOR et al., 2013b).

Em outro estudo Rocha Junior et al. (2015), aplicaram o caulim *flint* amazônico como material de partida para sintetizar zeólita faujasita. Segundo os autores em todas as condições reacionais foi possível a obtenção do material zeolítico.

Posteriormente, Pires et al. (2014) utilizaram metacaulim, dessa vez um rejeito da bacia de beneficiamento do caulim, como suporte para HPW. O catalisador obtido demonstrou bom desempenho na esterificação do DDOP com etanol (83 % de conversão em 2 h a $200\text{ }^\circ\text{C}$) com perda de atividade durante o reuso. Recentemente, Lima et al. (2019) utilizaram esse mesmo rejeito caulínítico como material de partida para síntese de aluminossilicato mesoporoso como excelente suporte para grupos orgânicos sulfônicos,

obtendo um catalisador com performance catalítica de 98 % de conversão na esterificação metanólica do DDOP.

A metacaulinita modificada provou ser um eficiente catalisador sólido em outras reações de transformações orgânicas. Upadhy e colaboradores (1996) utilizaram metacaulinita como catalisador na reação de proteção de vários álcoois com 2,3-di-hidro-4H-pirano (DHP) e hexametildissilazano (HMDS) em condições ambientais. Em 2 horas de reação o catalisador usado para a proteção do grupo hidroxila fenólica com HMDS apresentou 95 % de rendimento. O catalisador foi recuperado e reutilizado 5 vezes com praticamente nenhuma perda de atividade (UPADHYA; DANIEL; SUDALAI, 1996).

Pathak e Gerald (2003) em seus estudos, utilizaram a metacaulinita natural e modificada, na síntese de dialcoxietanos, sem afetar outros grupos funcionais presentes na molécula, como os grupos alcino e benzila. A formação dialcoximetanos pela reação de álcoois e paraformaldeído sob refluxo apresentou altos rendimentos (80 %) em 12 horas de reação (PATHAK; GERALD, 2003).

Além do caulim, outros argilominerais com ocorrência na região Amazônica têm sido utilizados como suportes para processos catalíticos. Como exemplo, uma bentonita, tendo como componente majoritário a montmorilonita foi funcionalizada com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) por Moraes et al. (2011) para ser utilizada como catalisador sólido ácido para a esterificação do ácido acético com o propan-1-ol. No estudo foi demonstrado que o equilíbrio da reação em relação à obtenção do éster acetato de propila foi alcançado a 110 °C muito mais rapidamente com a bentonita suportada com $-\text{SO}_3\text{H}$ (10 horas, com 65 % de conversão) do que sem catalisador (20 h com 53 % de conversão) (MORAES et al., 2011).

Em outro trabalho Moraes et al (2018) fez um estudo comparativo entre bentonita e vermiculita ambas funcionalizadas com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e aplicadas na mesma reação mencionada anteriormente. Os resultados demonstraram que tanto a bentonita quanto a vermiculita funcionalizadas alcançaram o equilíbrio em 14 horas de reação a 110 °C com conversões de 63 % e 53 % respectivamente (MORAES et al., 2018).

Oliveira e colaboradores (2019), utilizaram duas bentonitas naturais como suporte catalítico para heteropoliácido fosfomolibdico (HPMo). Os catalisadores sólidos ácidos apresentaram atividades catalíticas excelentes na esterificação etanólica do DDOP com conversões superiores a 90 % em 2 horas de reação a 160 °C.

Os catalisadores de argilominerais acidificados, ancorados com heteropoliácidos (HPAs) ou sulfonados apresentaram atividade catalítica similar ou melhor do que muitos outros catalisadores de ácido sólido utilizados para este fim, incluindo sílica mesoporosa

(KHAYOON; HAMEED, 2013), zircônia (OLIVEIRA et al., 2010), nióbio (CONCEIÇÃO et al., 2017) suportados com HPAs.

Diversos estudos mostraram a viabilidade do metacaulim modificado como material de partida para a síntese de materiais mesoporosos, principalmente os com estrutura hexagonal similar ao da MCM-41 (KANG; WANG; XIANG, 2005; LIOU, 2011). Assim, o emprego do caulim *flint* como fonte de sílica para a síntese material mesoporoso seria mais outra alternativa viável de reaproveitamento de um rejeito de baixo custo e disponível em nossa região.

3.6 MATERIAIS MESOPOROSOS

Materiais mesoporosos ordenados (MMOs) são uma classe de peneiras moleculares que possuem mesoestruturas periódicas com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, ou seja, muito maiores do que nas zeólitas (Figura 7). Exemplos de materiais mesoporosos incluem os compostos M41S, FSM-16 e peneiras moleculares mesoporosas e sólidos estruturalmente relacionadas com estes. Em 1992, M41S foi sintetizado pela primeira vez pelo grupo Mobil usando um surfactante, uma fonte de sílica e solvente (BECK et al., 1992).

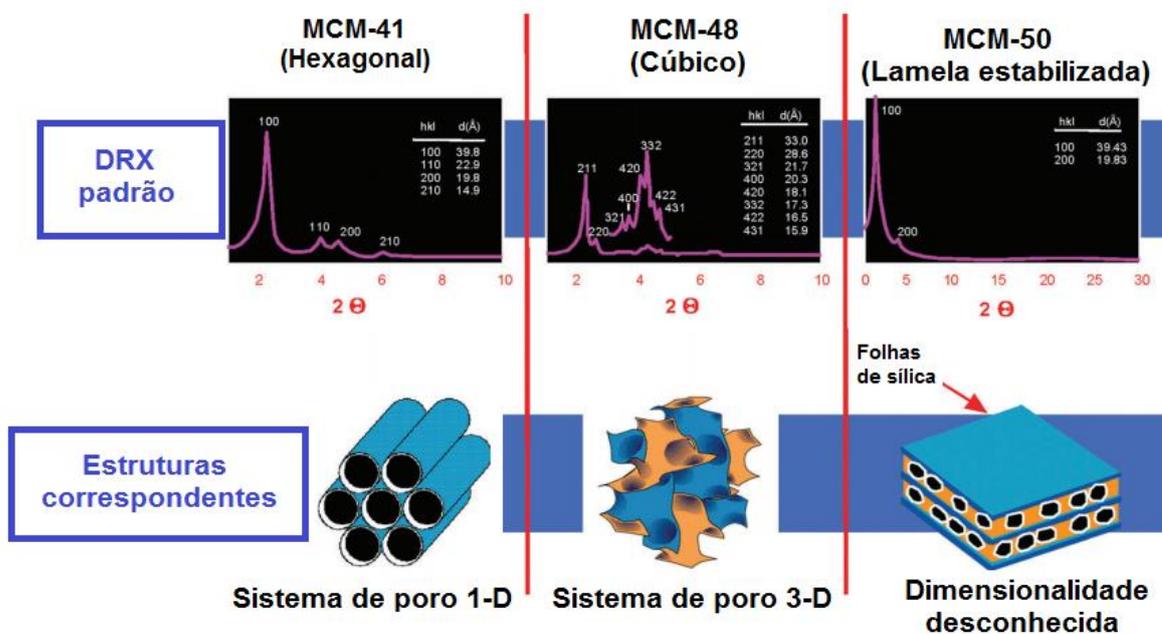


Figura 7: Representação esquemática das peneiras moleculares mesoporosas e das fases estruturais da família M41S incluindo MCM-41, MCM-48 e MCM-50 adaptada (KRESGE; ROTH, 2013).

A família M41S de silicatos são identificadas por três fases principais: uma fase hexagonal (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e uma fase lamelar instável (MCM-50), mostrado na Figura 7 (BECK et al., 1992; ØYE; SJÖBLOM; STÖCKER, 1999; SAYARI, 1996; SCHUMACHER et al., 2000).

Uma das características dos materiais mesoporosos são suas elevadas áreas superficiais. Tipicamente, suas áreas superficiais específicas estão na faixa de 500 a 1600 m² g⁻¹ para MCM-41, com volume de poros de 0,7 a 1,2 cm³ g⁻¹ e tamanho de poros de 15 a 100 Å. A estabilidade térmica geralmente não é alta devido principalmente às paredes amorfas dessas estruturas, mas à espessura relativa das paredes estão em torno de 2 nm (BECK et al., 1992; SAYARI, 1996; SAYARI; LIU, 1997). Tais características superam as limitações dos materiais microporosos.

O MCM-41 é o membro mais estudado da família M41S e tem atraído interesses mundiais como adsorvente, suporte catalíticos, catalisador e molde de materiais nanoestruturados devido à sua estrutura regular, grande área de superfície, além de possuir um sistema de poros bem ordenados de tamanho ajustável (SAYARI; HAMOUDI, 2001; SAYARI; LIU, 1997; SAYARI; YANG, 2005).

As principais fontes de sílica utilizadas na síntese das fases MCM são tetrametilortossilicato (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS) e silicato de sódio, além de um agente estruturante, normalmente o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) um tensoativo de amônio quaternário (XIE et al., 2014; ZHOU et al., 2014).

No entanto, o alto custo dos precursores (fonte de sílica) também é um obstáculo para sintetizar catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41. Além disso, são cada vez mais marcantes os danos, tanto econômico quanto ambiental, causados pelas fontes de sílica orgânica (sintéticas) por serem dispendiosas e tóxicas (XIE et al., 2014; ZHOU et al., 2014). Para contornar este problema, tem havido tentativas para sintetizar silicatos mesoporosos usando variadas fontes alternativas como matéria-prima tais como cinzas (ADJDIR et al., 2009; ADJDIR; ALI-DAHMANE; WEIDLER, 2009; MISRAN et al., 2007), casca de arroz (ADAM; APPATURI; IQBAL, 2012; BHAGIYALAKSHMI et al., 2010; BRAGA et al., 2013a, 2013b), bentonita (ALI-DAHMANE et al., 2014; YANG et al., 2010a), atapulgita (YANG et al., 2010b), haloisita (XIE et al., 2014; ZHOU et al., 2014), caulim (DU; YANG, 2012; LIMA et al., 2019; SANTOS et al., 2018), esponja d'água doce (LACERDA JÚNIOR et al., 2013a), e outros mais.

Os silicatos naturais, além de serem matérias-primas abundantes, de baixo custo e ambientalmente corretas, são excelentes para a sintetizar materiais mesoporos, devido à

similaridade de suas unidades estruturais com as dos materiais mesoporosos (ADJDIR et al., 2009; SUN et al., 2015a, 2015b; XIE et al., 2014; YANG et al., 2010a).

Antes mesmo da descoberta dos MMOs, Yanagisawa et al. (1990) sintetizaram com sucesso silicatos mesoporosos utilizando polissilicato de kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em camadas pelo método de pilarização (YANAGISAWA et al., 1990). Posteriormente, Inagaki et al. (1993) propuseram um mecanismo de folha dobrada e designaram o material mesoporoso de FSM-16 (INAGAKI; FUKUSHIMA; KURODA, 1993).

Desde então, diversos trabalhos têm apresentado variadas fontes alternativas de silicatos par sintetizar materiais MMOs. Dentre os quais podemos destacar alguns como de Kumar et al. (2001) que converteram com sucesso cinzas de carvão em dois tipos de materiais mesoporosos: MCM-41 e SBA-15 (KUMAR et al., 2001). Linssen et al. (2002) estudaram a formação de estruturas hexagonais de aluminossilicatos mesoporosos (FSM-16) com alta porosidade ($0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e alta área superficial específica ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), usando aluminossilicato, a saponita de natural lixiviada (LINSSEN et al., 2002). Adjdir et al. (2009) apresentou uma nova maneira de obter Si e Al a partir de cinza para a síntese de materiais Al-MCM-41 bem ordenados (ADJDIR et al., 2009).

A preparação de sílica microporosa com uma área superficial específica de até $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi relatada por Okada e colaboradores (1998), a partir de metacaulinita acidificada. A sílica microporosa preparada por lixiviação ácida ainda manteve sua estrutura original em camadas preservada, considerando que a sílica microporosa (metacaulim lixiviado) era um precursor muito ativo para a síntese de sílica mesoporosa (OKADA et al., 1998).

Alguns fatores são fundamentais na lixiviação ácida do metacaulim: (1) concentração do ácido; (2) temperatura de lixiviamento; (3) tempo de lixiviação; (4) temperatura de calcinação do caulim, podem contribuir na desaluminação desse material, para se obter sílica ativa. Essa sílica ativa e porosa, geralmente, quando apresenta uma relação molar Si/Al elevada, tem grande potencial de ser aplicada na síntese de sílica mesoporosa altamente ordenada (KANG; WANG; XIANG, 2005; LIOU, 2011).

A síntese de aluminossilicatos mesoporosos a partir de metacaulinita têm se destacado na literatura, principalmente, pela facilidade de sintetizá-lo com morfologia reprodutível (área superficial elevada, volume e tamanho de poros bem ordenados) que são requisitos necessários para a produção deste tipo de material. Além do mais, demonstra ser um caminho simples e de baixo custo para sintetizar catalisadores ou suportes catalíticos mesoporos de alto valor agregado. Por exemplo, Kang et al (2005) utilizaram como fonte de

Si e Al metacaulim comercial e sintetizaram Al-MCM-41 bem ordenado com área específica de $877 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (KANG; WANG; XIANG, 2005).

Em outro trabalho Wang et al. (2009) sintetizaram Al-MCM-41 altamente ordenada com razão molar Si/Al = 5 a partir de metacaulim. Produzindo a fase hexagonal com área superficial de $753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e espessura de parede de 1,42 nm. O metacaulim usado como fonte de alumínio e silício permitiu a formação do Al-MCM-41 com estrutura bem ordenada com baixa razão molar Si/Al em comparação com outras fontes de alumínio (WANG et al., 2009). Posteriormente, Du e Yang (2012) sintetizaram Al-MCM-41 hexagonalmente ordenada a partir do caulim natural denotando uma área superficial de $1041 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DU; YANG, 2012).

Madhusoodana et al (2006) sintetizaram sílica mesoporosa (Al-MCM-41) contendo alumínio na estrutura com razão molar Si/Al que variaram de 3,9 a 92,5, a partir do lixiviamento ácido do metacaulim como precursor de silício e alumínio. O produto com simetria hexagonal bem ordenada apresentou área superficial de $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com distribuição de poros de 2,8 nm . com parâmetros de redes $a_0 = 4,2\text{--}4,3 \text{ nm}$ (MADHUSOODANA et al., 2006) muito superior aquelas supracitadas.

Sun et al., (2015a, 2015b) utilizaram argila natural para sintetizar SBA-15 e MCM-41, com relativas áreas superficiais de 650 e $783 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, impregnados com heteropoliácido, molibdofosfato de amônio tipo Keggin (AMP). Os catalisadores híbridos demonstraram uma performance eficiente na adsorção de íons céσιο de 90 e 73 mg g^{-1} respectivamente (SUN et al., 2015b, 2015a).

Em trabalho anterior, Jin et al. (2012) sintetizaram MCM-41 a partir da sepiolita, com área de superficial de $1036 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e sua atividade catalítica foi avaliada na reação de craqueamento do poliestireno com 50,7 % de rendimento em estireno (JIN et al., 2012).

Santos et al. (2018) sintetizaram Al-MCM-41 com êxito a partir de caulim pelo método hidrotérmico, o material apresentou uma estrutura bem ordenada com parâmetro de rede de 4,02 nm, razão molar Si/Al de 32, área superficial específica de $1303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com volume e diâmetro de poro $1,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 2,45 nm, respectivamente. O material mesoporoso apresentou capacidade máxima de adsorção de 316 mg g^{-1} para o corante catiônico azul de metileno (AM), o que o torna um potencial adsorvente para remoção de AM de águas residuárias.

Apesar de tais características, esses mesoporos dependendo da razão molar Si/Al foram pouco investigados em reações químicas de transformação. Muitas das vezes por apresentarem aplicabilidade limitada como catalisador devido à sua baixa acidez superficial (SUN et al., 2015b, 2015a). Entretanto, apresentam grandes potencialidades como suportes

catalíticos, para serem aplicados como catalisadores sólidos ácidos para uma ampla faixa de transformações orgânicas, incluindo reações de esterificação (LIMA et al., 2019).

Por esta razão, diferentes métodos têm sido estudados para aumentar a acidez (sítios ácidos de Brønsted) desses mesoporos, especialmente com a impregnação de heteropoliácidos do tipo Keggin (SUN et al., 2015b, 2015a) e funcionalização de grupos ácidos sulfônicos ($-SO_3H$) (LIMA et al., 2019), pois, a presença de sítios ácidos de Brønsted são significativamente essenciais para protonar as carbonilas dos AGLs na reação de esterificação (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; KONWAR et al., 2016).

Catalisador de poros maiores (mesoporosos) proporcionam fácil acesso de reagentes aos sítios ativos do catalisador; isso traz vantagem para a seletividade e aumenta a velocidade de reação. Por isso tem potencial para ser incorporado variadas quantidade de heteropoliácidos (HPMo) ou grupos sulfônicos (SO_3H) na superfície desse mesoporo.

3.7 HETEROPOLIÁCIDOS

Recentemente, a popularidade dos heteropoliácidos como catalisadores para várias transformações orgânicas cresceu, especialmente, os heteropoliácidos da série Keggin (HPAs) provaram serem excelentes catalisadores sólidos ácidos para várias reações (AL-ZAQRI et al., 2017; CARVALHO et al., 2017; CONCEIÇÃO et al., 2017; FRATTINI et al., 2017; MEIRELES et al., 2018).

Os HPAs da série Keggin compreendem heteropoliânions de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^n^-$, em que X é um heteroátomo (P^{5+} , Si^{4+} , etc.) e M é o átomo do adendo (Mo^{6+} , W^{6+} , etc.). Entre os HPAs Keggin, o ácido 12-molibdofosfórico $H_3PMo_{12}O_{40}$ (denominado como HPMo desse ponto em diante do manuscrito), possuindo uma estrutura primária do tipo Keggin, demonstrou-se eficiente cataliticamente na conversão de AGLs, devido forte acidez de Brønsted, que o torna um catalisador atraente para reações de esterificação e transesterificação (CARVALHO et al., 2017; CONCEIÇÃO et al., 2017; KHAYOON; HAMEED, 2013; KUZMINSKA et al., 2014).

A estrutura primária de HPMo consiste em uma Unidade Keggin (UK) (Figura 8) na qual o átomo de P central com coordenação tetraédrica (PO_4^{3-}) é circundado por 12 octaedro de metal-oxigênio (MoO_6^{6-}). Como tal, cada UK de HPMo contém três cargas negativas que são neutralizadas por três prótons na forma de grupos hidroxila que estão situados no exterior

da estrutura. Quatro tipos de átomos de oxigênio por KU podem ser considerados em HPAs tipo Keggin, incluindo 4 sítios de oxigênio central (FENG et al., 2010).

O_a → oxigênio compartilhado entre cada três octaedros do grupo M_3O_{13} e com o grupo XO_4 (12 oxigênios de divisão de canto);

O_b → oxigênio compartilhado entre octaedros do mesmo grupo M_3O_{13} (ligam dois átomos de molibdênio, 12 oxigênios de partilha de arestas);

O_c → oxigênio compartilhado entre octaedros de diferentes grupos M_3O_{13} (não só une dois átomos de molibdênio, mas também compartilha um átomo de oxigênio central e 12 oxigênios terminais);

O_d → oxigênio do grupo MO_6 não compartilhado, oxigênio terminal (que se ligam a um único átomo de Mo).

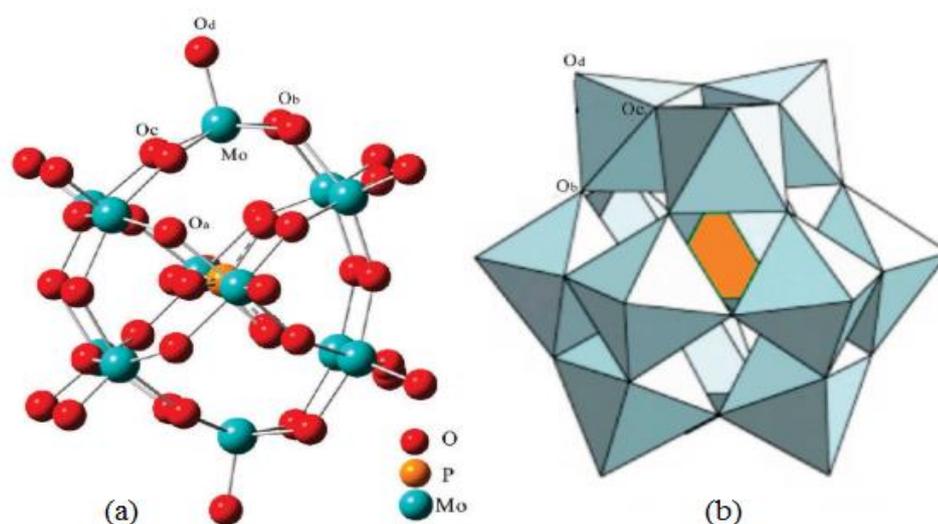


Figura 8: (a) Estrutura primária do ânion de Keggin; (b) Estrutura típica de um ânion α -[XM₁₂O₄₀] adaptado de (FENG et al., 2010).

Na prática, as aplicações de HPAs como catalisadores de fase sólida são limitadas por suas baixas áreas superficiais (varia de 1 a 10 m² g⁻¹) e suas baixas temperaturas de decomposição e difícil processo de recuperação devido à sua alta solubilidade em água e solventes orgânicos polares e são mais eficiente que ácidos minerais, minerais, zeólitas e argilominerais (BHORODWAJ; DUTTA, 2011; PACULA et al., 2015).

Os HPAs têm diâmetro próximo de 1,2 nm, por isso várias tentativas foram feitas para dispersá-los em suportes inertes, com o objetivo de efetivamente aumentar suas áreas de superfície e, conseqüentemente, o número de sítios catalíticos ativos e acessíveis (AHMED et al., 2013). Apresentam outras vantagens sobre sistemas homogêneos, como potencializar

transformações orgânicas, incluindo reações de esterificação, alta estabilidade térmica, alta área superficial, alta resistência à degradação, fácil recuperação do meio reacional e reciclabilidade (CONCEIÇÃO et al., 2017; KHAYOON; HAMEED, 2013; KUZMINSKA et al., 2014).

Vários materiais, como sílica mesoporosa (AHMED et al., 2013; FRATTINI et al., 2017; MÉNDEZ et al., 2013), zircônia (DEVASSY; SHANBHAG; HALLIGUDI, 2006), alumina (CARVALHO et al., 2017), nióbio (CONCEIÇÃO et al., 2017), argilominerais (BHORODWAJ; DUTTA, 2011; PIRES et al., 2014) foram utilizados como suportes sólidos para a dispersão de HPAs.

Existem vários métodos para a heterogeneização de sistemas homogêneos na superfície e cavidades porosa do suporte. Na literatura existem relatos investigando quais os solventes mais apropriados para se dispersar o HPMo, quais as quantidades ideais de HPMo que podem ser suportadas e quais os melhores tratamentos térmicos para se garantir a fixação do heteropoliácido nos suportes.

Solventes das mais diversas naturezas têm sido utilizados. Entre eles podem ser citados a água (KALE et al., 2016), ácido fosfórico (HOJATI; MOOSAVIFAR; GHORBANIPOOR, 2017), ácido clorídrico (OLIVEIRA et al., 2010; PIRES et al., 2014), solução alcoólica (CARVALHO et al., 2017; CONCEIÇÃO et al., 2017; KHAYOON; HAMEED, 2013). Além disso, processos de impregnação empregaram calcinação a alta temperatura (200 a 300 °C) (MÉNDEZ et al., 2013). Relatos confirmam também que as melhores interações com os suportes foi alcançada quando se utilizou um baixo percentual de HPMo no processo de impregnação (KHAYOON; HAMEED, 2013).

A natureza do suporte a ser utilizado é também um parâmetro bastante relevante para que se garanta uma eficiente impregnação do HPA. Segundo Hojati et al. (2017) se o suporte contém átomos de alumínio em sua estrutura e apresenta basicidade, isso pode perturbar a interação do HPA com a superfície do suporte aumentando a degradação do mesmo. Entretanto, Carvalho et al (2017) sintetizaram um catalisador bastante eficiente de HPMo suportado em alumina.

Em reações heterogêneas líquido-sólido, os heteropoliácidos são geralmente, estudados em uma forma depositada, uma vez que exibem áreas superficiais específicas baixas. Além de um papel mecânico, o suporte pode modificar as propriedades catalíticas dos heteropoliácidos, favorecendo o crescimento de certas estruturas ou induzindo a diferentes tipos de interação (PACULA et al., 2015).

Materiais MMOs têm sido usados como suporte para vários HPAs devido às suas grandes áreas de superfície interna e excelente estabilidade térmica. Por isso, são amplamente usados como catalisadores ácidos ativos e verdes, para esterificação e transesterificação, para muitos processos importantes em química fina (KUZMINSKA et al., 2014; MEIRELES et al., 2018).

A incorporação de HPMo em um suporte inerte como MMOs através de várias técnicas foram relatadas na literatura. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram excelentes desempenhos catalíticos em todas as reações que foram aplicados (AHMED et al., 2013; KHAYOON; HAMEED, 2013; MÉNDEZ et al., 2013; SUN et al., 2015a, 2015b).

Estudos mostram que a estrutura de íons Keggin de HPAs permanecem intactas mesmo após ancoragem em materiais mesoporos, devido uma forte interação, ligação de hidrogênio entre os oxigênios terminais dos HPAs com os grupos de silanol de superfície do mesoporo (Figura 9).

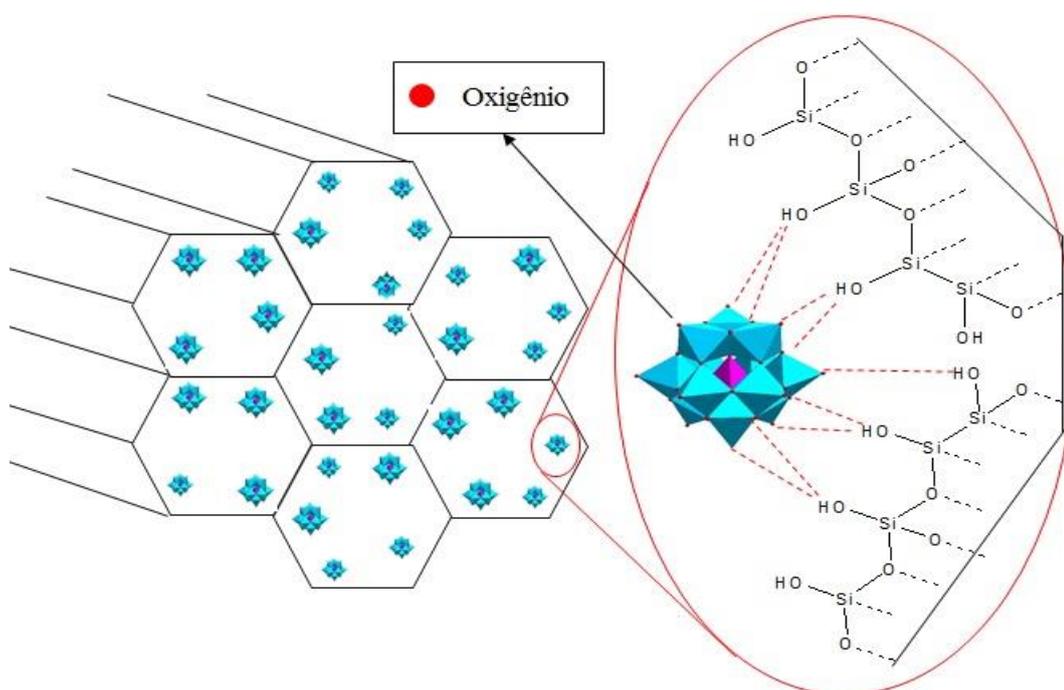


Figura 9: Probabilidade de interação do HPMo com a AlSiM adaptado de (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011).

3.8 GRUPOS ORGANOSSULFÔNICO

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos fez um enorme progresso na busca por catalisadores heterogêneos eficientes e ecologicamente correto e

econômico para processos químicos, química fina, estabelecendo um precedente para o desenvolvimento de métodos confiáveis para sua síntese (MORAES et al., 2018).

A combinação de diferentes precursores de grupos orgânicos e inorgânicos permite a sintetização de materiais híbridos que caracterizam propriedades únicas para diversas e aplicações potenciais como materiais avançados (Figura 10). Seguindo essa ideia, o campo de materiais híbridos é um dos temas mais atraentes e emergentes em nanomateriais que se assemelham ao comportamento enzimático (DÍAZ; BRUNEL; CORMA, 2013).

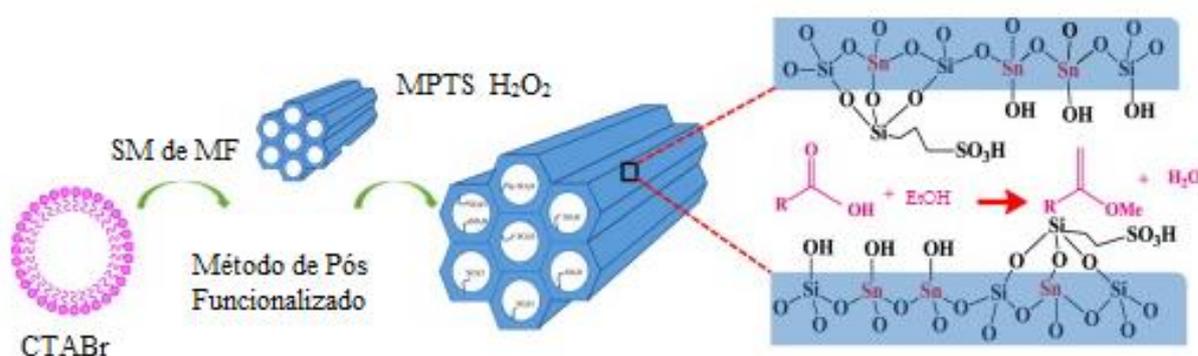


Figura 10: Probabilidade de interação do MPTS com a AlSiM e durante a reação de esterificação adaptado de (ZHANG et al., 2019).

Materiais híbridos são obtidos pela incorporação de moléculas orgânicas em matrizes inorgânicas com o objetivo de preparar catalisadores heterogêneos úteis e ativos para serem aplicados nas mais diversas reações catalíticas (Figura 10). A interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos envolvem principalmente ligações químicas, como van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações iônicas, sendo possível alcançar fases ativas orgânicas mais estáveis quando incorporadas em materiais inorgânicos porosos (DÍAZ; BRUNEL; CORMA, 2013).

Desta forma, funções ácidas, básicas, redox ou quirais podem ser heterogeneizadas com múltiplas aplicações em diferentes processos reativos. Além disso, a possibilidade de gerar catalisadores heterogêneos multifuncionais por funcionalização de grupos orgânicos, que combinam dois ou mais sítios ativos, em geral, aumenta a potencialidade destes materiais híbridos (FERRÉ et al., 2016; WANG; FANG; ZHANG, 2019; ZHANG et al., 2019).

Tradicionalmente, uma das maneiras mais simples de obter materiais híbridos tem sido a imobilização de moléculas orgânicas por métodos de impregnação ou adsorção em diferentes matrizes inorgânicas insolúveis, normalmente argilominerais (MORAES et al., 2018), polímeros (COUTINHO; REZENDE, 2001; REZENDE et al., 2005), carbonos

porosos (HASAN; JUN; JHUNG, 2015; WANG; FANG; ZHANG, 2019) e outros mais apresentaram excelentes vantagens na catálise heterogênea.

Entre os componentes inorgânicos, a sílica mesoporosa tem sido largamente empregada devido à sua área superficial altamente acessível e elevado número de sítios, como grupos silanóis, que facilitam a ancoragem química de compostos orgânicos, melhorando substancialmente a eficácia dos materiais híbridos sintetizados como catalisadores sólidos (ZHANG et al., 2019).

A funcionalização da superfície quando é feita pela introdução de grupos mercaptopropil na superfície da parede do poro através de uma via de modificação, deve ser seguida da oxidação do grupo mercapto (propil-tiol -SH) aos grupos sulfônicos (-SO₃H) que é realizada com peróxido de hidrogênio (BOVERI et al., 2005; COSTA et al., 2016; LIMA et al., 2019).

Costa et al. (2016) sintetizaram sílica SBA-15 e a funcionalização de sua superfície foi com grupos tiol-propila (mercaptopropil). Em uma etapa seguinte, a oxidação de grupos tiol para grupos sulfônicos foi feita H₂O₂ a fim de obter catalisador ácido. O catalisador foi aplicado da desidratação do glicerol, onde a melhor temperatura para maximizar o rendimento de acroleína foi de 300 °C.

Por exemplo Zhang et al. (2019), sintetizaram catalisadores dopados com estanho e funcionalizado com grupos ácidos sulfônicos, assim introduziram sítios ácidos de Brønsted na estrutura inerte da SBA-15. Além disso, os catalisadores com sítios ativos de duplo ácido foram testados para a esterificação do ácido oleico com conversão de 97,9 %, ainda mantendo conversões acima de 85 % após 6 ciclos de reação, indicando sua boa capacidade de reutilização (ZHANG et al., 2019).

A catálise ácida apresenta como principal vantagem o fato do catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres da matéria-prima (óleos, gorduras e resíduos ácidos), além disto, não há produção de sabões durante o processo e a possibilidade de catalisar reações de esterificação e transesterificação, simultaneamente (GUO; XIU; LIANG, 2012; KONWAR et al., 2016; REZENDE et al., 2005).

Em um trabalho recentemente desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, Lima et al. (2019), sintetizou o aluminossilicato mesoporoso, Al-MCM-41, a partir do rejeito de caulim. O material mesoporoso apresentou bom ordenamento hexagonal com razão molar Si/Al = 29 e área superficial específica de 990 m² g⁻¹, posteriormente foi funcionalizado com grupos sulfônicos (-SO₃H). O catalisador heterogêneo (AM41-2H-O) foi então testado na reação de esterificação do ácido oleico (AO) e do (DDOP) com metanol por 2 horas a 130 °C com razão

1:60 (ácido oleico/metanol) e 5 % (m/m, catalisador em relação AO ou DDOP). Os resultados mostraram uma conversão de 99 % e 98 % respectivamente. No primeiro ciclo de reutilização, o AM41-2H-O apresentou conversão de 98 % e 81 % de AO e DDPO, respectivamente, com pequena variação na porcentagem de conversão entre os testes catalíticos originais e os primeiros testes de reutilização.

A revisão da literatura aqui apresentada revela que a utilização de argilominerais como catalisadores ou fonte alternativa de sílica para síntese de suportes catalíticos é bastante promissora. Por outro lado, os relatos sempre ressaltam que os catalisadores heterogêneos a base de argilominerais são consideravelmente menos tóxicos que os homogêneos, com aplicação prática e eficiente, de baixo custo, fácil de manusear e reutilizáveis para a reações de transformações. E até onde sabemos, nenhum estudo sobre síntese de catalisadores ou de material mesoporo a partir de caulim *flint* funcionalizado com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou ancorado com heteropoliácido (HPMo) foi relatado ainda para a reação de transformação do eugenol, ou seja, na proteção do grupo funcional ($-\text{OH}$) do eugenol.

Em contraste com os muitos relatórios sobre a proteção de grupos ($-\text{OH}$) usando catalisadores ácidos, apenas alguns poucos relatos estão disponíveis na literatura sobre catalisadores ácidos a base a argilominerais que servem ao propósito. Sendo que para proteção de grupo ($-\text{OH}$) da molécula do eugenol inexistente qualquer relato na literatura sobre a aplicação de catalisadores heterogêneos a base de argilominerais. Nosso laboratório tem se empenhado na pesquisa de catalisadores heterogêneos que elimina o uso de substâncias perigosas para a saúde humana e meio ambiente, recentemente relatamos a síntese de catalisadores ácidos a base de caulim residual (LIMA et al., 2019) e bentonitas naturais (OLIVEIRA et al., 2019) como materiais de partida de baixo custo, fácil de manusear e com aplicação prática e eficiente na esterificação do resíduo da indústria da oleoquímica (DDOP) rica em ácidos graxos livres para obtenção de ésteres.

Nessa perspectiva, investigou-se uma maneira de se utilizar o caulim *flint*, um rejeito caulínico do processo de extração do caulim produzido na região do Rio Capim, como catalisador ou suporte catalítico na síntese de éster de eugenol de valor agregado. Assim, no presente manuscrito é descrita a preparação de uma série de catalisadores caulínicos e aluminossilicato mesoporoso como suporte para o ancoramento do HPMo e grupos sulfônicos. Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas como EDX, DRX, IV, Fisissorção de N_2 , além de terem sua acidez superficial medida por titulação ácido-base com NaOH e adsorção de piridina. As atividades catalíticas dos catalisadores obtidos foram avaliadas na conversão do eugenol através da esterificação com anidrido acético (acetilação).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL E REAGENTES

Todos os reagentes químicos e solventes foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. O caulim *flint* foi cedido pelo Instituto de Geologia da UFPA oriundo da região do rio Capim (Pará-Brasil). Ácido 12-molibdofosfórico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, com Mo = 63,08 %) (VETEC), ácido sulfúrico (98 % ISO FAR), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) (98 % Aldrich), diclorometano (CH_2Cl_2) (Nuclear), éter dietílico (Et_2O) (Nuclear), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Aldrich), etanol anidro (EtOH) (98 % Nuclear) e hidróxido de sódio (NaOH), peróxido de hidrogênio 30 % (H_2O_2) (Nuclear), eugenol (EugOH) (99 % Aldrich) e anidrido acético (AA) (Nuclear).

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DO CAULIM

Primeiramente, O caulim foi calcinado à $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, para formação do metacaulim *flint* (MF), que é uma fase amorfa de acordo com a Figura 11.

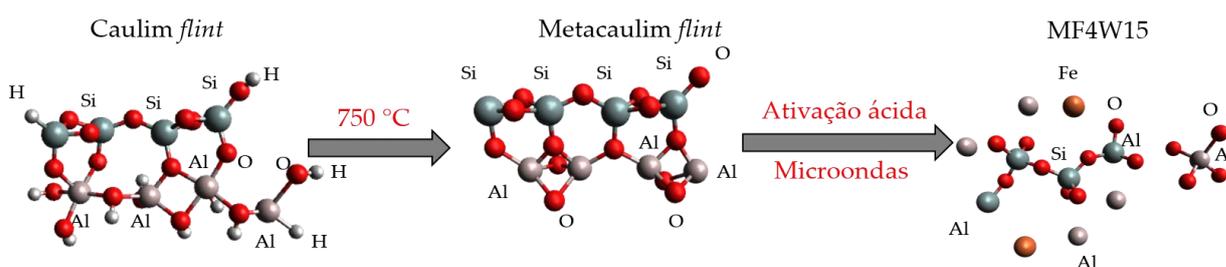


Figura 11: Esquema da síntese do catalisador a partir do caulim *flint*

4.2.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE MF POR ATIVAÇÃO ÁCIDA POR MICROONDAS

O metacaulim *flint* (MF) foi lixiviado com H_2SO_4 a 4 mol L^{-1} utilizando-se aquecimento com radiação de microondas nas potências de 300 e 400 W, por 5, 10 e 15 minutos como descrito anteriormente por Oliveira et al. (2013) (Figura 11). O código de

identificação das amostras obtidas encontra-se na Tabela 1. Tomando a amostra MF4W15 como referência, esses códigos seguem a seguinte estrutura: MF = metacaulim *flint*, 4W e 3W = microondas a 300 e 400 W e 5, 10 e 15 = tempo de lixiviação. Todas as amostras foram lavadas e secas a 120 °C durante 12 h e calcinadas a 400 °C por 2 h.

Tabela 1. Catalisadores preparados por ativação ácida por microondas

Amostras	Tempo (min)	Potência (W)
MF3W5	5	300
MF3W10	10	300
MF3W15	15	300
MF4W5	5	400
MF4W10	10	400
MF4W15	15	400

4.2.3 SÍNTESE DO ALUMINOSSILICATO MESOPOROSO (AlSiM) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

Para a síntese da AlSiM, primeiramente a MF foi lixiviada com H₂SO₄ a 2,5 mol L⁻¹ a 90 °C durante 2 horas sob agitação constante. Em seguida, lavou-se com H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) seguida por lavagem com água deionizada durante a filtração. A amostra obtida após a lixiviação ácida foi denominada de MFL (modificado pelo método convencional).

O AlSiM foi preparado seguindo metodologia conhecida na literatura (MADHUSOODANA et al., 2006), onde 3,0 g do MFL foi adicionado em uma solução composta por 1,8168 g de CTABr (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), 0,6172 g de NaOH e 134,7 mL de água destilada que foi agitada durante 24 horas. Após esse período a solução foi tratada hidrotermicamente em recipiente de teflon revestido em autoclave de inox a 110 °C durante 24 horas. O hidrogel formado foi filtrado e lavado com água destilada e seco a 110 °C durante 12 horas e calcinado a 540 °C por 5 horas para a remoção do tensoativo (CTABr). Obtendo-se assim o aluminossilicato mesoporoso designado por AlSiM (Figura 12).

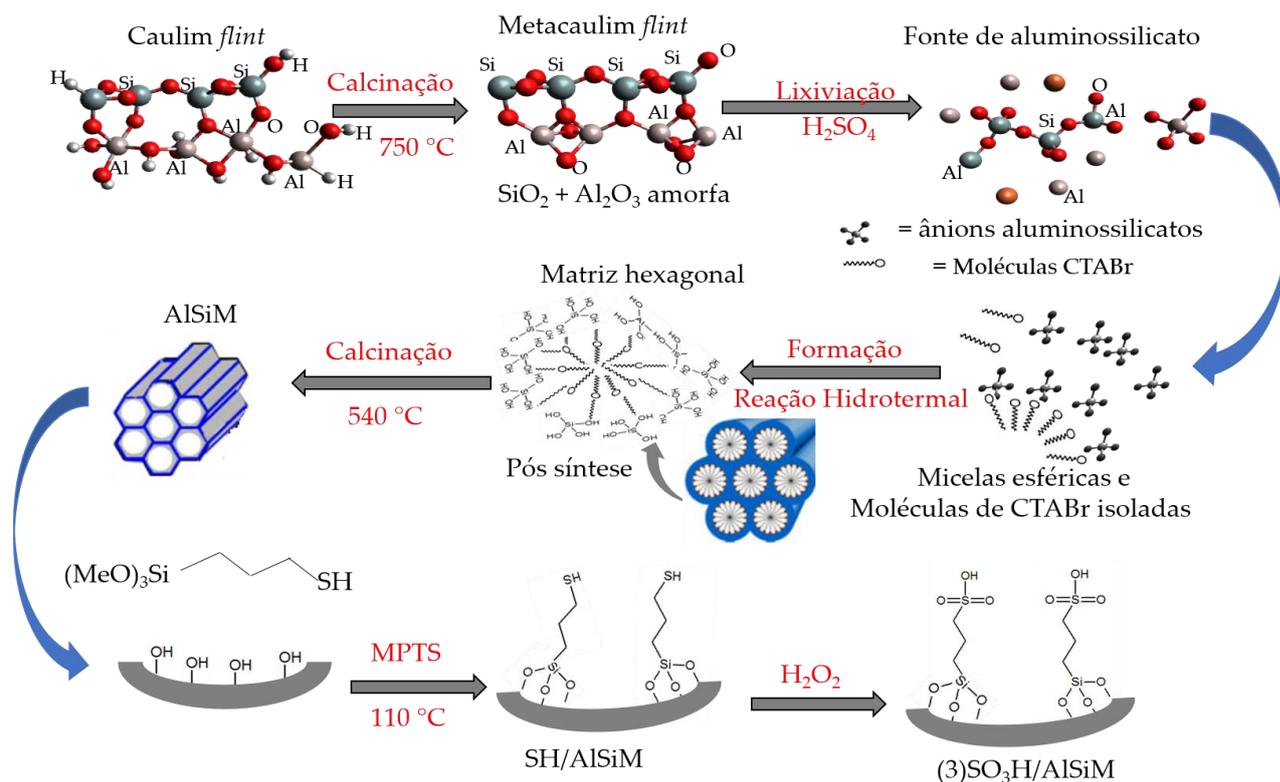


Figura 12: Esquema da síntese e funcionalização do AlSiM a partir da matéria prima caulim *flint*

4.2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO AlSiM COM MPTS

O AlSiM funcionalizado com MPTS foi o sintetizado a partir do metacaulim *flint* (Figura 12). O processo de funcionalização do AlSiM foi baseado no procedimento descrito nos trabalhos (LIMA et al., 2019). Inicialmente, o AlSiM foi seco a 110 °C por 24 horas; depois 1 g de AlSiM foi dispersa numa solução funcionalizante com 3 e 6 mmol de MPTS em 30 mL de tolueno, sob agitação durante 12 horas à 110 °C em refluxo. Após o término deste processo, o material foi filtrado, lavado com 50 mL de tolueno e seco a 70 °C por 12 horas. O excesso de MPTS, que não foi ancorado no AlSiM, foi extraído num extrator de Soxhlet com uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (50 % v/v) por 12 horas, o material sólido purificado (SH/AlSiM) foi filtrado e seco ao ar e denominado. Os grupos -SH ancorados foram oxidados por imersão de 1g de SH/AlSiM em 17 mL de H₂O₂ por 12 horas a temperatura ambiente. O material oxidado foi então lavado com H₂O/EtOH (50 % v/v) e extensivamente com água destilada até o pH neutro, seco a 60 °C e armazenado num dessecador para posterior caracterização. Após todo esse processo, o catalisador foi denotado de (x)SO₃H/AlSiM, em que x = mmol de MPTS.

4.2.5 IMPREGNAÇÃO DO HPMo NO AlSiM

A série de catalisadores com quantidades variantes de HPMo (10, 20 e 30 %) imobilizados em suporte AlSiM foram sintetizadas pelo método de impregnação úmida de acordo com trabalho de Pires et al. (2014) e Oliveira et al. (2019) (Figura 13).

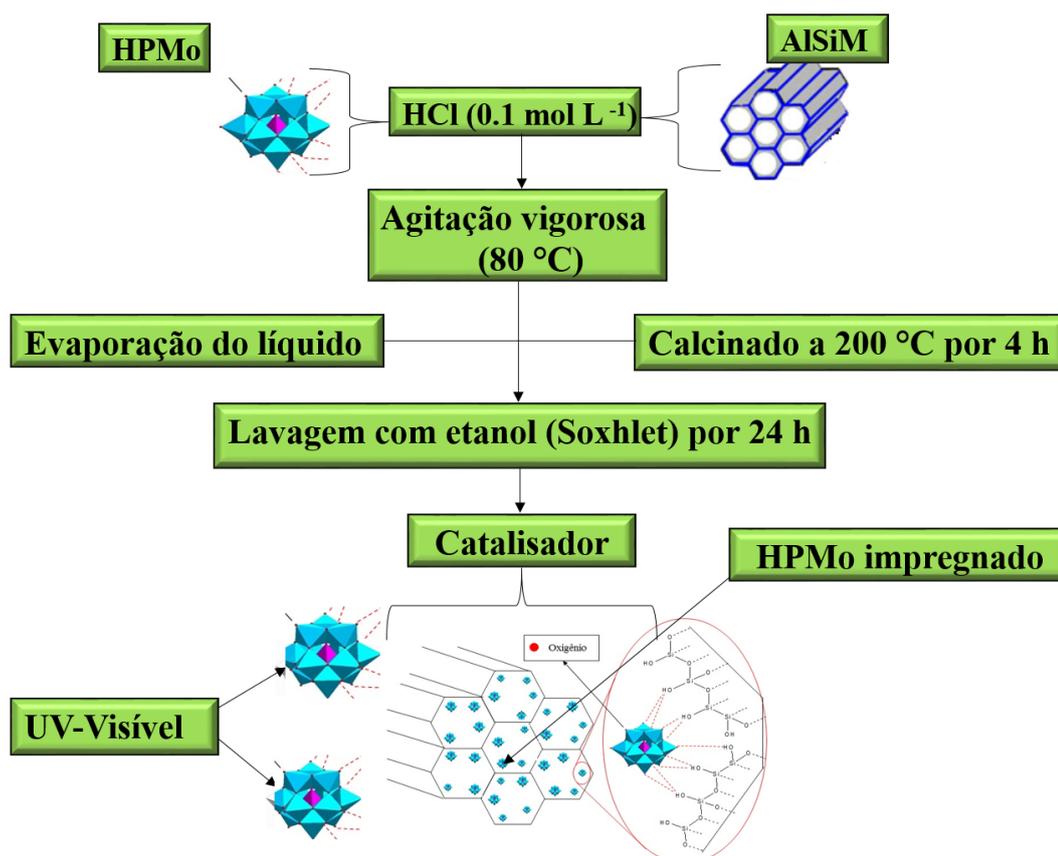


Figura 13: Esquema da síntese do AlSiM ancorado com HPMo

Esses parâmetros foram explorados conforme resumido na Tabela 1. Resumidamente, para cada um grama da AlSiM foi dispersado sob vigorosa agitação em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl 0,1 mol/L), a qual já continha as quantidades desejadas de HPMo. A mistura resultante de HPMo e AlSiM foi aquecida a 80 °C sob constante agitação até a evaporação completa da água. O sólido obtido foi pulverizado e seco a 120 °C durante 12 horas e finalmente calcinado a 200 °C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A calcinação aumenta a incorporação do catalisador (HPMo) no suporte, transformando-o em fase cristalina na superfície do suporte que o torna insolúvel no meio reacional.

Tabela 2. Parâmetros de síntese para impregnação do HPMo no AlSiM

Catalisador	Massa de AlSiM	Massa inicial (HPMo)^a	Massa inicial (Mo)^b
10HPMo/AlSiM	3 g	0,33 g	0,21 g
20HPMo/AlSiM	3 g	0,75 g	0,47 g
30HPMo/AlSiM	3 g	1,30 g	0,82 g

^a Massa teórica de HPMo;

^b Massa teórica de Mo;
HPMo tem 63 % de Mo.

As amostras obtidas foram designadas como xHPMo/AlSiM, onde x se refere ao percentual de HPMo suportado no AlSiM, que variou de 10 a 30 % em massa. A quantidade de carregamento de HPMo foi calculada pela seguinte equação 1 (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; KHAYOON; HAMEED, 2013):

$$(\% \text{ HPMo}) = \left[\frac{(\text{Massa de HPMo})}{(\text{Massa de HPMo}) + (\text{Massa de SM})} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

4.2.6 LAVAGEM DO AlSiM IMPREGNADO COM HPMo

Os heteropoliácidos são bastante solúveis em solventes polares (BHORODWAJ; DUTTA, 2010). A literatura também relata que a lixiviação de heteropoliácidos do suporte depende das condições de preparação do catalisador (PIRES et al., 2014). Para eliminar o excesso de HPMo (m/m) no suporte (AlSiM), que poderiam ser responsáveis pela fase de reação homogênea, utilizou-se 3 g de amostra, que foi inserida em um extrator Soxhlet com etanol (300 mL cada) sob agitação constante por 24 h, de acordo com o procedimento, adaptado da literatura (PEZZOTTA et al., 2018). A etapa de lavagem foi importante para remover as unidades HPMo que não foram imobilizadas no suporte durante a síntese, e assim evitar sua lixiviação no meio líquido durante a reação. Desta forma, a medição do HPMo no solvente da lavagem no extrator Soxhlet também possibilitou estimar indiretamente a quantidade de HPMo imobilizada de maneira eficiente através de espectroscopia UV-vis (PEZZOTTA et al., 2018) (Figura 13). No final deste período, o sólido foi recuperado por filtração, lavado extensivamente com água e à temperatura ambiente e posteriormente caracterizado.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A análise de composição química foi realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva usando um Espectrômetro Shimadzu Ray EDX-700. Através desta técnica os óxidos dos elementos presentes nas amostras são determinados quantitativamente na forma de % em massa.

4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As estruturas dos compostos obtidos foram investigadas por espectrometria de difração de raios X (DRX), usando um difratômetro Bruker D8 Advance. O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 40 mA. A radiação utilizada para as medidas foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0,2^\circ/0,2\text{s}$ para um intervalo em 2θ de $0,5$ a 60° .

4.3.3 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas a -197°C usando um equipamento da marca Micromeritics modelo TriStar II. Antes de cada medida, as amostras foram desgaseificadas a 200°C por 2 horas. A área superficial foi determinada usando o método proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume de poros e a distribuição de diâmetro de poros obtidos pelo método proposto por Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos materiais precursores na síntese do material mesoporoso AlSiM, bem como subsidiar a elucidação das modificações estruturais ao longo da síntese deste material. As análises foram feitas em um espectrofotômetro IRPrestige-21 (IV Shimadzu), com 32 varreduras e com uma resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de frequência de 400 a 4000 cm^{-1} . Foi utilizado KBr, como suporte das amostras, em uma proporção de 1:100 de amostra para suporte.

A identificação de sítios ácidos foi realizada através do aquecimento prévio de cerca de 50 mg de amostra a 120 °C durante 90 min, antes do tratamento com piridina para medições de IV. A amostra de catalisador foi colocada diretamente em contato com piridina (cerca de 0,1 mL). Em seguida, o recipiente de amostra foi mantido em forno a 120 °C por 1 h para remover a piridina fisissorvida (REDDY et al., 2009; REDDY; NAGENDRAPPA; PRAKASH, 2007). Após o resfriamento da amostra (catalisador com a piridina adsorvida) a mesma foi analisada por IV e registrado na faixa espectral de 1700 e 1400 cm^{-1} .

4.3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (DRS)

A análise UV-VIS DRS foi realizada na faixa de 200-500 nm, usando um equipamento ISR-2600 Plus, Shimadzu, com esferas de integração a partir do padrão de sulfato de bário.

4.3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para verificar a estabilidade térmica e deposição de moléculas sobre os catalisadores, foi realizada uma análise termogravimétrica. As amostras com aproximadamente 6 a 10 mg foram alocadas em cadinhos de platina e submetidas a taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 900 °C, sob fluxo de N_2 a 50 mL min^{-1} , analisadas em um equipamento, utilizando uma termobalança SHIMADZU (TGA-DTA), modelo DTG-60H.

As análises termogravimétricas foram usadas para a quantificação do número de sítios ácidos. Para isso as amostras preparadas para avaliação da presença de sítios ácidos no infravermelho foram submetidas à análise térmica e as curvas de TGA/DrTG das amostras sem a adsorção e com piridina (Py) adsorvida foram avaliadas.

O número de sítios ácidos foi calculado a partir da diferença de massa da amostra antes e após ter sido submetida à adsorção de piridina. O valor desta diferença corresponde à massa de piridina adsorvida. A partir destes dados foi determinado matematicamente o número de mmol de piridina (n_{Py}) por grama de amostra de acordo com equação 2, adaptado do método proposto por Nascimento et al (2011c).

$$n_{\text{Py}} = \frac{\overbrace{\left[\frac{m_{\text{Py}}}{(m_t - m_{250})} \right]}^{\text{amostra com Py}} - \overbrace{\left[\frac{m_{900}}{(m_t - m_{250})} \right]}^{\text{amostra sem Py}}}{MM_{\text{Py}}} \quad \text{Equação 2}$$

O número de sítios ácidos foi calculado como segue:

- Da massa total (m_t) de uma amostra com piridina adsorvida (m_{Py}) analisada por TGA/DrTG, subtrai-se a massa perdida entre 25 e 250 °C (m_{250} , geralmente água ou piridina fisicamente adsorvida), obtendo assim a massa anidra da amostra;
- A quantidade de massa perdida entre 250 e 900 °C (m_{Py} , piridina quimicamente adsorvida) foi normalizada para 1 g, dividindo o valor obtido pela massa anidra;
- O mesmo cálculo foi realizado utilizando a curva de TGA/DrTG para a amostra sem piridina adsorvida;
- A massa da piridina adsorvida é igual à diferença entre os valores normalizados para a amostra com e sem piridina adsorvida;
- Utilizando massa molar da piridina ($MM_{\text{Py}} = 79,10 \text{ g mol}^{-1}$), determinou-se o número de mol de piridina adsorvida.

4.3.7 ACIDEZ SUPERFICIAL

A densidade ácida das amostras foi determinada pelo método de titulação ácido-base, conforme descrito na literatura (OLIVEIRA et al., 2013; PIRES et al., 2014). Na experiência, adicionou-se 0,1 g do sólido em 20 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e agitou-se por 24 h em temperatura ambiente. O sólido foi separado da solução por filtração, depois o filtrado foi titulado com solução padrão de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando fenolftaleína como indicador. Esta técnica também foi utilizada para detectar sítios ácidos nos catalisadores desativados, após a reação nos testes de lixiviação.

4.3.8 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-vis)

O teste da concentração de lixiviação do catalisador (HPMo) foi determinado por meio de espectrofotometria ultravioleta na região do visível (UV-vis), com equipamento Thermo-scientific, Modelo Evolution Array UV-visible spectrophotometer, com varredura de 200 a 600 nm e resolução de 30 scan. O líquido foi colocado em uma cubeta de quartzo. Os brancos foram coletados colocando etanol, correspondentemente, na cubeta de quartzo. As

concentrações de [HPMo] diluído em etanol foram de 4, 8, 12, 16 e 20 mg L⁻¹, respectivamente, onde foi construída a curva de calibração (Figura 14a) com equação de absorvância de $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm e coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9997$ (OLIVEIRA et al., 2019; PEZZOTTA et al., 2018; VAZQUEZ; BLANCO; CACERES, 1999).

Para quantificar HPMo lixiviado no meio reacional, outra curva analítica foi construída a partir da solução pós reação que foi diluída adequadamente com HCl 0,1 mol L⁻¹, para evitar qualquer hidrólise do ânion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, conforme descrito na literatura (LACERDA JÚNIOR et al., 2013b; OLIVEIRA et al., 2010) preparada com HCl 0,1 mol L⁻¹ na faixa de [HPMo] de 1 a 5 mg L⁻¹. Esta curva (Figura 14 b) apresentou equação absorvância de $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm e coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9999$.

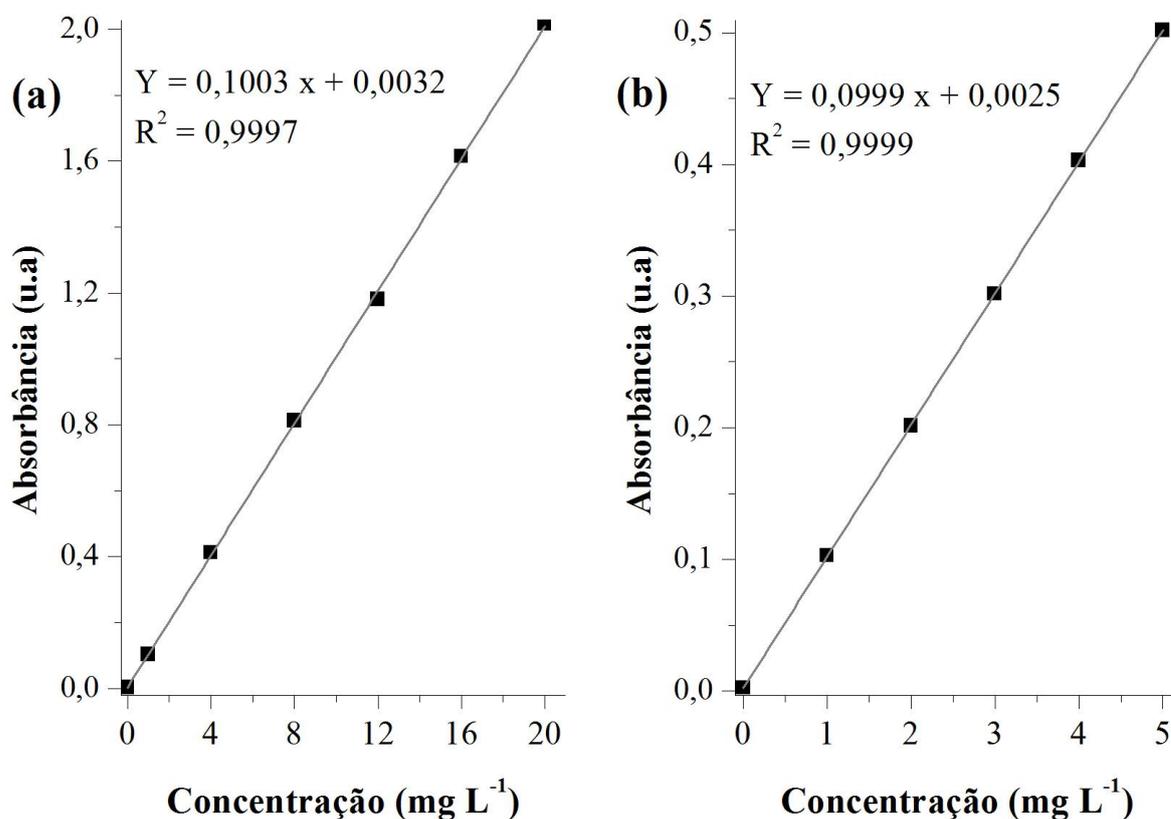


Figura 14: Curva de calibração para determinar a lixiviação do catalisador HPMo em solução (a) etanólica; (b) pós reação

4.4 TESTES CATALÍTICOS

4.4.1 ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL

Para serem utilizados nas reações, todos os catalisadores foram primeiramente ativados a 130 °C por 2 h. As reações esterificação foram realizadas em reator, modelo 5000 - PARR, com razão molar de 1:5 (EugOH: AA) com 2 % de catalisador (m/m do eugenol) (Figura 15). O tempo de contato cinético foi registrado a partir do momento em que o sistema atingiu a temperatura de reação. Ao término da reação, a mistura reacional foi separada por centrifugação 6000 rpm por 10 minutos. O catalisador separado por centrifugação foi lavado com etanol, para remover os compostos orgânicos polares e apolares do meio reacional adsorvidos na superfície do catalisador, e seco em estufa a 150 °C por 4 horas, antes de ser reutilizado no ciclo subsequente com reagentes novos para estudar a sua capacidade de reutilização. O estudo de reciclagem foi conduzido de forma semelhante ao anterior, mas a massa do catalisador e dos outros reagentes foram sempre recalculadas antes da utilização nos ciclos de reação subsequentes nas melhores condições de reação (80 e 100 °C por 40 e 60 minutos).

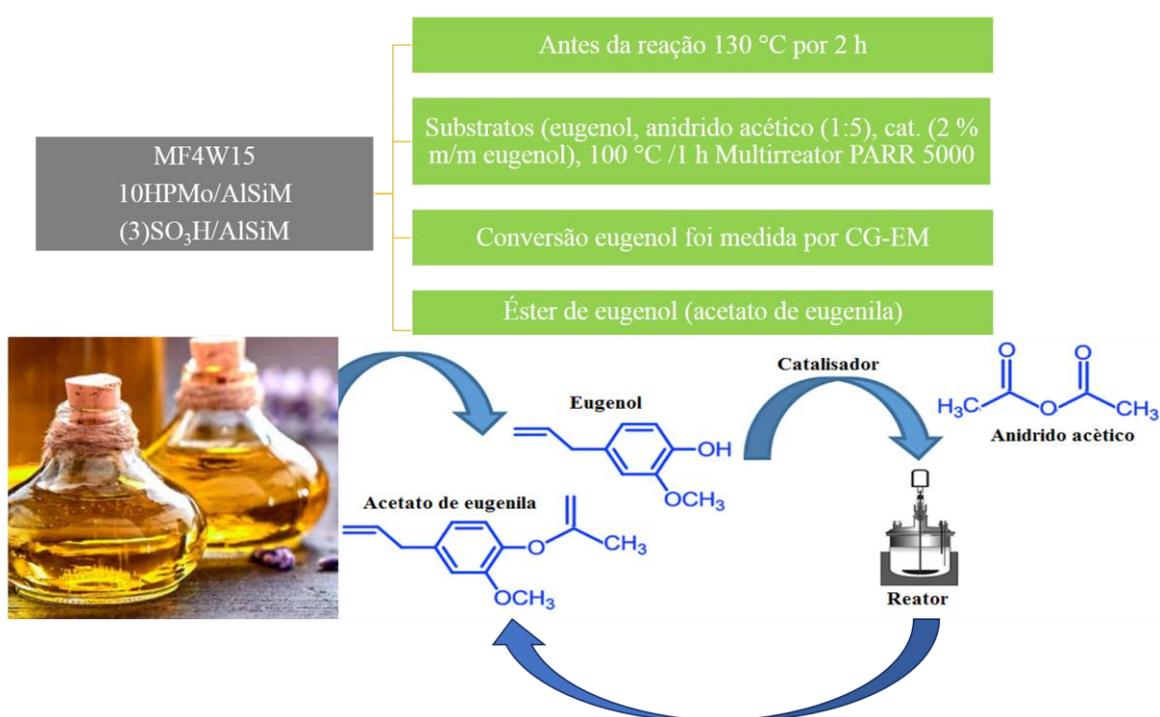


Figura 15: Reação de esterificação do eugenol com anidrido acético sobre os catalisadores

A produção de éster de eugenol foi analisada e quantificada no laboratório Adolpho Ducke (LAD) do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (GC/EM) em aparelho Shimadzu QP2010 Plus, (Japão), equipado com coluna capilar rtx-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme). O hélio foi o gás de arraste utilizado, com fluxo de 1,2 mL min⁻¹. A injeção da amostra foi realizada sem divisão de fluxo. A temperatura do injetor e da interface foi de 250 °C. O programa de temperatura do forno foi de 60–250 °C utilizando uma rampa de 3 °C min⁻¹. O espectrômetro de massa foi por impacto eletrônico a 70 eV e a temperatura da fonte de íons 220 °C. Os espectros foram digitalizados dentro do intervalo m/z 40–300. Os constituintes foram identificados através da comparação com seus espectros de massas e índices de retenção (IR) com os existentes na biblioteca do sistema (NIST-11, FFNSC-2) e na literatura. Os índices de retenção foram calculados através do software do sistema, utilizando uma série de n-alcenos (C8 –C20).

A Frequência de Turnover (TOF) é definida como o número de mol de substrato convertidos por mol de espécies ativas de Mo no catalisador em unidade de tempo. Os valores calculados de TOF foram usados para comparar a atividade catalítica dos catalisadores preparados. O procedimento de cálculo foi realizado de acordo com as seguintes equações 3 e 4 da literatura (KHAYOON; HAMEED, 2013):

$$\text{TOF}(\text{min}^{-1}) = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ de mol do substrato que reagiu}}{\text{N}^{\circ} \text{ de mol de espécie ativa de Mo} \times \text{tempo de reação (min)}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ de mol de espécie ativa de Mo} = \left(\frac{0,11 \text{ g de HPMo}}{1825,25} \right) \times \left(\frac{95,94}{1825,25} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde, por exemplo, 0,11 g representa a quantidade de HPMo teoricamente presente em 0,50 g de catalisador xHPMo/AlSiM que é empregado na reação de esterificação.

4.4.2 TESTES DE LIXIVIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES USADOS

Antes dos experimentos de esterificação, a estabilidade dos catalisadores funcionalizados (HPMo e MPTS) foi testada em dois procedimentos diferentes. Primeiramente, o estudo de lixiviação dos (HPMo e MPTS) dos catalisadores funcionalizados foi conduzido por contato do catalisador com anidrido acético ou etanol sob agitação no reator em tempo e temperatura definidos para o estudo (por exemplo 30 min a 100 °C), depois o catalisador foi removido da mistura reacional por filtração (filtrado) (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011, 2012).

Posteriormente, o filtrado foi usado na reação com substrato (DDOP ou eugenol) em uma experiência regular após um tempo de reação definido (30 min a 100 °C), continua sob condições de reação idênticas como antes (KHAYOON; HAMEED, 2013). Tais experiências também serviram como uma verificação cruzada da lixiviação de HPMo e grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) no meio reacional para avaliar qualquer contribuição de catálise homogênea.

O molibdênio lixiviado nas misturas reacionais foi analisado qualitativamente por EDX e quantitativamente por espectrofotometria UV-vis (LACERDA JÚNIOR et al., 2013b; OLIVEIRA et al., 2010, 2019). Enquanto a lixiviação de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) do catalisador em etanol ou anidrido acético foi medida por titulação ácido base (WANG; FANG; ZHANG, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química do caulim *flint* e do metacaulim lixiviado foi determinado por meio de EDX. A Tabela 3 mostra a composição química das amostras do caulim e metacaulim *flint*, modificados por tratamento térmico e ativação ácida que foram determinados por meio de EDX, os valores obtidos foram comparados com os publicados previamente na literaturas (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b, 2011a).

Tabela 3. Porcentagem de composição química das amostras de caulim e metacaulim modificados térmica e quimicamente.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PF ^a	Si/Al
CF ^b	43,24	37,98	2,34	0,51	15,40	1
CF	42,30	38,29	3,20	2,92	13,29	1
MF	49,64	37,92	2,50	2,78	1,25	1
KF4W15	41,38	38,98	2,39	1,42	15,83	1
MFL	73,98	4,74	3,71	1,62	15,89	13
MF3W5	61,17	16,82	2,16	0,83	19,02	2
MF3W10	61,93	13,55	3,10	0,68	20,74	3
MF3W15	60,29	10,72	3,33	0,63	25,03	5
MF4W5	54,39	22,46	3,28	1,51	18,36	2
MF4W10	58,71	20,42	3,80	1,21	15,86	2
MF4W15	62,21	18,66	3,60	1,20	14,33	3

^a Perda ao Fogo a 1000 ± 25 °C (% em massa)

^b (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b)

Foi verificado que a metacaulinita obtida a 750 °C teve suas folhas octaédricas bastante suscetíveis ao ataque ácido, promovendo a desaluminação (solubilização da maioria dos cátions de Al³⁺ das folhas octaédricas) do MF com redução de 80 % no conteúdo de Al₂O₃ (4,74 %) em relação ao seu precursor (37,92 %). Esses resultados estão em consonância

com relatos anteriormente para esse tipo de material (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011c; OLIVEIRA et al., 2013). Em contrapartida a concentração de SiO₂ quase que dobrou (MFL = 73,98 %) pelo método convencional, com um aumento de 80 %. Um maior valor de Si/Al = 13 torna esse material mais apropriado para ser aplicado na síntese de sílica mesoporosa (KUMAR et al., 2001).

As amostras lixiviadas com aquecimento por radiação de microondas os percentuais decresceram de 16,82% (MF3W5) para 10,72% (MF3W15) e 22,46% (MF4W5) para 18,66% (MF4W15), respectivamente. Com relação Si/Al entre 3 e 7, a Si/Al = 3 está de em boa concordância aos obtidos em trabalhos anteriores em que materiais com esses valores apresentaram boa atividade catalítica na reação de esterificação (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011a, 2011c; OLIVEIRA et al., 2013).

Com o tratamento ácido, um grande número de cátions de Al³⁺ possivelmente teve uma deslocalização parcial dos poros recém-criados excedendo o número de cátions de Fe³⁺ na estrutura dos catalisadores. A realocação desses cátions atua como centros ácidos de Brønsted e de Lewis (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011c). A análise de perda ao fogo revelou que o MF teve pequena perda de umidade (1,25 %) devido a desidroxilação da caulinita enquanto os acidificados apresentaram perda em massas superiores a 11 %. Isso pode ser explicado pelo aumento de hidrofiliabilidade dos materiais calcinados após serem acidificados, aumentando a quantidade de água adsorvida na superfície dos mesmos, elevando a interação dos cátions (Al³⁺) com as moléculas de água que agem como sítios ácidos de Brønsted (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b).

Para confirmar a presença de grupos sulfônicos nos materiais de AlSiM submetidos à sulfonação, foram realizadas medidas de EDX das amostras (Tabela 4).

Tabela 4. Composição química (%) dos materiais com grupo sulfônico

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	^a SO ₃	PF	Si/Al
AlSiM	86,72	3,21	3,52	1,10		5,23	23
(3)SO ₃ H/AlSiM	69,09	1,71	2,16	0,26	8,70	18,08	34
(5)SO ₃ H/AlSiM	61,39	1,55	1,83	0,10	11,06	24,07	34

^a EXD considerando a PF

Os resultados mostram que o suporte AlSiM é constituído majoritariamente por SiO₂ (94,67 %) em sua composição. Nos catalisadores, (3)SO₃H/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM, o EDX

mostra a presença de relativos teores de SO_3 (8,70 e 11,06 % respectivamente) confirmando o sucesso do processo de sulfonação do grupo propilsulfônico sulfônico no AlSiM (LIMA, 2016). Portanto de acordo com os resultados de EDX na amostra (3) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ a carga aparente seria de 0,088 g (88 %) comparado a carga inicial de 0,10 g de grupos (-SH). Enquanto a amostra (5) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ teria carga aparente de 0,111 g (67 %) em relação a carga inicial de 0,165 g de grupos (-SH).

A redução da porcentagem de SO_3 no AlSiM em relação aos valores teóricos pode ser em decorrência da perda de alguns grupos orgânicos durante o processo de oxidação, fato este que é geralmente pronunciado em amostras que são funcionalizadas pela síntese secundária (BOVERI et al., 2005; LIMA, 2016). Outro fator que também pode estar relacionado a isso, é a etapa de lavagem, que tem a finalidade de retirar o que possivelmente não teria sido ligado à superfície do aluminossilicato (BOVERI et al., 2005; LIMA, 2016; MORAES et al., 2011, 2018). Portanto a funcionalização com 3 mmol de MPTS foi mais eficiente.

As cargas percentuais de HPMo incorporadas na amostra AlSiM também foram avaliadas em relação ao óxido de molibdênio (MoO_3) pela análise de EDX (Tabela 5). Os resultados também demonstraram que as composições químicas obtidas, isto é, a razão molar Si/Mo, foi maior que a calculada para síntese de ancoramento (razão molar nominal). Estes resultados confirmam que houve lixiviação das espécies Mo da estrutura AlSiM.

Tabela 5. Composição química (%) das amostras com HPMo

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	PF	Si/Al	Si/Mo ^a	Si/Mo ^b
AlSiM	86,72	3,21	3,52	1,10	-	-	5,23	23	-	-
10HPMo/AlSiM	74,17	2,78	2,02	0,61	0,50	7,39	12,53	23	20	24
20HPMo/AlSiM	63,21	1,43	1,50	0,28	0,97	13,55	19,06	37	9	11
30HPMo/AlSiM	54,09	1,38	0,72	0,48	0,62	15,70	27,01	32	5	8

^a Razão molar nominal de acordo com a Equação 1 e dados (Tabela 2)

^b Razão molar após a lavagem

De acordo com os valores de Si/Mo após a lavagem dos catalisadores apresentados na Tabela 5, percebe-se a diferença entre a percentagem nominal e a real em lixiviação de Mo, que foi inferior a 18 % no caso das amostras 10HPMo/AlSiM e 20HPMo/AlSiM. Enquanto que a amostra 30HPMo/AlSiM teve um percentual de 37 % acima do nominal, possivelmente, as partículas de MoO_3 na amostra analisada estivessem mais aglomeradas na

superfície do suporte. O que indica que as condições de preparação foram adequadas para ancoragem do HPMo na superfície do AlSiM. Este resultado é muito interessante para a aplicação catalítica.

Através da análise por espectroscopia de UV-vis do sobrenadante da lavagem das amostras impregnadas foi possível também confirmar quantidades de HPMo que não foram incorporadas na estrutura do AlSiM (Figura 16a e b). O cálculo do HPMo que foi incorporado nas matrizes foi feito subtraindo da quantidade inicial de HPMo adicionada a quantidade de HPMo detectada por UV-vis no sobrenadante (OLIVEIRA et al., 2019; PEZZOTTA et al., 2018).

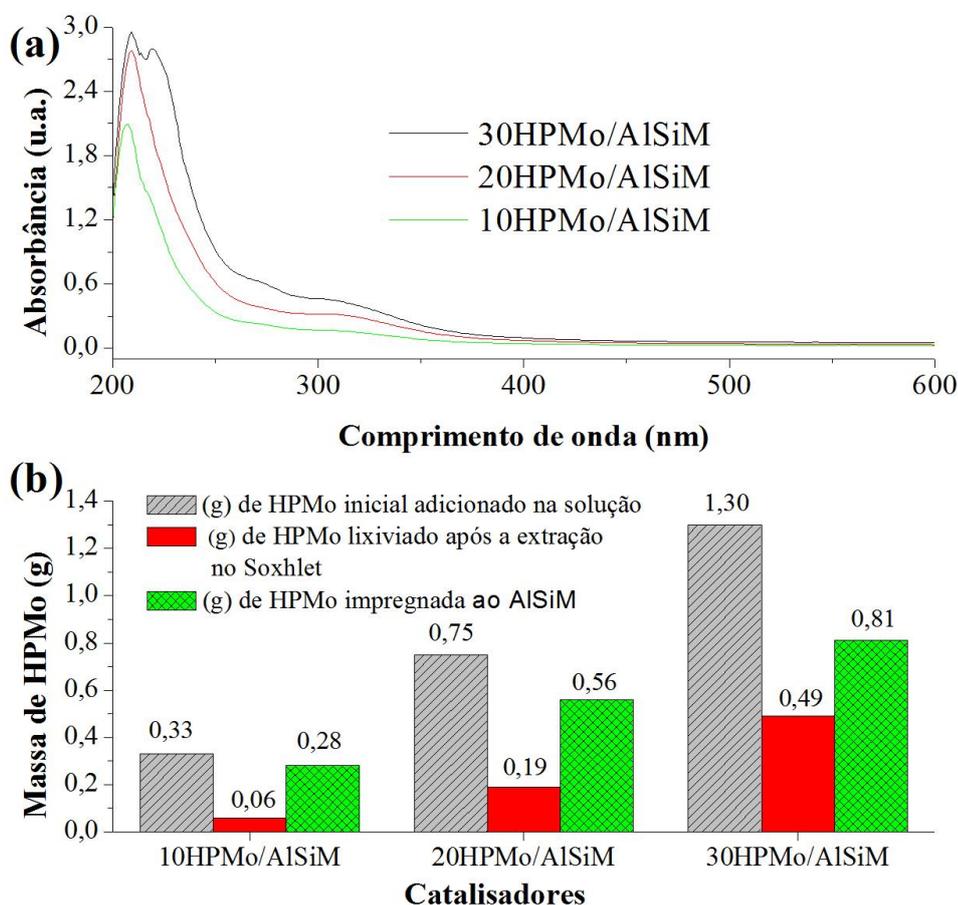


Figura 16: Quantificação de perdas de HPMo por espectroscopia UV-vis e cálculo de HPMo imobilizado (a); espectros de UV-vis do HPMo lixiviado após a lavagem etanólica dos materiais suportados (b).

De acordo com os dados obtidos na Figura 16b, observou-se que os catalisadores 10HPMo/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM apresentaram perdas parciais de HPMo próximos de 18, 25 e 38 % nessa ordem, essa análise comprova que houve lixiviação de HPMo da quantidade inicial. Portanto, as porcentagens reais de massa do catalisador (HPMo)

final no AlSiM foram recalculadas em 82 % (0,28 g) para 10HPMo/AlSiM, 75 % (0,56 g) para 20HPMo/AlSiM e 62 % (0,81 g) para 30HPMo/AlSiM. Portanto, as cargas nominais de 10 %, 20 % e 30 % se reduziram a 8,5 %, 16 % e 21 % para 10HPMo/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM, seguindo essa ordem. Esses resultados corroboram com os resultados da Tabela 5.

5.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

Nos difratogramas apresentados na Figura 17a, para a amostra CF são identificado picos intensos característicos de caulinita (K) ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com valores em $2\theta = 12^\circ\text{--}24^\circ$. Esse material também apresenta picos de componentes mineralógicos como: Quartzo (Q), o Anatásio (A) e Hematita (H). Esses resultados estão de acordo com as composições mineralógicas das literaturas pesquisadas (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; ROCHA JUNIOR; ANGÉLICA; NEVES, 2015).

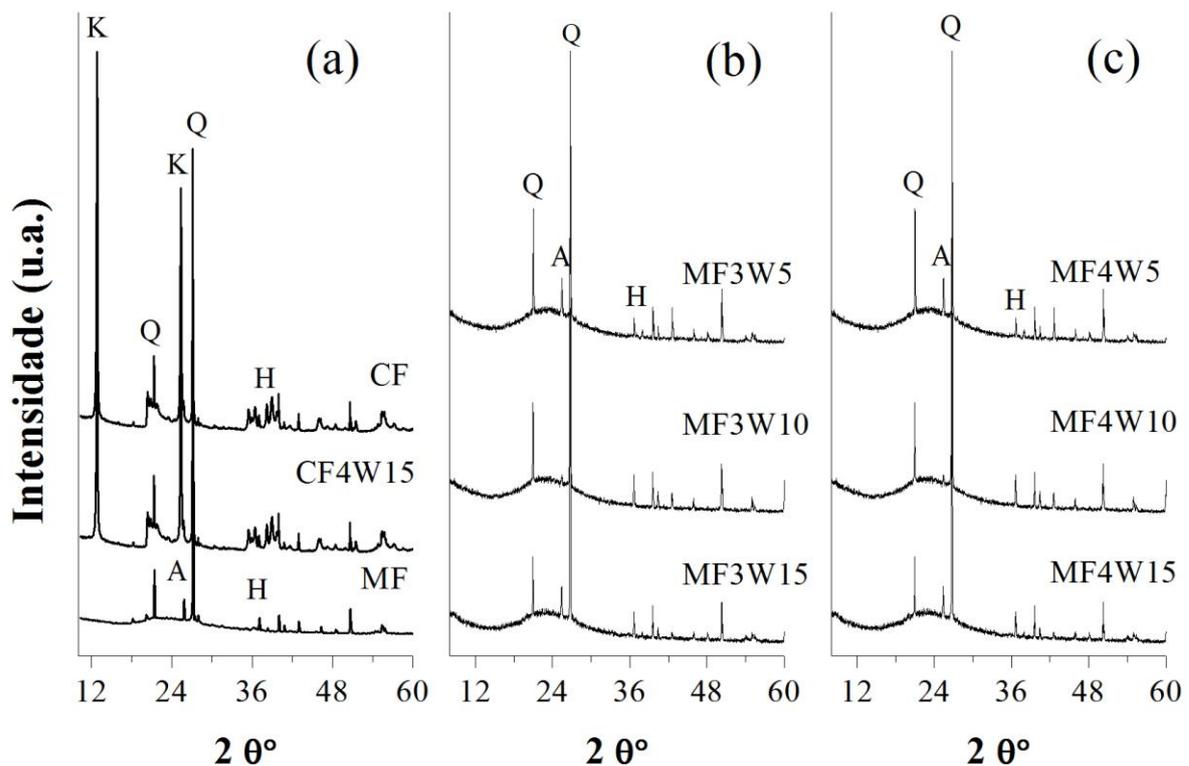


Figura 17: Difratoograma dos materiais caulínicos (a) CF *in natura*, CF4W15 (lixiviado a 400 W por 15 min) e MF; (b) MF (lixiviado a 300 W durante 5, 10 e 15 min); (c) MF (lixiviado a 400 W durante 5, 10 e 15 min).

O DRX da amostra CF4W15 obtida após o tratamento com ácido assistido por microondas é idêntico ao seu precursor (CF) sem modificação estrutural. Este resultado confirma a resistência do caulim quanto à lixiviação ácida devido ao seu alto teor de alumínio octaédrico (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013) por isso reflexões referentes a estrutura cristalina da caulinita ainda permanecem intacta, mesmo com lixiviação de alguns de seus elementos nos primeiros minutos de tratamento (Figura 17a). O desaparecimento dos picos característicos da caulinita está relacionada ao tratamento térmico que leva ao colapso da estrutura cristalina caulínica devido a desidroxilação da camada octaédrica (quebra da ligação química das hidroxilas externas do $\text{Al}(\text{OH})_6$), refletindo no aparecimento a fase amorfa (MF) de SiO_2 na faixa de $2\theta = 15^\circ\text{--}35^\circ$ (NASCIMENTO et al., 2011a; OLIVEIRA et al., 2013).

Para as amostras de metacaulinitas acidificadas por radiação de microondas (Figura 17b e c) não são verificadas mudanças significativas em relação aos seus precursores metacaulinita (MF). Os difratogramas de raios-X da amostra MF após lixiviamento ácido por radiação de microondas com diferentes potências (300 e 400 W) e tempos (5, 10 e 15 minutos) encontram-se nas Figura 17b e c, e são praticamente idênticos, indicando que a radiação de microondas não causou mudanças na estrutura das amostras (OLIVEIRA et al., 2013).

Em todos os difratogramas há três picos intensos em $2\theta = 25,5^\circ$, $37,9^\circ$ e $48,2^\circ$ que podem estar relacionados com o mineral anatásio ou rutilo (TiO_2) sobreposto pelo pico da caulinita, mineral encontrado frequentemente como acessório nos caulins da Região Amazônica (NASCIMENTO et al., 2011a; OLIVEIRA et al., 2013). Picos na faixa de $2\theta = 36,94^\circ$, possivelmente indica a existência dos minerais goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) respectivamente (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b). Que é corroborada a uma maior percentagem de óxidos de titânio e ferro presente nessas amostras atestadas por EDX durante a análise de composição química, como mostradas pela Tabela 3. Picos atribuídos ao quartzo foram observados próximos de $2\theta = 21$ e 27° como relatado na literatura (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011a; OLIVEIRA et al., 2013). A lixiviação ácida do MF causou uma redução adicional na intensidade das reflexões dos minerais quartzo e anatásio.

Na Figura 18a, são apresentados os difratogramas do CF, MF e do MF lixiviado pelo método convencional (MFL) mostra reflexos nas mesmas posições que seu precursor MF apenas em menor intensidade. O padrão de difração de DRX da amostra calcinada AlSiM Figura 18b, exhibe claramente quatro reflexões bem resolvidas correspondendo a uma estrutura

hexagonal (grupo espacial $P6mm$), de um material mesoporoso como descrito na literatura (KANG; WANG; XIANG, 2005; KUMAR et al., 2001).

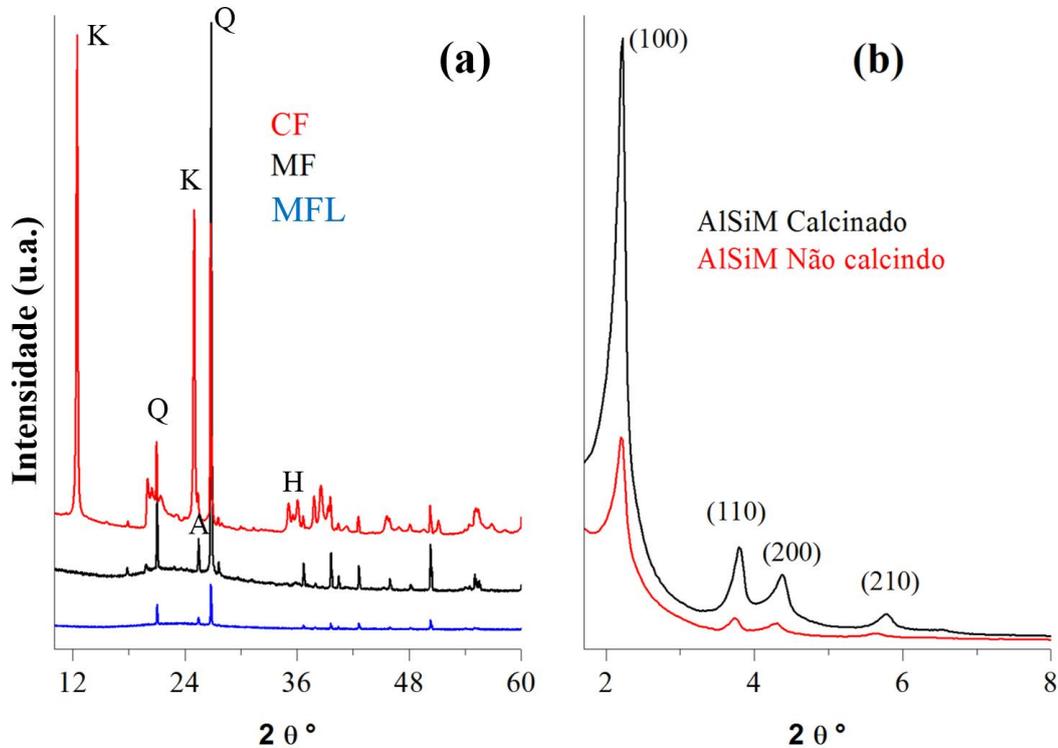


Figura 18: Difratogramas das amostras (a) CF, MF e MFL; (b) AlSiM não calcinada e calcinada

O AlSiM apresenta simetria hexagonal com distância interplanar basal (d_{100}) de 4,35 nm ($2\theta = 2^\circ$) referente ao pico principal (100), correspondendo a um parâmetro de rede hexagonal (a_0) de 5,06 nm. Os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com os encontrados na literatura (KUMAR et al., 2001). A presença de três reflexões em ângulos superiores ao d_{100} ($2\theta = 3-6^\circ$) indica um maior ordenamento estrutural (DU; YANG, 2012; KANG; WANG; XIANG, 2005; MADHUSOODANA et al., 2006).

Com a perda do alumínio durante a lixiviação do metacaulim favoreceu ao material mesoporoso AlSiM sintetizado maior estabilidade térmica (calcinação a 540°C) como orientação hexagonal bem ordenada a partir do aumento da razão molar Si/Al de 23 (baixo teor de Al_2O_3 , 3,06 %, Tabela 5). Os resultados observados nesse estudo são consistentes com o que é reportado na literatura para este tipo de material (KANG; WANG; XIANG, 2005; LIU, 2011), também apresentaram razão molar Si/Al de 13,8 (KUMAR et al., 2001), Si/Al de 20 (LIMA et al., 2019), Si/Al de 29,3 (DU; YANG, 2012) e Si/Al de 32 (SANTOS et al., 2018).

Em outros estudos com razão Si/Al = 2 (LI et al., 2013), Si/Al = 5 (ADJDIR; ALI-DAHMANE; WEIDLER, 2009; WANG et al., 2009) e Si/Al = 8 (CARMO et al., 2009) essas três reflexões (110), (200) e (210) foram menos pronunciadas ou estavam ausentes. Assim, a relação Si/Al possibilita sintetizar um material com orientação hexagonal altamente ordenada, como também gerar sítios ácidos no mesoporo (CARMO et al., 2009).

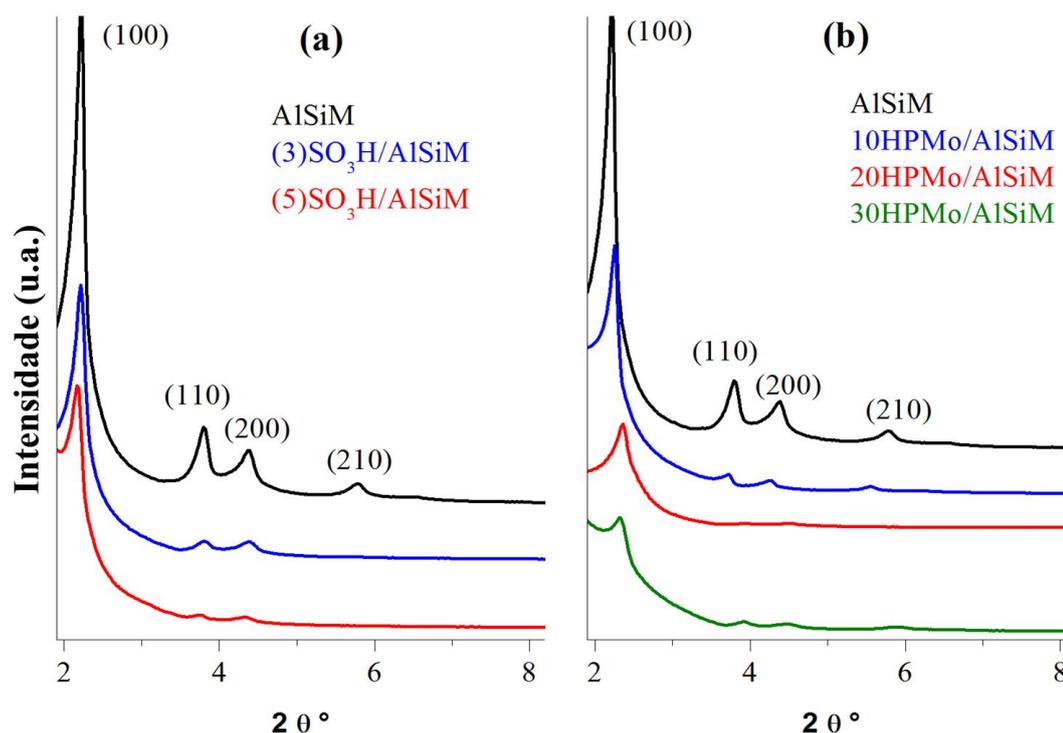


Figura 19: Difratogramas das amostras de AlSiM: (a) funcionalizadas com MPTS; (b) ancoradas com HPMo

Como pode ser observado na Figura 19a, os difratogramas das amostras (3)SO₃H/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM apresentam uma certa desordem na orientação hexagonal em comparação ao do AlSiM, a funcionalização ocasiona alterações na estrutura mesoporosa do suporte como alargamento das quatro reflexões com deslocamento desses picos para ângulos maiores. Este deslocamento pode ser explicado por uma ligeira diminuição no tamanho dos poros resultante da inserção do ácido sulfônico no interior do poros do AlSiM (NG et al., 2013).

Mesmo após as etapas de funcionalização, os materiais (3)SO₃H/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM mantiveram suas estruturas hexagonais, com as principais reflexões (100), enquanto os picos (110) e (200) foram menos intensos, indicando um certo grau de desordenamento estrutural do suporte (LIMA et al., 2019).

Para os materiais suportados com HPMo os difratogramas são apresentados na Figura 19b, onde foi observado o mesmo efeito com as reflexões (100), (110), (200) e (210), largas e menos intensas nas amostras 10HPMo/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 25HPMo/AlSiM em relação a amostra AlSiM. Estes resultados mostram que a impregnação do HPMo causou uma diminuição de d_{100} e a_0 e um aumento de w_t (Tabela 6), indicando que o HPMo se encontra bem disperso na superfície e no interior dos poros do AlSiM, formando finas camadas (AHMED et al., 2013; SUN et al., 2015a).

Os valores de w_t dos materiais, estão entre 1,22, 1,33 e 1,39 nm, nessa ordem, que sugerem boa resistência mecânica do material impregnado (MÉNDEZ et al., 2013). Mesmo após a adição do HPMo a estrutura do AlSiM se manteve preservada, principalmente para 10HPMo/AlSiM.

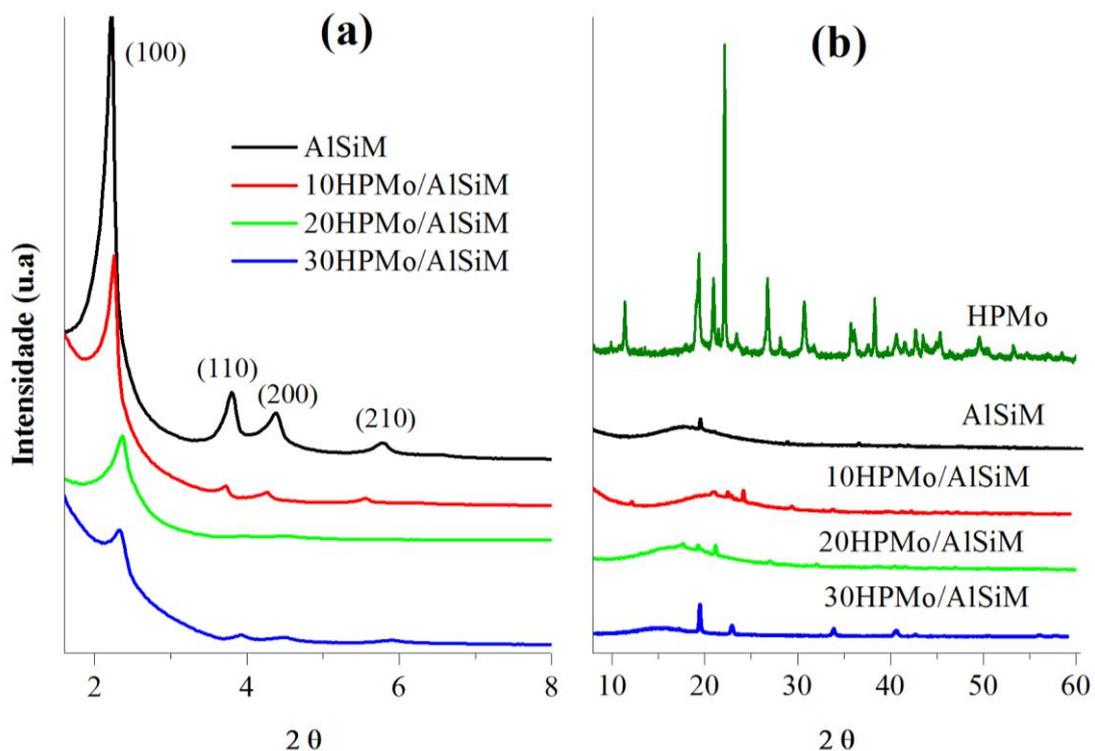


Figura 20: DRX dos materiais mesoporosos suportados com HPMo, do AlSiM e do HPMo (a) baixo ângulo; (b) alto ângulo.

A Figura 20a e b, mostra os padrões de XRD das amostras 10HPM/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM em baixo e alto ângulo ($2\theta^\circ$). Observa-se a presença de pequenos picos de HPMo nessas amostras, mas nem todos os picos da difração característicos da fase cristalina do HPMo foram constatados quando comparado com o DRX da fase em

massa do HPMo. Além disso, a ausência de picos característicos da fase cristalina de HPMo indica que o HPMo pode está altamente disperso dentro dos canais hexagonais do AlSiM (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011, 2012; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013). O pico na amostras AlSiM próximo de $2\theta = 21^\circ$ pode ser referente ao mineral quartzo (SiO_2) muito comum no metacaulim *flint* da Região do Rio Capim (CARNEIRO et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013) e que foi confirmado por DRX (Figura 17).

Todas essas alterações estruturais observadas foram em decorrência do ancoramento do grupo sulfônico e impregnação do HPMo na estrutura mesoporosa da AlSiM, mesmo assim suas estruturas se mantiveram preservadas (PIRES et al., 2014)(ADJDIR; ALI-DAHMANE; WEIDLER, 2009). Além disso, os valores dos parâmetros de rede e os valores de espaçamento d_{100} das amostras são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Características estruturais dos catalisadores sintetizados

Amostras	d_{100} (nm) ^a	a_0 (nm) ^b	w_t (nm) ^c
AlSiM	4,35	5,06	1,21
(3)SO ₃ H/AlSiM	4,07	4,70	1,45
(5)SO ₃ H/AlSiM	4,04	4,67	1,66
10HPMo/AlSiM	4,27	4,93	1,22
20HPMo/AlSiM	3,95	4,56	1,33
30HPMo/AlSiM	3,98	4,60	1,39

^[a] d_{100} = Distância interplanar da reflexão basal (100) ($d_{100} = \lambda \text{CuK}\alpha / \text{sen}\theta$).

^[b] a_0 = Parâmetro de rede para uma estrutura hexagonal ($2d_{100} / \sqrt{3}$).

^[c] W_t = Espessura da parede dos poros ($W_t = a_0 - D_p$).

5.3 ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de fisissorção para amostras de metacaulim natural, calcinado a 750 °C e lixiviados por 5, 10 e 15 min nas potencias de 300 e 400W são apresentadas na Figura 21. Percebe-se na Figura 21, que para as amostras analisadas, as isotermas de fisissorção possuem formas similares, indicando isotermas do tipo II (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; SING et al., 1985).

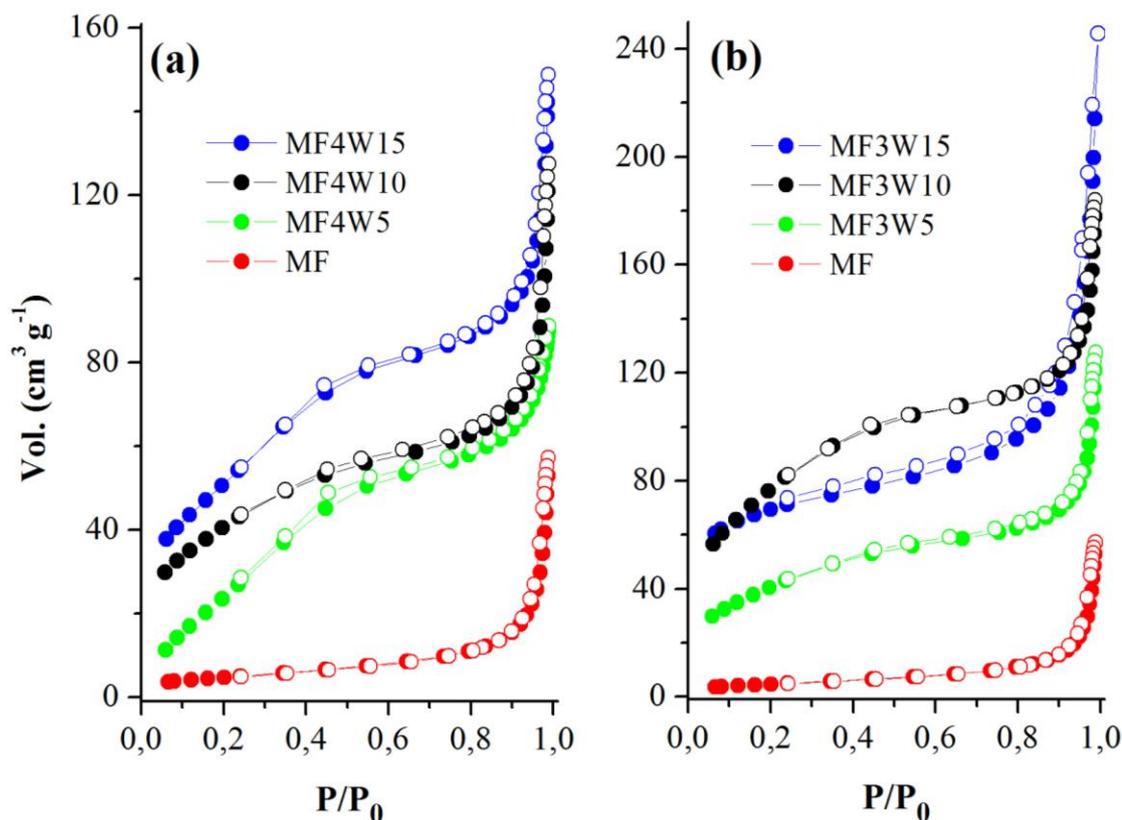


Figura 21: Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras lixiviadas por microondas com potência (a) 400W e (b) 300W

Esta característica é apresentada por sólido microporoso, sem formação de histerese (a curva de adsorção coincide com a de dessorção). Essa semelhança entre as isotermas das amostras lixiviadas indica que a radiação de microondas não alterou a estrutura porosa dos materiais como relato antes na literatura (OLIVEIRA et al., 2013). Outro indicativo é a ausência de histereses, comprovando que as amostras têm uma distribuição de poros uniforme e, nesse caso, eles podem ter formas de cone, cunha ou fenda, característico de argilomineral tipo caulinita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; ZATTA; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2011).

Os valores das quantidades máximas adsorvidas para as amostras lixiviadas foram significativamente superiores aos valores encontrados para as amostras CF e MF. O menor valor da quantidade máxima adsorvida foi obtido para a amostra natural. Na Tabela 7 são apresentados os resultados referentes às características texturais do caulim *flint* natural e calcinado e lixiviado nas potências e tempos de estudo. São apresentados os valores de área superficial específica, volume médio de poros e diâmetro médio de poros.

Nota-se na Tabela 7 que com o processo de lixiviação ácida ocorrem aumentos significativos nos valores de áreas superficiais dos materiais com aquecimento de microondas. Os materiais tratados durante 15 minutos sob radiação de microondas nas potências de 300 e 400 W apresentaram área superficial específica de 29 e 19 vezes, respectivamente, superiores em relação ao precursor natural ($MF = 9,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Verificou-se aumento nos valores das áreas superficiais das amostras submetidas na potência de 300 W, em comparação com 400 W houve um decréscimo. Essa observação é possivelmente causada por uma reestruturação mais intensa da superfície do catalisador (migração, fusão) em uma intensidade mais alta do campo eletromagnético (400 W). Este caso foi relatado em estudos anteriores na literatura (OLIVEIRA et al., 2013; TOUKONIITTY et al., 2007).

Tabela 7. Resultados obtidos por fisissorção de N_2 para amostras do caulim na sua forma natural e calcinada e lixiviadas diferentes tempos e potencias de radiação de microondas

Amostras	ASS ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^a	AS _p ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^b	V _p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^c	D _p (nm) ^d
CF	8,29	5,67	0,05	32,20
CF4W15	15,68	12,44	0,09	27,26
MF	9,78	5,96	0,05	31,11
MF3W5	215,43	32,68	0,17	11,97
MF3W10	245,64	113,36	0,25	7,22
MF3W15	283,64	128,82	0,28	6,82
MF4W5	149,58	76,04	0,19	8,65
MF4W10	176,32	125,76	0,17	4,76
MF4W15	186,73	129,71	0,22	6,29
MFL	433,25	127,52	0,56	1,20

^[a] ASS = Área superficial específica calculada pelo método BET.

^[b] AS_p = Área superficial dos poros

^[c] V_p = Volume de poros calculado pelo método BJH por dessorção.

^[d] D_p = Volume dos microporos calculado pelo método BJH por dessorção

Esse comportamento é semelhante ao observado por Toukoniitty et al. (2007), que relataram áreas superficiais específicas de 233, 248 e 218 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Pt/Al₂O₃ quando foi tratado com radiação de microondas a 100, 300 e 500 W, respectivamente. Posteriormente, Uma bentonita natural foi acidificada sob diferentes potencias de radiação de microondas por

15 minutos, onde o valor aumenta de $16,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (bentonita natural) para o seu valor máximo de $325,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (800 W) e depois diminui para $87,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (1000 W) (FOLETTTO; PAZ; GÜNDEL, 2013). Oliveira et al. (2013), observaram que o tempo e a potência de radiação de microondas foi determinante na área superficial específica dos catalisadores a base de caulim *flint*. Quando foram expostos a uma intensidade de 300W por 8 e 15 min, as áreas de superfície específicas teve valores de 246 e $284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. No entanto, com um aumento na intensidade de radiação de microondas para 400W e usando os mesmos tempos (8 ou 15 min), os valores de área superficial caíram para 150 e $187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Ressalta-se que na Tabela 7 são apresentados resultados de volume e diâmetro de poros. Nota-se que os valores de volume dos poros para CF e MF são os mesmos ($0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), enquanto para as amostras lixiviadas foram se elevando com relação aos tempos de lixiviação. Entretanto, os valores de diâmetro de poros da CF e MF foram 85 % superior aos valores para amostras lixiviadas.

Os valores desses parâmetros foram, entretanto, menores que aqueles obtidos quando o metacaulim *flint* foi submetido ao processo de ativação ácida por refluxo pelo aquecimento convencional (MFL), no qual o valor de área superficial específica chegou a $433 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 7), resultado bem semelhante ao obtido por Nascimento et al. (2011c) que $406 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o mesmo tipo de argila.

5.3.1 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

Para avaliar os parâmetros de poros em todas as amostras aqui estuda, foram utilizadas as análises de superfície BET com as isotermas de fisissorção de N_2 (Figura 22a e 23a) e curvas de distribuição de tamanho de poro BJH (Figura 22b e 23b), respectivamente, e os resultados com valores de área superficial, volume e diâmetro poros parâmetros texturais dos catalisadores estão resumidos na Tabela 8.

Com base na quantidade de nitrogênio adsorvido a diferentes pressões relativas, a área superficial foi calculada pela análise BET. Nas Figura 22a e 23a, as formas isotérmicas das quatro amostras são completamente diferentes. A lixiviação ácida promove um aumento na área superficial e no volume de poros (Tabela 8). O caulim por apresentar estrutura rígida sem possibilidade de substituição dos sítios (Al^{3+}) tetraédrico e octaédrico, são responsáveis

pela resistência ao tratamento ácido, apresenta pequena área superficial ($9,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Tabela 7). Após o tratamento térmico do CF para a obtenção da fase MF, essas duas amostras apresentaram propriedades texturais bastante similares (Tabela 7). A isoterma da amostra lixiviada (MFL) foi do tipo II (Figura 22a e 23a), com uma porção inicial semelhante à isoterma tipo I e sem histerese, indicativo de poros estreitos em forma de fenda ou cilíndrica (DU; YANG, 2012; SUN et al., 2015a).

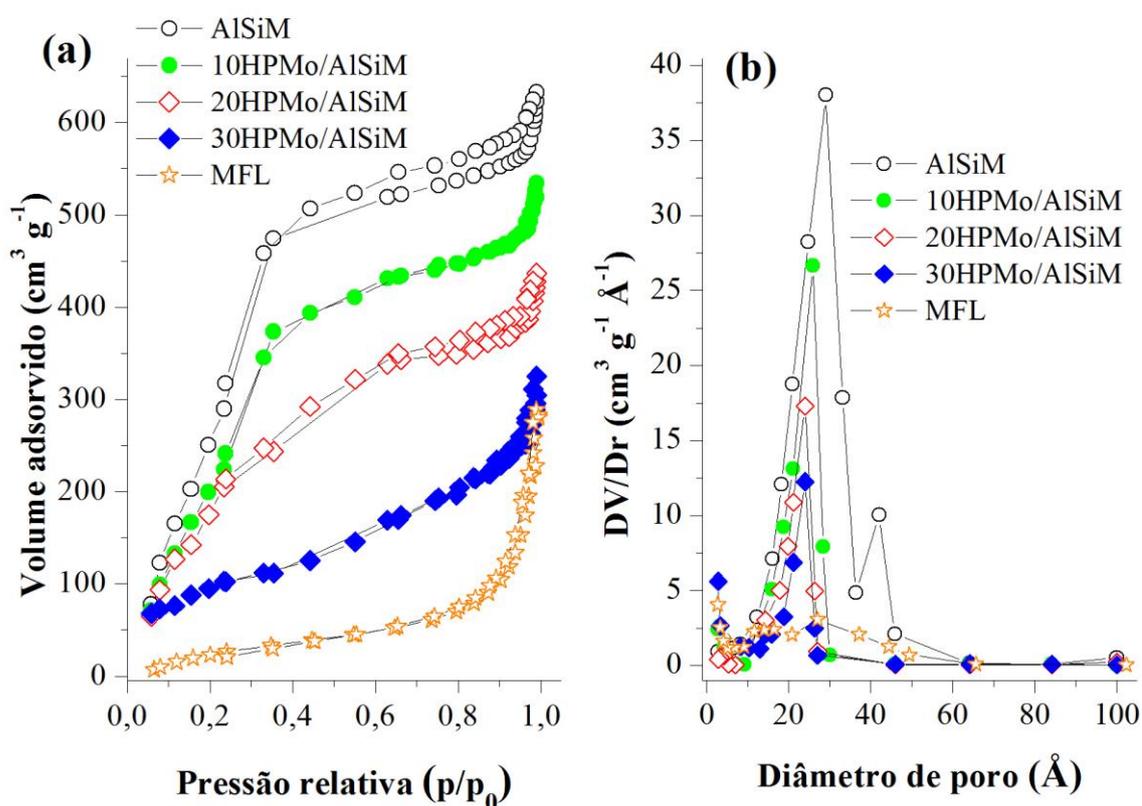


Figura 22: Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuição de poros das amostras MFL, AlSiM e HPMo suportado no AlSiM.

Nas Figura 22b e 23b, são apresentadas as isotermas de fisissorção de N₂ para as amostras AlSiM e as funcionalizadas, todas típicas do tipo IV, com ciclo de histerese característico de material mesoporoso uniforme, correspondo a materiais mesoporos obtidos a partir de metacaulim (DU; YANG, 2012; KANG; WANG; XIANG, 2005; WANG et al., 2009).

As isotermas das amostras AlSiM, 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM apresentaram três etapas mais evidentes: primeira etapa apresenta uma pressão relativamente baixa ($p/p_0 <$

0,24) é explicada por uma adsorção em monocamada de nitrogênio nas paredes dos mesoporos para todas as amostras (DU; YANG, 2012)(WANG et al., 2009).

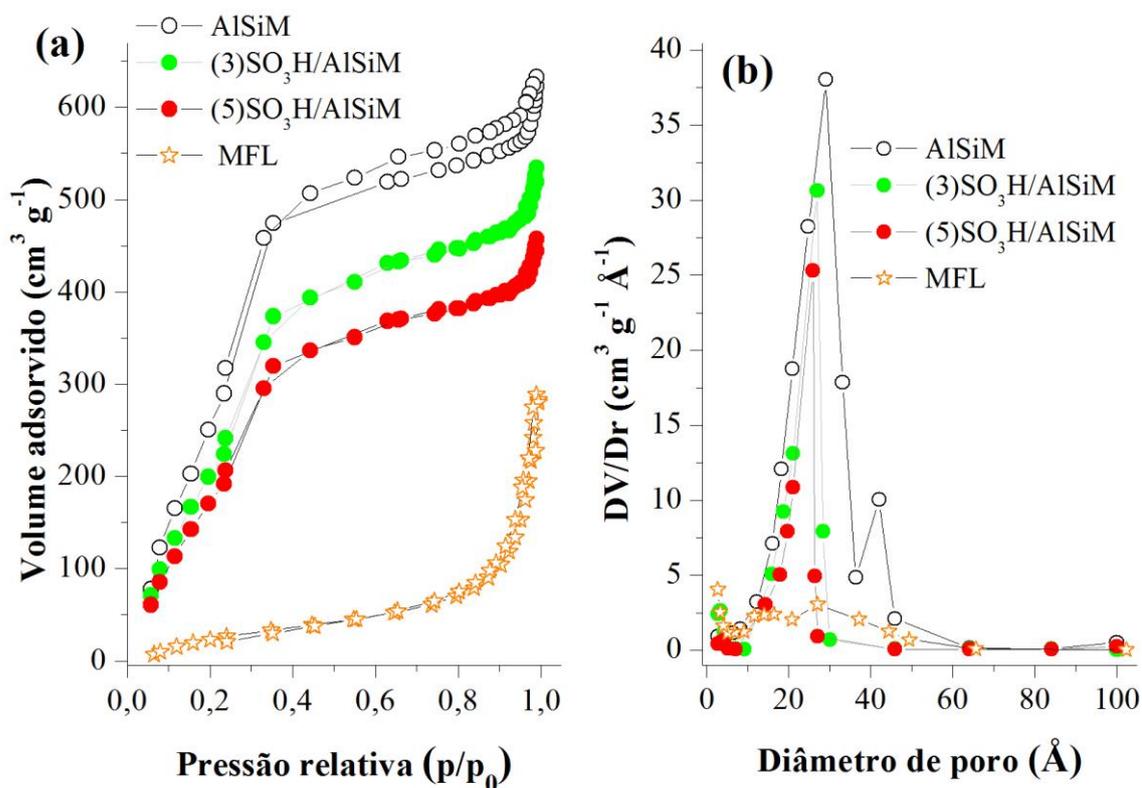


Figura 23: Isothermas de fisissorção de N_2 e distribuição de poros das amostras AISiM e AISiM funcionalizada com MPTS.

A segunda etapa é caracterizada por um aumento acentuado da adsorção ($p/p_0 > 0,24$), característica da condensação capilar ocorrida dentro dos mesoporos uniformes. À medida que a pressão relativa aumenta, as isothermas exibem uma inflexão acentuada ($0,24 < p/p_0 < 0,34$) característica da condensação capilar dentro dos mesoporos que apresentam distribuição de poros bem uniformes (DU; YANG, 2012), (WANG et al., 2009), com um estreito ciclo de histerese (KANG; WANG; XIANG, 2005).

A terceira fase em pressões relativas mais elevadas ($p/p_0 > 0,34$), foi observado um ligeiro aumento na quantidade de N_2 adsorvido, região de planalto, é devida à adsorção multicamada na superfície externa das partículas (KANG; WANG; XIANG, 2005), (WANG et al., 2009). O aumento na proximidade em torno de 1,0 (p/p_0) poderia ser atribuído à presença de macroporos correspondentes aos espaços formados pela aglomeração das partículas mesoporosas (DU; YANG, 2012).

Entretanto, para as amostras 20HPMo/AlSiM, 30HPMo/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM não se observa uma inclinação proeminente desta etapa de condensação, sendo indicativo de uma mudança de estrutura hexagonal, que está bem de acordo com os resultados de XRD (Figura 19 e 20).

Embora as amostras 20HPMo/AlSiM, 30HPMo/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM também possuam canais mais estreitos em comparação com as amostras AlSiM, 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM, elas também possuem uma característica mesoporosa (ZHANG et al., 2019)(SUN et al., 2015a). Essas alterações podem ser atribuídas à incorporação de HPMo e MPTS no arcabouço mesoporoso e indicaram que grandes quantidades de HPMo e MPTS foram incorporadas nos poros internos ou formadas camadas finas na superfície interna dos mesoporos. Isso pode ser visto como uma vantagem se o HPMo e MPTS estejam bem retidos por meio de uma interação interfacial mais alta com o suporte, o que levaria a um material mais estável (SUN et al., 2015a, 2015b).

A nitidez desta etapa demonstrou a distribuição uniforme do tamanho dos poros, confirmada pelas curvas de estreita distribuição de tamanho de poros (Figura 22b e 23b), com máximas registradas em 2,4 nm para as amostras, com variadas cargas de HPMo ou MTPS, a altura das curvas diminui provavelmente como consequência do bloqueio dos poros do AlSiM (CARMO et al., 2009).

De modo geral, observa-se que a área da superfície, o volume de poros e o tamanho dos poros dos catalisadores são menores do que os do AlSiM pura. Comparado com o AlSiM pura (1071 m² g⁻¹), a área superficial específica dos catalisadores modificados reduz para 998, 869, 906, 869, e 728 m² g⁻¹, respectivamente. De forma análoga o volume e diâmetro dos poros são claramente alterados (Tabela 8). Isso indica que as reações de enxerto não somente prosseguem na superfície do catalisador, mas também ocorrem dentro do poro e causam um certo grau de fenômeno de bloqueio dos poros da superfície do suporte (KHAYOON; HAMEED, 2013).

A partir destes resultados, há possibilidade das unidades HPMo, com um diâmetro próximo de 1,2 nm, estarem preferencialmente localizadas dentro dos poros do suporte AlSiM (AHMED et al., 2013). Isso pode ser visto como uma vantagem se o HPMo for bem retido na superfície por meio de uma interação interfacial mais alta com o suporte, o que levaria a um material mais estável. As isotermas obtidas nesse estudo são corroboradas com as reportadas na literatura para o mesmo material (SUN et al., 2015a).

Esses resultados, mostram que, usando uma de 10 % de HPMo e 3 mmol de MPTS, o desordenamento hexagonal do suporte é menos evidente durante o processo de enxerto. Como

amostra 10HPMos foi a que apresentou forma isotérmica de fisissorção semelhante ao do suporte, com condensação capilar dentro dos mesoporos próxima da faixa de pressão relativa entre $0,24 < p/p_0 > 0,34$ (KANG; WANG; XIANG, 2005; WANG et al., 2009).

Este resultado indica que o método de síntese utilizado é adequado para a incorporação de 10 % de HPMo no AlSiM, sem alterações apreciáveis nas propriedades texturais (Tabela 8). É possível que essa carga seja suficiente para atingir a saturação dos pontos de ancoragem para esse suporte, enquanto que cargas extras excedem o nível de saturação, alterando assim o ordenamento estrutural do suporte. As alterações texturais observadas estão em boas concordância com as relatadas em outros trabalhos (KHAYOON; HAMEED, 2013; MÉNDEZ et al., 2013). Além de que uma forte obstrução dos poros do suporte após a ancoragem metálica (Mo) parece possível de ocorrer neste catalisador como observado pelo DRX (Figura 19b).

Tabela 8. Resultados obtidos por fisissorção de N₂ para amostras da sílica mesoporosa e funcionalizada

Amostras	ASS (m ² g ⁻¹) ^a	AS _p (m ² g ⁻¹) ^b	V _p (cm ³ g ⁻¹) ^c	D _p (nm) ^d
MFL	433	127	0,56	1,20
AlSiM	1071	1377	1,05	3,85
(3)SO ₃ H/AlSiM	998	1305	0,78	3,85
(5)SO ₃ H/AlSiM	869	1186	0,65	3,25
10HPMo/AlSiM	906	1021	0,77	3,71
20HPMo/AlSiM	869	1274	0,65	3,23
30HPMo/AlSiM	728	910	0,57	3,21

^[a] ASS = Área superficial específica calculada pelo método BET.

^[b] AS_p Área superficial de poros

^[b] V_p = Volume de poros calculado pelo método BJH por dessorção

^[c] D_p = Volume dos microporos calculado pelo método BJH por dessorção

Méndez et al. (2013) sintetizaram dois catalisadores HPMo/MCM-41(200) e HPMo/MCM-41(500) nessa ordem como carga de 12 % de HPMo e ambos mostraram forma isotérmica de fisissorção semelhantes ao da matriz MCM-41. Em outro estudo Khayoon e Hameed (2013), suportaram de 15 % de HPMo sobre SBA-16, sendo que carga de HPMo além de 15 % resultou na oclusão parcial dos poros da superfície do catalisador com as porções extras de HPMo.

Na Tabela 8 estão registradas as medidas da área superficial, diâmetro e volume de poros calculadas a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio. Como esperado, houve uma redução na área superficial, no volume e no diâmetro dos poros do AlSiM com a inserção de MPTS e HPMo, dando indícios de que ambos, encontra-se bem disperso na superfície ou no interior dos mesoporos desse material (BRAHMKHATRI; PATEL, 2012; SUN et al., 2015a) Os estudos de fisissorção nitrogênio e DRX revelaram que a funcionalização do MPTS e a incorporação do HPMo não afetou as estruturas mesoporosas desses materiais (Figura 19a e b).

5.4 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (IV)

Uma visão clara da natureza molecular dos materiais sintetizados foi obtida através da interpretação dos espectros de IV obtidos. A Figura 24 mostra os espectros de IV do AlSiM pura e ancorada por HPMo e funcionalizada por MPTS na mesma região de spectral de interesse desse estudo.

Para o AlSiM pura foram observadas bandas espectrais típicas de vibração IV para AlSiM em 3447 e 1633 cm^{-1} (Figura 24b) são atribuídas ao grupo hidroxila (-OH) e moléculas de água adsorvidas pelos grupos silanóis (Si-OH) localizados na superfície interna e externa do material mesoporoso e a deformação vibracional da água adsorvida, respectivamente (LIMA et al., 2019; SANTOS et al., 2018; WANG et al., 2009; XIE et al., 2014; YANG et al., 2010a).

Uma banda larga a 1060 cm^{-1} e um ombro a 1247 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétricos de ligação O-Si-O na rede (BRAGA et al., 2013a, 2013b; FONTES et al., 2016; SANTOS et al., 2018) e uma banda em 967 cm^{-1} é atribuído vibrações de alongamento assimétricos de grupos silanol terminais (Si-OH) ou alumínio (Si-O-Al) (DU; YANG, 2012; KANG; WANG; XIANG, 2005; WANG et al., 2009). As bandas vibrações observadas na região 790 e 460 cm^{-1} são atribuídas as flexão simétrico e assimétrica de ligações tetraédrica de O-Si-O , respectivamente (SANTOS et al., 2018; WANG et al., 2009; XIE et al., 2014; YANG et al., 2010a), que também são levemente deslocadas para frequências mais altas após a calcinação do material (SANTOS et al., 2018; WANG et al., 2009).

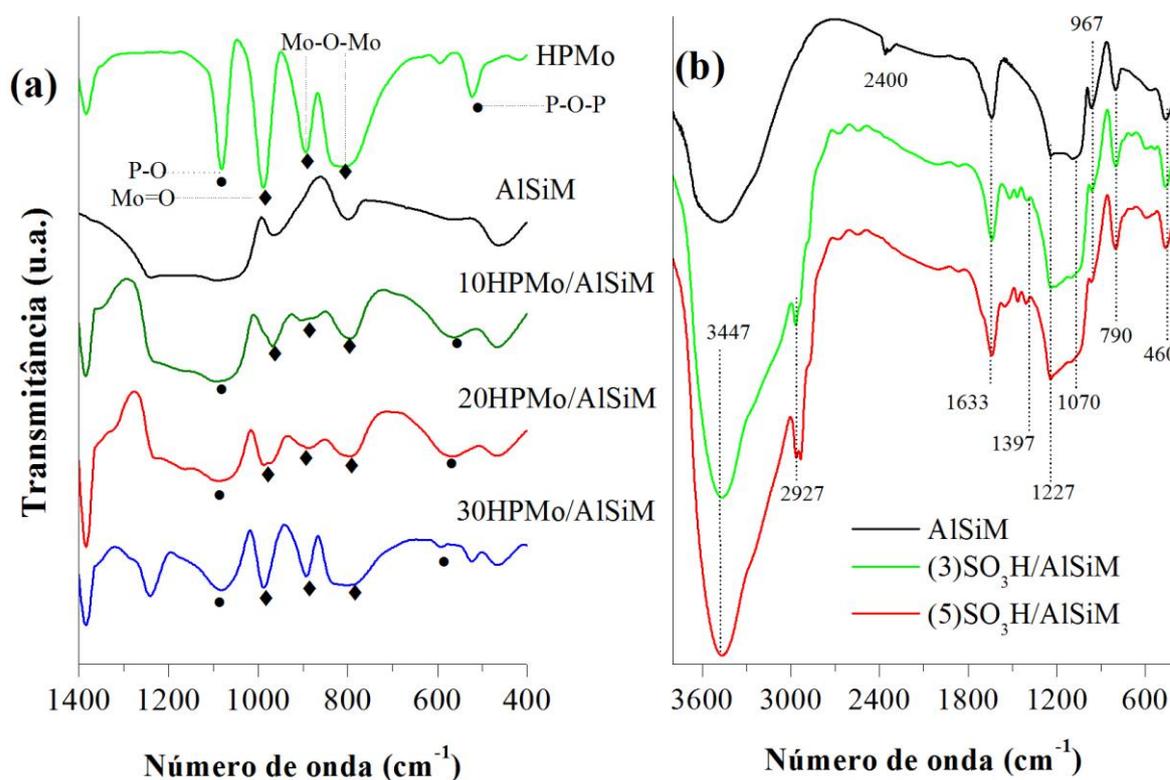


Figura 24: Espectros de IV das amostras (a) HPMo, AlSiM e AlSiM suportada com HPMo; (b) AlSiM e AlSiM funcionalizada com MPTS.

Segundo Wang et al. (2009), quando são observadas mudanças de frequências espectrais em mesoporos a base de caulinita, possivelmente pode ser referente a formação de novas ligações de Si–O–Si e Si–O–Al durante a calcinação, aumentando a reticulação da rede. Com a calcinação ocorre contração da rede e estabilização estrutural da AlSiM na faixa onde os espectros observados entre 960–970 cm⁻¹ podem ser atribuídos às bandas de vibrações de alongamento dos grupos Si–O–Si.

Os espectros de IV do HPMo e AlSiM modificada (xHPMo/AlSiM) estão na região espectral de 1400 a 400 cm⁻¹ (Figura 24a). As principais bandas de absorção para HPMo, foram observadas em 1060 cm⁻¹ para P–O, em 967 cm⁻¹ para Mo–O, em 873 e 799 cm⁻¹ ambas as bandas para Mo–O–Mo e em 595 cm⁻¹ para O–P–O, que são atribuídas a ligações de vibrações de estiramento assimétrica (AHMED et al., 2013; MÉNDEZ et al., 2013; SUN et al., 2015a).

A introdução de HPMo na matriz AlSiM influencia levemente a estrutura do composto resultante. Bandas correspondentes ao HPMo são vistas, mesmo devido à baixa concentração de HPMo, que confirma sua diluição na matriz AlSiM. A ausência de mudanças proeminentes na posição dessas bandas, em relação ao HPMo (● e ◆), sugere que a estrutura

de Keggin está retida após a imobilização na superfície e dentro dos poros do AlSiM, essas observações foram relatadas anteriormente por outros autores (KHAYOON; HAMEED, 2013; MÉNDEZ et al., 2013).

Os espectros das amostras 10HPMo/AlSiM e 20HPMo/AlSiM são similares em relação as bandas de vibrações do HPMo presente em suas estruturas. As bandas, referentes as ligações Mo=O e O–Mo–O no intervalo de 1060 a 967 cm^{-1} características do HPMo tipo Keggin são claramente visíveis nos espectros das amostras mesmo com diferentes quantidades de HPMo, que indiretamente prova que existem interações entre as espécies de silício ou grupos silanois e o HPMo no arcabouço do AlSiM por meio de ligação hidrogênio (AHMED et al., 2013; KHAYOON; HAMEED, 2013; LIU et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2019; SUN et al., 2015b, 2015a).

Estudos confirmam que os grupos silanois (967 cm^{-1}) interagem com as espécies HPMo para formar ligação Si–O–Mo (AHMED et al., 2013; BRAHMKHATRI; PATEL, 2012; MÉNDEZ et al., 2013; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013; SUN et al., 2015a, 2015b). Essa observação é corroborada com a explicação reportada por Khayoon e Hameed (2013) em que a presença de grupos silanois (Si–OH) na parede porosa da sílica contribuem para reagir com HPMo para formar ligações Si–O–Mo–O, que finalmente se desenvolvem em finas camadas nas paredes internas dos poros da superfície da SBA-16.

Portanto, a amostra 10HPMo/AlSiM apresentou baixa intensidade de vibração na faixa de 1060 e 967 cm^{-1} de HPMo pode ser devido à baixa concentração de HPMo. Possivelmente resultam da formação de ligações Si–O–Mo–O que se desenvolvem em finas camadas nas paredes internas dos poros do AlSiM (KHAYOON; HAMEED, 2013; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013).

Os resultados de IV mostram que a incorporação do HPMo foi bem sucedida como pode ser observado na Figura 19b, onde há padrões de XRD dos catalisadores com diferentes cargas de HPMo, confirmado pela acidez superficial total (Tabela 10), indicando alguma interação química entre as espécies do HPMo e o AlSiM se encontram bem disperso na superfície do AlSiM.

A análise do IV mostra variações nos espectros causados pela funcionalização do suporte pelos grupos do MPTS. A Figura 24b, mostra os espectros correspondentes à amostra pura do AlSiM e às amostras após a funcionalização. Todas as amostras apresentam uma banda ampla em torno de 3447 cm^{-1} que está relacionada à vibração de deformação axial da hidroxila dos grupos silanois (Si–OH) internos e externos presentes na estrutura mesoporosa do material (BRAGA et al., 2013b; FONTES et al., 2016). Uma banda significativa em 2927

cm^{-1} é induzida por deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, do grupo metileno ($-\text{CH}_2$) presente no MPTS utilizado durante a funcionalização do AlSiM e se encontra presente na superfície dos catalisadores (ADAM; KUEH, 2014). A banda em 1070 cm^{-1} pode ser referente à vibrações simétrica e assimétrica de $\text{S}=\text{O}$ do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, respectivamente (NG et al., 2013). E a vibração de deformação de $\text{O}-\text{H}$ perto de 1633 cm^{-1} pode ser vista em todas as amostras.

Enquanto a banda próxima de 595 cm^{-1} pode ser devida a vibração de estiramento $\text{C}-\text{S}$. Uma vibração correspondente ao grupo SH também não é observada em 2400 cm^{-1} , para as amostras de AlSiM funcionalizadas, que indicaria a presença de grupos não oxidados. Entretanto, nas três amostras somente na amostra AlSiM foi observada banda próxima de 2400 cm^{-1} que pode corresponder ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação $\text{C}-\text{O}$ na molécula do CO_2 . Esses resultados espectrais são bastante consistentes com os observados na literatura (COSTA et al., 2016).

De acordo com Costa et al. (2016) o composto CO_2 adsorve preferencialmente em materiais básicos, mas como o sinal (2395 cm^{-1}) foi observado no espectro da amostra AlSiM possivelmente devido aos grupos silanois que têm baixa acidez. Além do mais, o alumínio presente na estrutura do AlSiM pode ter caráter anfótero ou seja, comportando-se como ácido ou base. As porcentagens de Al_2O_3 e Fe_2O_3 presentes no AlSiM mostrada na Tabela 4, mesmo que em baixo percentual na composição do AlSiM, demonstra ter acidez superficial ou quantidade baixa de sítios ácidos. Isto é consistente com medição de acidez por titulação (Tabela 10). Além disso, o material não foi tratado sob vácuo antes da análise de IV, logo pode-se esperar que o CO_2 seja adsorvido durante este tratamento como relatado na literatura (COSTA et al., 2016).

Como pode ser visto a partir da funcionalização do AlSiM entre 1300 e 1500 cm^{-1} , os dois catalisadores mostraram bandas de absorção em 1398 cm^{-1} em comparação com o AlSiM, enquanto as bandas a 1070 e 1398 cm^{-1} , possivelmente estão associados aos sinais de estiramento assimétricos e simétricos das ligações $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ do grupo sulfônico (NG et al., 2013; ZHANG et al., 2019).

Esses resultados revelam que o grupo ácido sulfônico foi ancorado com sucesso na superfície do suporte, que é possível confirmar a presença dos grupos sulfônicos no catalisadores pela acidez superficial e pela composição química (Tabela 4).

5.5 ESPECTROS DE REFLETÂNCIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (DRS)

A interação entre HPMo e AlSiM também pode ser confirmada por análises DRS-UV como mostrado na Figura 25. Sabe-se que a espectroscopia de UV-vis de refletância difusa é uma sonda sensível para a identificação e caracterização de coordenação de íons metálicos (SHENG et al., 2014).

O espectro de DRS do HPMo exibe quatro bandas de absorção de 220, 250, 294 e 311 nm, que estão em consonância ao reportado na literatura (PACULA et al., 2015). Essas bandas podem ser atribuídas a transferência de carga metal ligante (LMCT) ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$), que pode ser referente ao Mo com coordenação tetraédrico e octaédrica (MÉNDEZ et al., 2013; VAZQUEZ; BLANCO; CACERES, 1999). Essas bandas de transferência eletrônica, são características de HPAs e aparecem na região de 200-500 nm foram observadas para catalisadores não suportados e suportados com HPAs (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011, 2012).

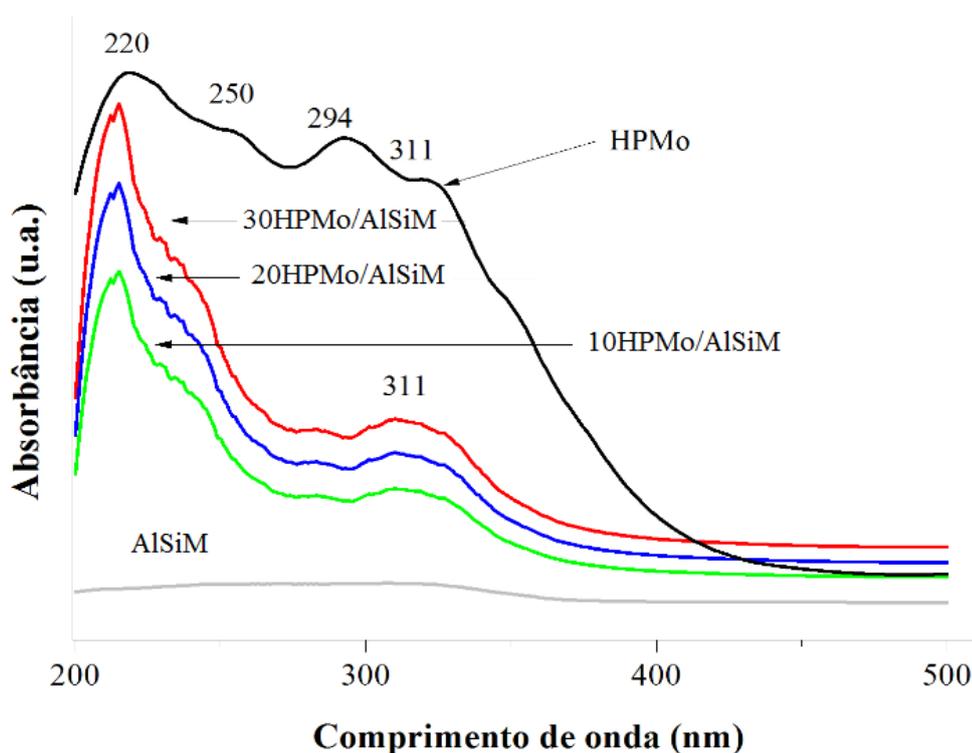


Figura 25: Espectros DRS de amostras de HPMo, AlSiM não suportada e suportada.

Como pode ser visto, um sinal forte no espectro UV-vis em 220 e 311 nm são observados em todos os espectros dos catalisadores xHPMo/AlSiM, que é atribuído à

transferência de carga de oxigênio-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) do ânion fosfomolibdico $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (VAZQUEZ; BLANCO; CACERES, 1999), evidenciando a presença de espécies íons de Keggin estáveis no AlSiM (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011), observa-se que a intensidade aumenta de acordo com a quantidade de HPMo no AlSiM.

O pico a 220 nm é atribuído a espécies isoladas de molibdênio de coordenação tetraédrica deslocadas para região de altas energias. Enquanto o pico a 311 nm pode ser atribuído aos íons de molibdênio de coordenação octaédrica (MOREY et al., 2000; PACULA et al., 2015). O AlSiM não apresentou picos nas faixas de absorção na região de comprimento de onda estudada como observado em outros trabalhos (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011).

Os espectros de IV e DRS mostram que a estrutura de íons de Keggin do HPMo permanece intacta mesmo após a lavagem das amostras com etanol. Estudos de IV (Figura 24 a) mostram que pode existir uma forte interação, ligação de hidrogênio entre os oxigênios terminais do HPMo com os grupos silanois superficiais presentes na estrutura do AlSiM (BRAHMKHATRI; PATEL, 2011).

5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DrTG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras que são mostradas na Figura 26a e b, observa-se uma perda de massa na temperatura abaixo de 200 °C para ambos os catalisadores, atribuindo à remoção de água adsorvida. A perda de massa total do AlSiM foi cerca de 5,23 % e aumenta gradualmente com o carregamento de HPMo e a sequência é 10HPMo/AlSiM (19,01 %) < 20HPMo/AlSiM (28,05 %) < 25HPMo/AlSiM (32,03 %) < HPMo (58,19 %). Possivelmente, no interior dos poros do AlSiM tenha ocorrido a formação de cristais de MoO_3 em torno de 430 °C (LIU et al., 2009), aumentando a estabilidade térmica do HPMo quando imobilizado nos poros do suporte.

Devido essa estabilidade do heteropoliácido no interior dos poros do suporte, na faixa de 690 a 870 °C ocorre uma perda gradual de massa para todas as amostras conforme a carga do HPMo no suporte, 10HPMo/AlSiM (10,34 %), 20HPMo/AlSiM (17,64 %) e 30HPMo/AlSiM (19,01 %) respectivamente. Por outro lado, os catalisadores apresentaram um comportamento diferente de perda de massa em relação ao HPMo. Com perdas graduais, provavelmente devida à inclusão do HPMo hidratado dentro dos mesoporos do suporte AlSiM confirmada pela análise textural (Tabela 8).

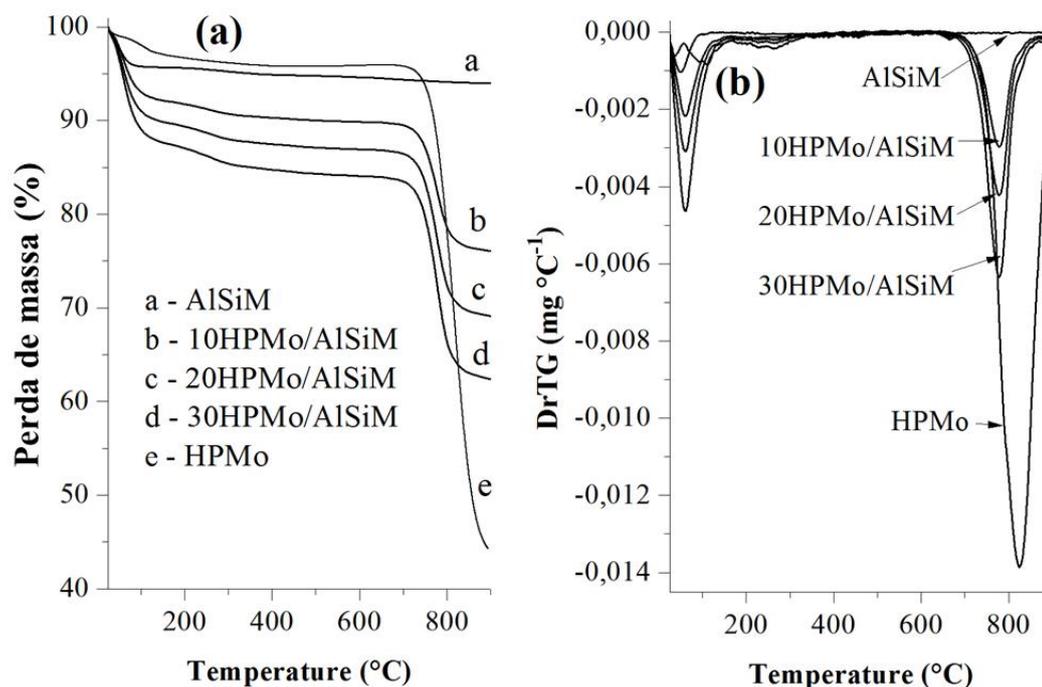


Figura 26: Estabilidade térmica determinada por TGA/DrTG do AlSiM, HPMo e AlSiM suportada com HPMo (a) TGA e (b) DrTG.

No caso da amostra HPMo pura, a decomposição foi detectada em 830 °C, enquanto que para o HPMo suportado, em 780 °C foi observada perda de massa, indicando que a cristalização dos MoO_3 restantes da decomposição total do heteropoliânion da unidade Keggin que se encontravam bem dispersos no suporte (LIU et al., 2009; MÉNDEZ et al., 2013). As curvas TGA obtidas para os catalisadores neste trabalho são consistentes com os resultados publicados anteriormente (LIU et al., 2009).

A Figura 27a e b, mostram os resultados sobre a estabilidade térmica pelo método TGA/DrTG das amostras funcionalizadas com grupos sulfônicos. Uma diminuição significativa em massa ocorre em torno de 100 °C, que muitos autores atribuíram à perda de água fisissorvida nos materiais (COSTA et al., 2016; LIMA, 2016; WANG; FANG; ZHANG, 2019).

A análise de TGA mostra uma perda de massa significativa para ambos os catalisadores a temperaturas mais altas na faixa entre 200 e 600 °C, respectivamente, que pode ser atribuída à degradação dos grupos propílicos presente nos catalisadores. A faixa de temperatura anterior é devida a alguma liberação de SO_2 dos grupos de ácido sulfônico (propil-SH e propilo-SO₃, respectivamente), enquanto a segunda perda de massa é atribuída à decomposição térmica geral do grupo alquilssulfônico.

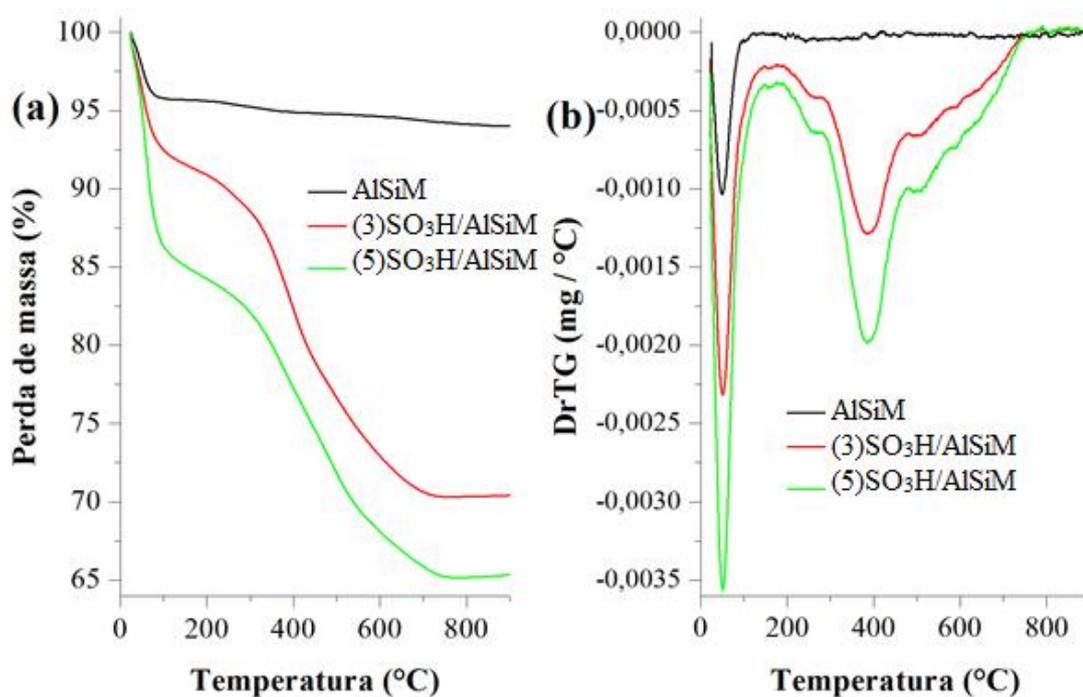


Figura 27: Estabilidade térmica determinada por TGA/DrTG da AlSiM e (x)SO₃H/AlSiM (a) TGA e (b) DrTG.

Tabela 9. Perda de massa (%) com suas respectivas faixas de temperatura

Amostras	Perdas de Massa (%)			Total
	I (T < 200 °C)	II(200–430 °C)	III(T > 430 °C)	
AlSiM	3,96	0,99	0,28	5,23
HPMo	4,45	0,77	52,97	58,19
10HPMo/AlSiM	7,71	0,96	10,34	19,01
20HPMo/AlSiM	8,43	1,98	17,64	28,05
30HPMo/AlSiM	10,21	2,81	19,01	32,03
(3)SO ₃ H/AlSiM	8,23	6,71	5,75	20,69
(5)SO ₃ H/AlSiM	12,65	8,09	6,55	27,29

Os perfis das curvas DrTG indica um pico máximo a 380 °C e outro em 470 °C, estão em consonância com as reportadas em outros trabalhos (COSTA et al., 2016; LIMA, 2016; WANG; FANG; ZHANG, 2019). No entanto, a presença desses grupos não oxidados foram verificadas nos espectros de IV desses catalisadores (Figura 24b). A perda de massa na faixa de 500 a 700 °C corresponde à decomposição de resíduos do ácido propilsulfônico.

Os dados obtidos por TGA/DrTG estão resumidos na Tabela 9, confirmando perdas de massas em determinadas faixas de temperaturas tanto para o AlSiM puro quanto para as funcionalizadas com HPMo e MPTS.

5.7 ACIDEZ SUPERFICIAL

Os resultados da análise de acidez dos materiais são apresentados na Tabela 10. A acidez superficial do catalisador é a propriedade mais importante na sua atividade catalítica, pois o número de sítios ácidos, são essenciais para a reação de esterificação (CONCEIÇÃO et al., 2017; KHAYOON; HAMEED, 2013). A quantidade de sítios ativos presente nas amostras foram correlacionadas com o consumo de hidroxila durante a titulação (OLIVEIRA et al., 2013; PIRES et al., 2014).

Tabela 10. Propriedades textural e ácidas superficiais dos catalisadores

Amostras	S.A.(m ² g ⁻¹)	(mmol H ⁺ g ⁻¹) ^a	(μmol g ⁻¹) ^b
HPMo	-	20,74	-
MF	9,78	0,94	-
MF3W5	215	1,44	87,55
MF3W10	246	2,15	142,76
MF3W15	284	3,38	215,43
MF4W5	150	2,27	109,87
MF4W10	176	2,53	175,65
MF4W15	187	3,91	233,12
AlSiM	1071	1,31	-
(3)SO₃H/AlSiM	998	5,93	295,34
(5)SO₃H/AlSiM	869	4,89	285,98
10HPMo/AlSiM	906	4,38	251,85
20HPMo/AlSiM	869	5,92	235,23
30HPMo/AlSiM	728	7,22	217,65

^a Acidez superficial total dos catalisadores real calculado por titulação (OLIVEIRA et al., 2013; PIRES et al., 2014)

^b Piridina calculada pela análise de TGA/DrTG (NASCIMENTO et al., 2011b)
HPMo acidez = 20,736 mmol H⁺ g⁻¹

Observou-se que todos os catalisadores suportados têm acidez bem elevadas em comparação ao suporte sendo que esses valores são diretamente proporcionais à concentração de espécies ativas (SO_3H e MoO_3) no material AlSiM assim como os catalisadores de metacaulim acidificado.

Catalisadores provenientes de matérias-primas como as argilominerais modificados térmica e quimicamente têm distribuição bastante heterogênea de sítios ativos (Al^{3+}) em sua superfície. Com é relatado na literatura, a ativação ácida do metacaulim promove uma melhor distribuição desses cátions da estrutura interna para os poros recém-criados, na presença de água, agem como centros ácidos de Brønsted e em condições anidras se comportam como centros ácidos de Lewis (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

A amostra MF4W15 apresentou a maior quantidade de sítios ácidos ($3,91 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) em comparação aos outros materiais obtidos de metacaulim acidificado. Esse resultado deve estar relacionado diretamente com as condições de preparação da amostra, que foi obtida com a maior potência de radiação por maior tempo. As amostras que apresentaram as maiores áreas superficiais específicas (MF4W15 com $187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e MF3W15 com $284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foram também as que apresentaram a maior concentração de cátions e estão diretamente relacionadas com o percentual de Al_2O_3 presente nos materiais conforme a análise de composição química (Tabela 3).

Pode-se observar na Tabela 10 que a quantidade de acidez superficial aumenta com a incorporação de grupos ácido sulfônico comparados com o material AlSiM. No entanto, a acidez do (3) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ é maior do que a do (5) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$. A razão é que reações de enxertia com maior número de ácido sulfônico possam ter ocorrido dentro dos poros dos catalisadores no processo funcionalização (ZHANG et al., 2019), portanto, a área de superfície e tamanho de poro do (5) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ são menores, o que pode ter contribuído para redução de sua acidez. Possivelmente, o (3) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ por apresentar uma área maior tenha os grupos sulfônicos bem disperso e acessível na superfície do suporte e assim favorecendo a uma acidez superficial mais elevada.

Em contra partida, os catalisadores com maiores cargas de HPMo apresentaram maior acidez superficial 10HPMo/AlSiM ($4,33 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) < 20HMPo/AlSiM ($5,90 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) < 30HPMo/AlSiM ($7,22 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) acidez muito superior ao do AlSiM ($1,31 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) o que confirma a impregnação de HPMo (KHAYOON; HAMEED, 2013). Já que a estrutura de Keggin parecem estar preservada na estrutura do suporte de acordo com os resultados de IV e DRS (Figura 24 e 21). Resultados semelhantes foram relatados anteriormente para HPMo suportado em MCM-41($5,361 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) (MÉNDEZ et al.,

2013), Nb₂O₅ (CONCEIÇÃO et al., 2017), Al₂O₃ (6,88 mmol H⁺ g⁻¹) (CARVALHO et al., 2017) bentonitas (12.5 mmol H⁺ g⁻¹) (OLIVEIRA et al., 2019).

5.8 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DrTG) PARA ADSORÇÃO DE PIRIDINA (Py)

A técnica TGA/DrTG, tem sido amplamente utilizada na caracterização de catalisadores, porque permitem uma rápida avaliação de mudanças de material em resposta a variações de temperatura. Com base nisso, os estudos de acidez neste trabalho foram realizados utilizando a metodologia descrita por Nascimento et al. (2011a, b) usando as técnicas TGA/DrTG e IV após a adsorção de piridina, e provou ser uma boa ferramenta para caracterização de catalisadores heterogêneos. Pela técnica TGA/DrTG, o número de sítios ácidos também foi calculada, empregando piridina como molécula sonda (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b).

As curvas TGA/DrTG (Figura 28) para todos os catalisadores sem piridina apresentaram comportamento semelhante ao descrito por Nascimento et al. (2011a, b), apresentando dois eventos diferentes: uma perda acima de 10 % entre 25 e 100 °C, associado com água adsorvida, devido a hidrofiliçidade dos materiais, que possivelmente aumenta a quantidade de água adsorvida na superfície dos material, favorecendo a interação dos cátions (Al³⁺, Mo⁶⁺, SO₃H) com as moléculas de água que agem como sítios ácidos de Brønsted (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013, 2019).

A segunda, perda contínua a partir de 250 °C até 900 °C pode ser atribuída a desidroxilação dos grupos Si(OSi)₃OH formados durante o tratamento térmico ou a moléculas de água fixadas em sítios específicos dos sólidos, provavelmente coordenadas com os cátions de Al³⁺ restantes (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b).

A segunda perda de massa, entre 250 e 900 °C, com cerca de 4,5 %, para os materiais e caulíníticos estão relacionadas possivelmente a reação de desidroxilação de grupos silanois. Enquanto para os catalisadores (3)SO₃H/AlSiM e (5)SO₃H/AlSiM as perdas em massa foram similares (13 %), possivelmente devido ao grupo de ácido sulfônico (ZHANG et al., 2019). Nos catalisadores 10HPMo/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM as perdas foram próximas de 19 a 23 % respectivamente, relacionada a formação de cristais de MoO₃ em torno de 430 °C (LIU et al., 2009).

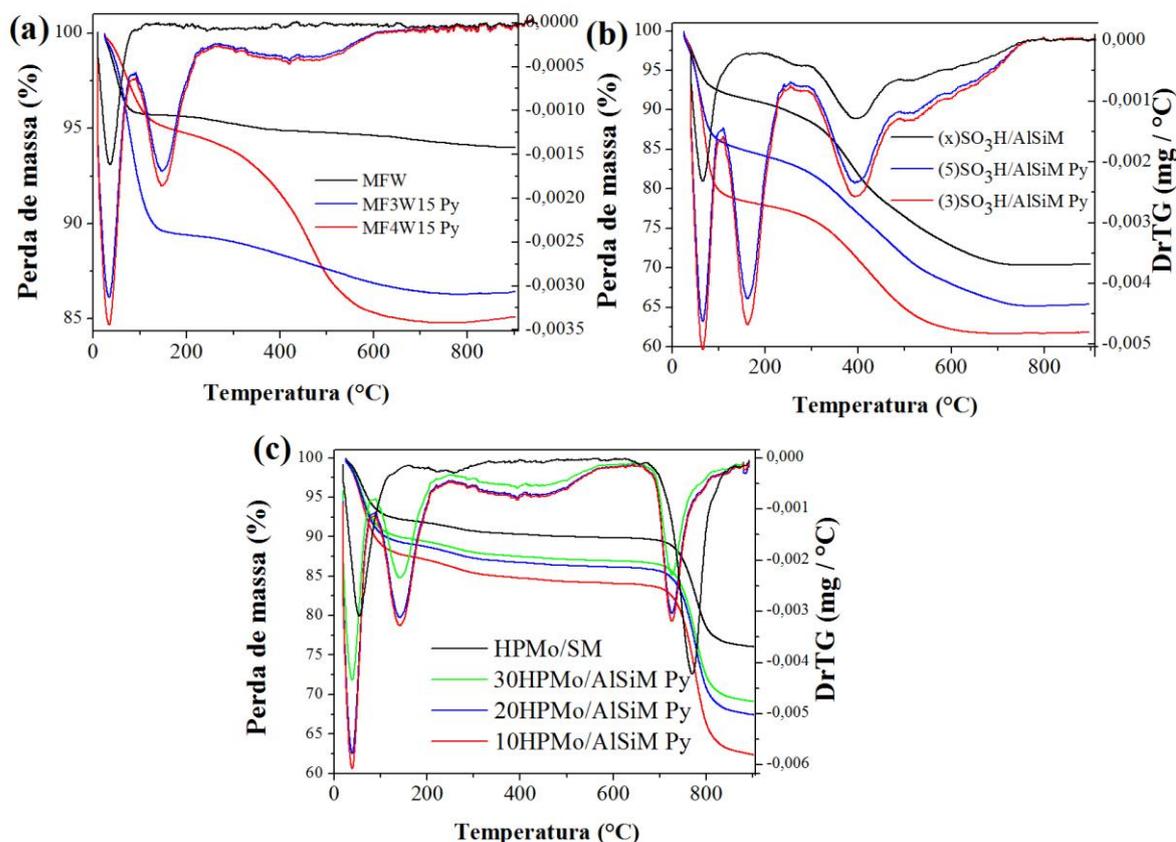


Figura 28: Curvas de TGA/DrTG dos catalisadores sem e com piridina adsorvida: (a) catalisadores de metacaulim acidificada em microondas; (b) catalisadores de AlSiM funcionalizadas com MTPS; (c) catalisadores de AlSiM ancorada com HPMo

As curvas TGA/DrTG indicaram claramente que as amostras com piridina adsorvida perderam mais massa que as amostras sem piridina adsorvida; isto é exemplificado usando as curvas para todos os catalisadores (Figura 28). As curvas TGA/DrTG da amostra com piridina adsorvida apresentam uma perda entre 150 e 250 °C que pode ser atribuída tanto a água quanto a piridina adsorvida fisicamente, e uma perda contínua acima de 250 °C atribuída à perda de piridina quimicamente adsorvida.

A concentração total de sítios ácidos presente nas amostras estão listadas na Tabela 10. A quantidade total de piridina dessorvida é superior a $87 \mu\text{mol g}^{-1}$ para todas as amostras. Como resultado geral, podemos observar uma boa correspondência entre os valores de acidez obtidos com esta molécula sonda com os obtidos na literatura (NASCIMENTO et al., 2011b, 2011a).

Embora as quantidades de sítios ácidos medidas através de titulação com NaOH (íons pequenos de HO^-) sejam muito mais elevadas do que as medidas com adsorção de

piridina (molécula volumosa), dando a entender que há alguma inconsistência nos resultados obtidos com piridina. Vale ressaltar que a baixa adsorção de piridina nos materiais pode ser atribuída à limitação estérica durante a difusão desta base. Como a adsorção da piridina deve ocorrer sobre cátions ou grupos hidroxila (sítios ácidos de Brønsted ou Lewis) localizados na superfície externa ou próximo à entrada dos poros, isso hipoteticamente dificulta o acesso de outras moléculas de piridina aos sítios ácidos livres localizados no interior dos poros. Essa situação também foi observada por Campelo et al (2000) no estudo de acidez superficial com grupos hidroxilo (amônia) e piridina.

Neste caso, podemos observar o motivo dos catalisadores com determinados sítios ácidos fortes, apresentaram valores de adsorção muito baixo. Enquanto grupos pequenos como de hidroxilas tem impedimento estérico muito menor em comparação ao da piridina. Assim, os sítios ácidos presentes no interior dos poros dos catalisadores foram alcançados em grande totalidade por íons pequenos (HO^-) em vez de moléculas volumosas, nesse caso em particular o da piridina (CAMPELO et al., 2000).

5.9 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA ADSORÇÃO DE PIRIDINA (Py)

Para entender se os tipos de sítios ácidos de Lewis (L) ou de Brønsted (B) presentes nos materiais após a lixiviação ácida ou com a adição de HPMo e MPTS os mesmos foram caracterizados por espectroscopia por absorção de piridina (Py) por IV (Figura 29).

Os espectros de IV na região espectral 1400 e 1700 cm^{-1} após tratamento com piridina dos catalisadores modificados, seguido por dessorção térmica a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h são apresentados na Figura 29. Ao comparar os espectros de IV de piridina adsorvida nos catalisadores, percebe-se que todos exibem bandas proeminentes próximos de 1488 cm^{-1} que é atribuído às moléculas de piridina (cátion piridina) associadas aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, enquanto outra banda próxima de 1540 cm^{-1} , pode ser atribuída à piridina ligada ao sítio ácido de Brønsted, e esse perfil está de acordo com o apresentado por outros de materiais mesoporos com grupos sulfônicos (ZHANG et al., 2019).

Essa banda (1488 cm^{-1}) apresenta excitação simultânea de duas frequências fundamentais e característica do íon piridínico (piridina ligada coordenadamente) e, portanto, atribuível à acidez B e acidez L. Assim essa faixa se eleva a partir da presença de sítios do

tipo M-OH-M nos quais a piridina poderia se ligar simultaneamente ao átomo de H (sítio B) e aos átomos de metal M (sítios L) (OLIVEIRA et al., 2019; PEZZOTTA et al., 2018).

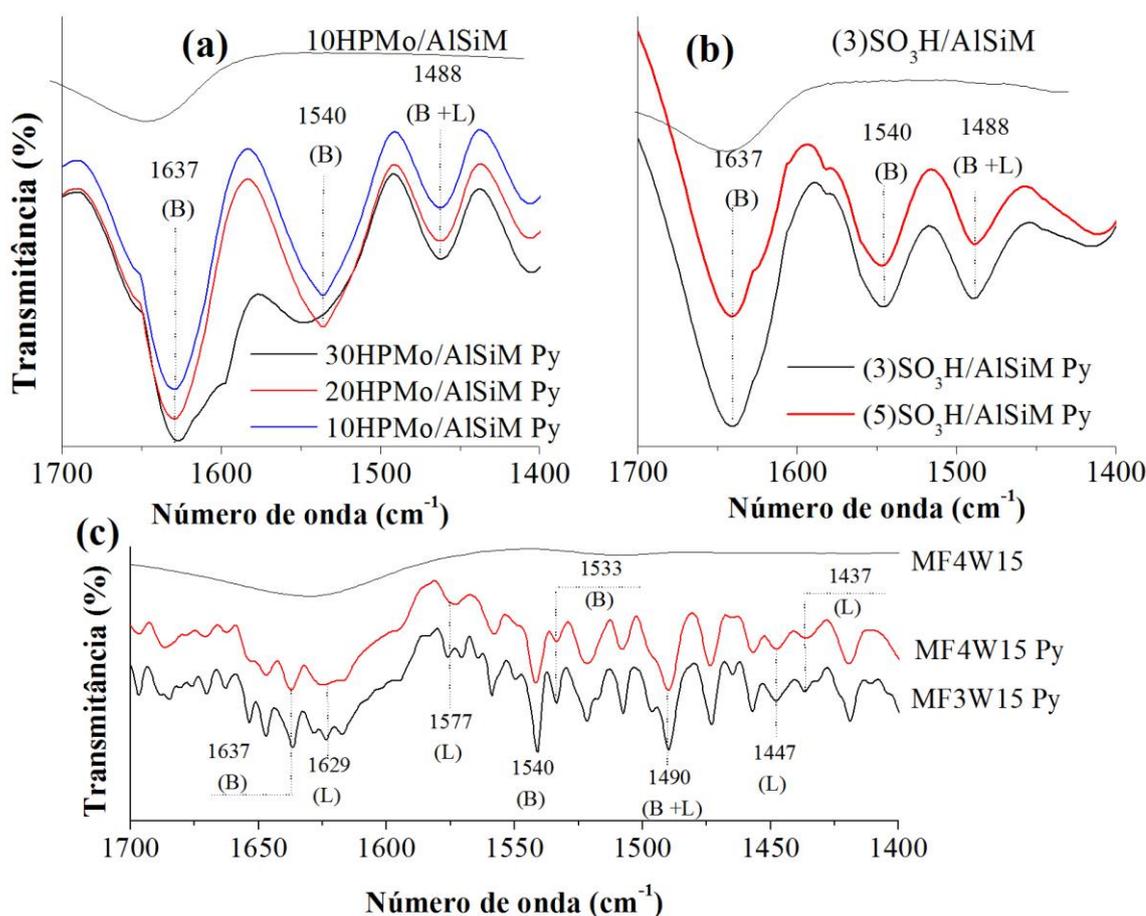


Figura 29: Espectros de IV de adsorção de piridina nos catalisadores

Curiosamente, não se observou bandas relativas somente aos sítios ácidos de Lewis (Figura 29a e b). Uma possível explicação para a tendência observada nas bandas de sítios ácidos de Brønsted, provavelmente devido à formação de espécies MoO_3 mais reativas que interagem com grupos silanois no AlSiM via desidratação ou condensação durante a calcinação favorecendo a formação sítios ácidos de Brønsted (formar ligações Si–O–Mo–OH) (KALE et al., 2016; KHAYOON; HAMEED, 2013). Segundo a literatura sítio ácido de Lewis pode ser transformado em sítios ácidos de Brønsted na presença de água a temperaturas elevadas (KALE et al., 2016).

Enquanto nas amostras (3) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ e (5) $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$, a geração dos sítios ácidos de Lewis deve-se à possivelmente ao alumínio (Al_2O_3) (NASCIMENTO et al., 2011a, 2011b; OLIVEIRA et al., 2013) presente no suporte AlSiM, os sítios ácidos de Brønsted

podem ser devidos à presença de grupo ácido sulfônico (ZHANG et al., 2019) corroborado pela técnica de EDX (Tabela 4).

Além destas duas bandas de absorção característicos acima, outras duas bandas distintas de absorção características apareceram a 1400 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} , respectivamente (Figura 29a e b). Uma banda característica de absorção a 1400 cm^{-1} corresponde à piridina ligada a hidrogênio, enquanto a banda de absorção em 1637 cm^{-1} correspondem à piridina ligada por coordenação a sítios ácidos de Brønsted (SHU et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

Os espectros de todas as amostras, tanto antes como depois do tratamento com piridina, mostram uma larga banda de absorção a 1637 cm^{-1} , devido às vibrações de flexão do grupo hidroxilas ($-\text{OH}$) das moléculas de água. No entanto, não houve outras bandas de absorção para amostras dos catalisadores antes do tratamento com piridina, exceto a faixa de 1637 cm^{-1} .

Na Figura 29c, são apresentado os espectros de adsorção de piridina dos materiais MF3W15 Py e MF4W15 Py, em que bandas atribuídas à piridina coordenada com sítios ácidos de Lewis puderam ser observadas em 1437, 1447, 1577 e 1629 cm^{-1} respectivamente. A presença de sítios ácidos de Brønsted também foram evidenciadas em bandas de absorção por volta de 1533, 1540 e 1637 cm^{-1} que são característicos de íon piridina ligados aos sítios do tipo M-OH-M aos quais a piridina poderia se ligar simultaneamente ao átomo de H (sítio de B) e aos átomos de metal (sítio de L) (REDDY et al., 2009; REDDY; NAGENDRAPPA; PRAKASH, 2007).

Nesses mesmos catalisadores há também uma banda próxima em 1490 cm^{-1} que pode ser atribuída às moléculas de piridina associadas aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, esse perfil está de acordo com o apresentado por outros metacaulins lixiviados (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013), confirmando a natureza dos sítios ácidos das metacaulinitas ativadas com ácido H_2SO_4 . Assim, tanto os catalisadores a base de caulim quanto os de aluminossilicato modificado com HPMo ou MTPS são constituídos por sítios ácidos de Lewis e sítio de ácidos de Brønsted.

5.10 TESTES CATALÍTICOS

Um conjunto de experimentos preliminares foram realizados com todos os catalisadores na esterificação do DDOP (substrato) com etanol (EtOH) nas seguintes condições reacionais: razão molar de 1: 30 (DDOP: EtOH) tempo e temperatura de reação de

1 hora a 130 °C com carga de catalisador em 5 % (m/m) em relação ao DDOP, para se avaliar as atividades catalíticas dos materiais caulíníticos e principalmente a estabilidade dos materiais mesoporosos modificados com HPMo e grupos sulfônicos. A partir dos resultados os materiais catalíticos que apresentaram melhor desempenho catalítico e estabilidade foram submetidos a estudos cinéticos na reação de esterificação (acetilação) de uma molécula modelo eugenol com anidrido acético.

5.10.1 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO METACAULIM ATIVADO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A Tabela 11 mostra o desempenho dos catalisadores na reação de esterificação entre o DDOP com EtOH a 130 °C por 60 minutos. Os resultados obtidos demonstraram que as taxas de reações em branco e com MF foram desprezíveis em relação à reação catalisada. Entretanto, após a ativação ácida do MF, o MF4W15 apresentou melhor desempenho catalítico (conversão de 68,5 %) em relação aos outros catalisadores da série.

Tabela 11. Conversão para reação de esterificação do DDOP e EtOH (1:30) após 60 min

Catalisador	Tempo (minuto)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
Branco	60	130	15,2
MF	60	130	16,5
MF3W5	60	130	28,5
MF3W10	60	130	53,9
MF3W15	60	130	65,7
MF4W5	60	130	41,4
MF4W10	60	130	48,2
MF4W15	60	130	68,2

5.10.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA E TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO GRUPO SULFÔNICO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO DDOP.

Os resultados desses estudos são apresentados na Tabela 12. Observa-se que em todos ensaios catalíticos os dois catalisadores alcançaram conversões do DDOP similares, ou seja, as taxas de conversões se mantiveram acima de 64 % (segunda coluna da Tabela 12). Foi realizado um teste em branco e outro com AlSiM os resultados confirmaram baixa atividade catalítica do suporte, pois nos dois casos as taxas de conversões foram similares. O que confirma que a atividade catalítica está em função do grupo sulfônico.

Quanto à lixiviação de grupos sulfônicos o (3)SO₃H/AlSiM apresentou mais estabilidade (0,15 mmol g⁻¹) comparado ao (5)SO₃H/AlSiM (0,81 mmol g⁻¹). Assim, será utilizado nos próximos estudos.

Tabela 12. Estudo da lixiviação de grupos sulfônicos na esterificação do DDOP com etanol.

Amostras	Conversão (%) ^a	Conversão (%) ^b	SO ₃ H (mmol g ⁻¹) ^c	SO ₃ H (mmol H ⁺ g ⁻¹) ^d
Branco	15,23	15,23	-	-
AlSiM	16,38	-	-	-
(3)SO₃H/AlSiM	64,45	16,30	0,15	3,89
(5)SO₃H/AlSiM	67,76	17,76	0,81	5,93

^[a] Experimentos com o 5 % de catalisador no meio reacional durante 1 h de reação a 130 °C, DDOP: EtOH 1:30; (procedimento heterogêneo)

^[b] Experimentos apenas com o filtrado (DDOP: EtOH 1:30, a 130 °C, por 1 h) (procedimento homogêneo);

^[c] Medição de grupos sulfônico por titulação com NaOH da solução etanólica (TAMBORINI et al., 2015; WANG; FANG; ZHANG, 2019);

^[d] Acidez superficial das amostras foi determinada pelo método de titulação com NaOH

5.10.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA E TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO HPMO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO DDOP

Um estudo detalhado sobre a conversão do DDOP na reação de esterificação com diferentes cargas de HPMo sobre AlSiM foi realizado e os resultados revelam que com o aumento da carga de 10 a 30 % de HPMo no AlSiM, a conversão aumentou em 63,34 %, 85,76 % e 89,30 % para 10HPMo/AlSiM, 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM

correspondentemente, (2^a coluna Tabela 13) como esperado. Enquanto, o HPMo puro (62 mg) alcançou conversão de 78 %, esterificação homogênea, sob as mesmas condições de reação.

Tabela 13. Estudo da lixiviação do HPMo na esterificação do DDOP com etanol.

Amostras	Conversão (%) ^a	Conversão (%) ^b	%MoO ₃ início ^c	%MoO ₃ final ^d	%MoO ₃ Lixiviada	TOF (min ⁻¹) ^e
Branco	15,23	-	-	-	-	-
AlSiM	17,56	-	-	-	-	-
HPMo	78,25	78,25	-	-	-	134
10HPMo/AlSiM	62,45	18,05	7,40	7,30	1,35	260
20HPMo/AlSiM	85,76	53,76	17,96	14,14	21,27	173
30HPMo/AlSiM	89,30	58,30	21,50	17,97	16,42	151

^[a] Experimentos com o 5 % de catalisador no meio reacional durante 1 h de reação a 130 °C, DDOP: EtOH 1:30 (procedimento heterogêneo);

^[b] Experimentos apenas com o filtrado (DDOP: EtOH 1:30, a 130 °C, por 1 h, 0,25 de catalisador equivalente a 5 %) (procedimento homogêneo)

^[c] %MoO₃ obtida por EDX antes da reação;

^[d] %MoO₃ obtida por EDX depois da reação;

^[e] TOF foi calculado de acordo com os resultado da análise de UV-vis

Informações adicionais sobre a lixiviação foram confirmadas por análise de EDX dos materiais antes e após os testes catalíticos estão sumarizados na Tabela 13. Observar-se que, após cada ensaio, as quantidades percentuais de MoO₃ diminuíram em todas as amostras comparada a quantidade inicial. O percentual de MoO₃ presente no 10HPMo/AlSiM foi quase inalterado após a reação. Entretanto, os resultados sugerem que 20HPMo/AlSiM e 30HPMo/AlSiM apresentaram fortes lixiviações do HPMo correspondente ao meio reacional, provavelmente a reação comportou-se como um sistema misto, tendo a fase homogênea quanto heterogênea sobre esses materiais, de acordo com relatos da literatura (PIRES et al., 2014).

Comparando os valores do TOF que relaciona os sítios ativos (HPMo) incorporados em cada catalisador, observa-se que diminuem de 10HPMo/AlSiM > 20HPMo/AlSiM > 30HPMo/AlSiM nessa ordem (7^a coluna Tabela 13). Como se pode observar o 10HPMo/AlSiM foi o mais ativo devido apresentar valor máximo de TOF (260 min⁻¹), tornando-se o catalisador mais ativo em comparação aos outros da série. Esses resultados também confirmam o modo de ação verdadeiramente heterogêneo do 10HPMo/AlSiM, assim

o tornando apto para uma investigação mais detalhada na esterificação da reação modelo com eugenol.

A esterificação do DDOP com etanol foi usada para sondar a atividade catalítica dos diferentes catalisadores MF4W15, (3)SO₃H/AlSiM e 10HPMo/AlSiM que exibiram maiores conversões e características verdadeiramente heterogêneas durante a reação em comparação com os outros de cada série como mostrado nas Tabela 11, 12 e 13 nessa ordem. Portanto, de acordo com os testes preliminares acima os catalisadores MF4W15, (3)SO₃H/AlSiM e 10HPMo/AlSiM apresentaram melhores desempenhos tanto em atividades catalíticas quanto em estabilidade. Portanto, desse ponto em diante outros estudos mais detalhados serão centrados sobre eles na esterificação do eugenol (EugOH) com anidrido acético (AA).

5.11 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO EUGENOL SOBRE OS CATALISADORES

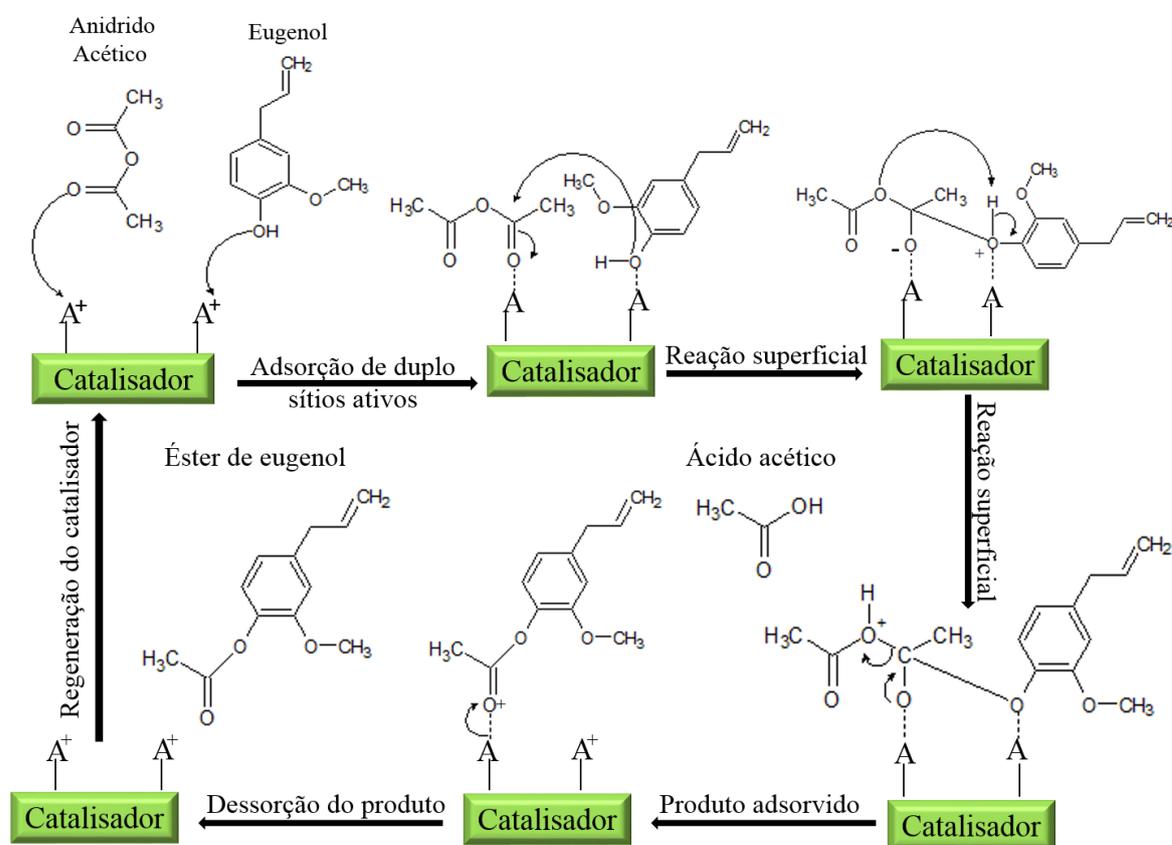
A obtenção do éster derivado do eugenol foi realizada partindo-se da rota de síntese, utilizando-se anidrido acético (doador de acila) em reações catalisadas por sólidos ácidos. A reação de acetilação do eugenol foi realizada conforme descrito em literatura (LAROQUE et al., 2015; LERIN et al., 2015).

Como se trata de uma reação envolvendo sólido-líquido ocorrerá a transferência de eugenol e o anidrido acético da fase líquida para os sítios ativos do catalisador. As propriedades texturais dos catalisadores como área superficial elevada assim como a dimensão dos poros presente catalisador desempenham um papel importante na difusão de moléculas volumosas, tanto do eugenol quanto do éster de eugenol, na superfície do catalisador (GANG; XINZONG; ELI, 2007; YADAV; YADAV, 2012). No presente caso, ambos os catalisadores possuem de diâmetros de poros de 2,85 nm (3)SO₃H/AlSiM), 2,96 nm (10HPMo/AlSiM) e 6,82 nm (MF4W15), respectivamente, muito maior do que o tamanho molecular máximo do eugenol (~ 0,92 nm) e acetato de eugenila (~ 1,2 nm) (derivado de software Gaussian como mostrado na Figura 3). Portanto, há espaço suficiente para a entrada dos reagentes e saída dos produtos durante a reação de esterificação.

De acordo com Santos et al (2016) a afinidade dos sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores com o anidrido acético (mais hidrofílico) é maior que o do eugenol (menos hidrofílico). O que favorece a adsorção desses substratos polares (eugenol e anidrido acético), na superfície dos catalisadores (SANTOS et al., 2016; YADAV; YADAV, 2012). Isso sugere que o anidrido acético como doador de acila se liga mais efetivamente aos

sítios ativos do catalisador, que o eugenol (ligação menos efetiva) como se pode acompanhar na Figura 30. Além disso, como o acetato de eugenila é menos hidrofílico do que o eugenol e o anidrido acético, os catalisadores demonstraram uma tendência elevada de adsorver essas moléculas e, conseqüentemente, apresentaram maior formação do produto após prolongados tempos de reação (SANTOS et al., 2016; YADAV; YADAV, 2012).

Sendo assim, presumiu-se que a reação ocorra de acordo com o mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Figura 30) que é amplamente associado à catálise heterogênea (HOO; ABDULLAH, 2015; YADAV; YADAV, 2012). Comportamento semelhante também foi observado por Yadav e Yadav (2012), investigando a esterificação de eugenol e ácido benzóico em tolueno sobre catalisador de óxido de zircônia (UDCaT-5). Sendo assim, tanto eugenol quanto o anidrido acético são adsorvidos nos sítios ativos dos catalisadores e a reação prossegue através da formação de carbocátions (anidrido acético) e liberação de ácido acético e éster de eugenol (Figura 30) (SANTOS et al., 2016; YADAV; YADAV, 2012).



A^+ = Sítios ácidos de Brønsted and Lewis

Figura 30: Proposta de mecanismo para a reação de acetilação do eugenol sobre catalisador sólido ácido.

Um estudo mecanístico sobre as etapas da acetilação que descrevem a formação de éster de eugenol, sobre sítios ativos do catalisador heterogêneo, estão ilustradas na Figura 30, para melhor compreensão da reação de acetilação entre o eugenol e o anidrido acético.

Primeiramente, o doador de acila liga-se ao catalisador através do sítio ativo, assim como o eugenol também, formando dois complexos híbridos (catalisador–anidrido acético e catalisador–eugenol). Na etapa seguinte a reação começa pelo processo de protonação da carbonila do anidrido acético. Pois, os prótons (Mo^{3+} , Al^{3+} e $-\text{SO}_3\text{H}$) gerados a partir do catalisador atraem o par solitário de elétrons no oxigênio carbonílico da molécula do anidrido acético para formar uma ligação iônica (adsorção) e consequentemente um intermediário eletrofílico (carbocátion) extremamente reativo (KONWAR et al., 2016; NARKHEDE; SINGH; PATEL, 2015). Como se pode observar, interação do agente de acilação (anidrido acético) com sítios ácidos de Brønsted ou Lewis forma um forte eletrófilo que é suscetível ao ataque nucleofílico da hidroxila do eugenol (RODRIGUES et al., 2009; SANTOS et al., 2016).

No passo seguinte, o par solitário de elétrons (nucleófilo) do oxigênio da hidroxila do eugenol (fracamente adsorvido) então ataca o eletrófilo (centro positivo), formando um intermediário tetraédrico protonado (complexo híbrido catalisador–anidrido–eugenol–catalisador). Nesse intermediário tetraédrico ocorre a reação superficial com a migração rápida de prótons (H^+) da hidroxila do eugenol para o oxigênio carbonílico do anidrido acético que resulta na formação do intermediário tetraédrico rearranjado altamente instável (GUO; XIU; LIANG, 2012; KONWAR et al., 2016).

Em seguida a reação superficial no intermediário tetraédrico rearranjado, transcorre com a liberação de uma molécula de ácido acético (subproduto) resultando em um éster protonado que ainda continua adsorvido na superfície do catalisador (YADAV; YADAV, 2012). E por fim a etapa de dessorção do intermediário tetraédrico (éster protonado) com a transferência de elétrons do sítio ácido do catalisador para o oxigênio da carbonila, assim tem-se o rompimento da ligação iônica e simultaneamente a desprotonação do éster e a regeneração do sítio ativo do catalisador (HOO; ABDULLAH, 2015; OLIVEIRA et al., 2019; WANG et al., 2018; YADAV; YADAV, 2012).

Uma segunda via de esterificação de eugenol pode ocorrer entre o ácido acético (subproduto da acetilação) e o eugenol, resultando em acetato de eugenila e água. Entretanto, esta segunda via foi desconsiderada, uma vez que o ácido acético tem baixa reatividade como doador acila para essa reação como relatado na literatura (ROMERO et al., 2005; SANTOS et al., 2016).

5.12 EFEITO DA TEMPERATURA

Para avaliar o efeito da temperatura (70, 80, 90, 100 e 110 °C) é possível acompanhar o curso da reação de conversão conforme apresentado na Figura 31. O efeito da temperatura na conversão sob condições similares foi estudado na faixa de 70 a 110 °C. Pode-se observar que a conversão aumenta com o aumento da temperatura de 70 °C (66 e 68 %) a 80 °C (89 e 93 %) sobre 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM nessa ordem e atinge conversão máxima até 90 °C (95 e 98 %), acima dessa temperatura a conversão se mantém inalterada. Para MF4W15 a conversão ótima de 95 % foi alcançada a 100 °C, e até 110 °C se manteve constante.

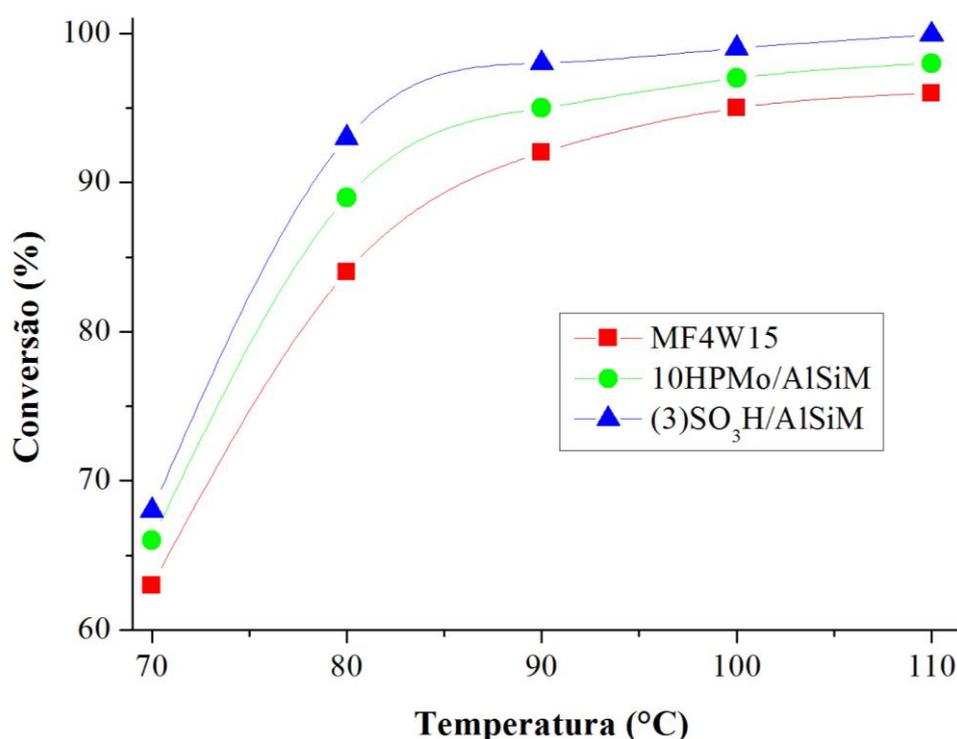


Figura 31: Efeito da temperatura de reação de esterificação. Condições da reação: razão molar EugOH: AA (1: 5), catalisador = 2 %, tempo de execução de 1 h.

O aumento na temperatura pode não somente reduzir a viscosidade da mistura, aumentar a solubilidade e melhorar o processo de difusão dos substratos, reduzindo assim as limitações de transferência de massa e favorecendo a interação entre as partículas de catalisador e os substratos, assim aumentando a taxa de reação e a esterificação do eugenol (SANTOS et al., 2016).

Na tentativa de comparar os resultados aqui obtidos em termos de produção de acetato de eugenila por esterificação heterogênea de eugenol e anidrido acético em sistema isento de solventes, pode-se observar que nenhum trabalho pôde ser encontrado na literatura, evidenciando a real contribuição do presente estudo. Alguns trabalhos relacionados a esse assunto foram encontrados e serviram de base para nossa discussão.

A máxima conversão de acetato de eugenila obtida neste estudo (98 %) foi maior do que o valor encontrado por Horchani et al. (2010) estudaram a síntese de benzoato de eugenila por esterificação enzimática utilizando uma lipase de *Staphylococcus aureus* imobilizada não comercial como biocatalisador. A conversão máxima (75 %) foi obtida usando uma razão molar eugenol/ ácido benzóico de 1:22 dissolvido em 4,6 mL de clorofórmio como solvente a 41 °C (HORCHANI et al., 2010). Além de baixas conversões obtidas em comparação ao desse estudo e é importante observar que os autores utilizaram o clorofórmio como solvente orgânico, o que pode aumentar o custo do processo, devido à necessidade de separação do solvente após o término da reação.

Outro trabalho foi encontrado neste assunto, mas um catalisador sólido superácido UDCaT-5 a base de dióxido de zircônio foi usado na esterificação de eugenol com ácido benzóico, dando conversão de cerca de 90 % sob temperatura de 110 °C (YADAV; YADAV, 2012). Os autores também verificaram que o catalisador era altamente ativo e reutilizável. Observe que altas temperaturas foram necessárias para obter uma conversão considerável, obtida por esses autores é consideravelmente menor em comparação aos resultados aqui apresentados. Além disso, novamente, esses autores utilizaram tolueno como solvente orgânico o que agrega custo ao processo como um todo.

Em outro trabalho posterior uma resina de permuta aniônica *Amberlyst A-21* foi reconhecida como um catalisador adequado para a esterificação de eugenol com anidrido acético (LERIN et al., 2015). Os autores sugeriram uma temperatura e relação anidrido acético para eugenol de 95 °C e 3: 1, respectivamente, com uma ótima conversão de 95 %. Essas conversões obtidas são bem próximas em comparação as desse trabalho. Em outro trabalho o desempenho catalítico de MCM-3-NHPhSO₃H resultou em 99 % de conversão de terc-butilfenol (TBA) a 120 °C por 7 h de reação (ADAM; KUEH, 2014).

5.13 EFEITO DA RAZÃO MOLAR ENTRE OS REAGENTES

A fim de avaliar o efeito da razão molar do eugenol e anidrido acético na conversão de acetato de eugenila, foram realizados três ensaios cinéticos, utilizando as razões molares 1: 3, 1: 5 e 1: 7, tornando possível a avaliação temporal de conversão conforme apresentados na Figura 32. A partir dessa Figura 32, pode-se observar que as maiores conversões foram alcançadas após 60 min e a razão molar de substratos de 1: 5 e 1: 7 correspondendo a conversões acima de 89 e 95 %, respectivamente sobre todos os catalisadores. Pode-se concluir que não houve muita diferença nas conversões entre os catalisadores. Assim, todas as reações serão conduzidas em estudos posteriores a uma razão molar de 1: 5 de eugenol com anidrido acético.

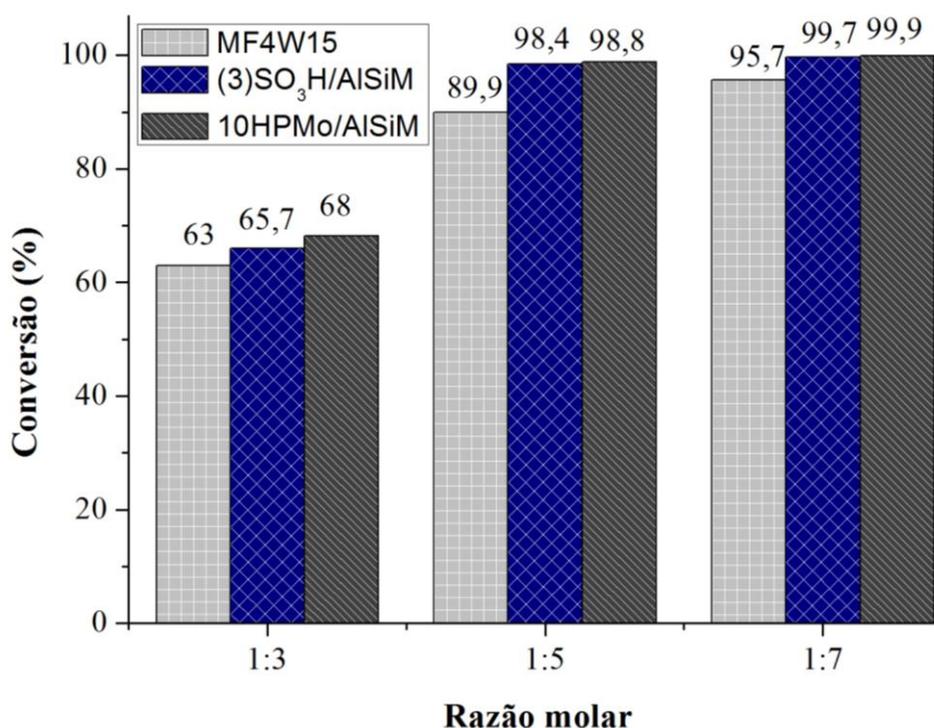


Figura 32: Efeito da razão molar entre os reagentes (EugOH e AA). Condições da reação de esterificação: 2,0 % de catalisador, 100 °C, o tempo de execução de 1 h.

Nas razões molares de 1: 5, e 1: 7 eugenol para anidrido acético, > 90 % das conversões foram obtidas em 60 min. Levando em conta que um excesso de anidrido acético na reação implica um tempo maior para purificar o éster de acetato de eugenila e gera custos mais altos de reagentes, a fim de ter altas conversões semelhantes com menos excesso de

reagente, proporção molar 1: 5 de eugenol para anidrido acético e 60 min de tempo de reação foram escolhidas como as melhores condições, com conversão de acetato de eugenila > 90 %.

Assim como nesse trabalho, Yadav e Yadav (2012), durante a esterificação do benzoato de eugenila via catálise heterogênea sobre zircônia superácida (UDCaT-5), também obtiveram efeito mais pronunciado para a razão molar de 1: 5 (eugenol: ácido benzóico), porém, foram necessárias 4 horas de reação, para obtenção de conversão máxima (90 %). Lerin et al. (2015) utilizaram a resina de troca aniônica *Amberlyst A-21* como catalisador para a esterificação de eugenol com anidrido acético, com temperatura de 95 °C e relação molar entre anidrido acético e eugenol de 3, obtiveram uma conversão de 95 % em 2 horas de reação. Sendo assim, o principal efeito positivo na conversão foi o excesso da relação molar anidrido acético: eugenol como aponta a literatura (SANTOS et al., 2016).

5.14 EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR

O efeito da quantidade de catalisador na conversão da reação foi avaliado variando de 1 a 5 % (m/m de eugenol) (Figura 33). Conhecendo os mecanismos da reação em estudo, sabe-se que a autocatálise pode ocorrer (MACHADO et al., 2017; TISCHER et al., 2019), por isso realizou-se testes nas condições estudadas sem o catalisador em que a autoconversão foi 28 % nesse teste após 1 h de reação (Figura 33), isso mostra que o alto desempenho de cada catalisador na taxa de velocidade da reação é diretamente proporcional à carga do catalisador com base no volume total da reação (BASKARAN; PERIYASAMY; CARANI, 2010; DEVI et al., 2010; LAROQUE et al., 2015; TISCHER et al., 2019; YADAV; YADAV, 2012). Em outros estudos, foram observadas autoconversões, em relatado a esterificação do eugenol com anidrido acético, próximas a 5 % após 55 min a 55 °C (MACHADO et al., 2017) e a 7 % após 1 horas de reação a 70 °C (TISCHER et al., 2019).

Como pode ser visto claramente na Figura 33, a quantidade de catalisador (10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM) apresentou um efeito relevante na conversão do eugenol em acetato de eugenila, quando se aumentou de 1 % (conversões de 64 e 66 %) para 2 % (conversões de 91 e 96 %). Enquanto MF4W15 alcançou 90 % de conversão com quantidade de 3 %. Nesta condição, os custos reduzidos de produção estão associados, devido ao baixo custo e a menor quantidade de catalisador a ser usado para alcançar altas conversões. Quanto ao catalisador MF4W14 por ser a base de caulim não é um fator limitante, por ser uma

matéria prima de baixo custo e prontamente disponível (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013).

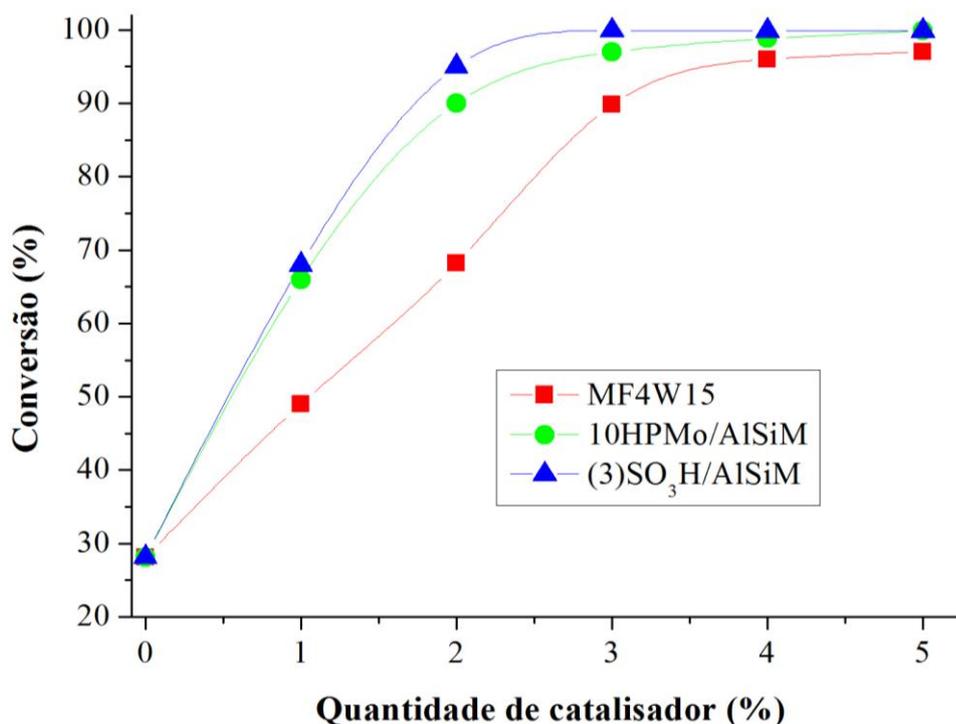


Figura 33: Efeito da quantidade de catalisador na reação de esterificação. Condições da reação: proporção molar 1: 5 (EugOH: AA), 100 °C, o tempo de execução de 1 h.

Como se observou as maiores quantidades de catalisadores testados mostrou diferença nas conversões até certo ponto, possivelmente devido ao aumento de sítios ativos disponíveis para a reação, sendo a velocidade da reação diretamente proporcional à carga de catalisador com base no volume total da reação (LAROQUE et al., 2015; YADAV; YADAV, 2012). Um acréscimo na quantidade de ambos os catalisadores não apresentou qualquer efeito prático na conversão máxima alcançada após 3 % (> 96 %). Isto pode ter ocorrido pelo fato de que acima de certa concentração de catalisador, o número de sítios ativos eram maiores do que realmente exigido pelo substrato (YADAV; YADAV, 2012).

5.15 EFEITO DO TEMPO NA REAÇÃO

O efeito do tempo de reação na conversão do eugenol foi investigado. Foi observado (Figura 34) que a taxa conversão do eugenol aumenta gradualmente ao decorrer do tempo reacional como era esperado para reação esterificação (NASCIMENTO et al., 2011c; OLIVEIRA et al., 2013; PIRES et al., 2014).

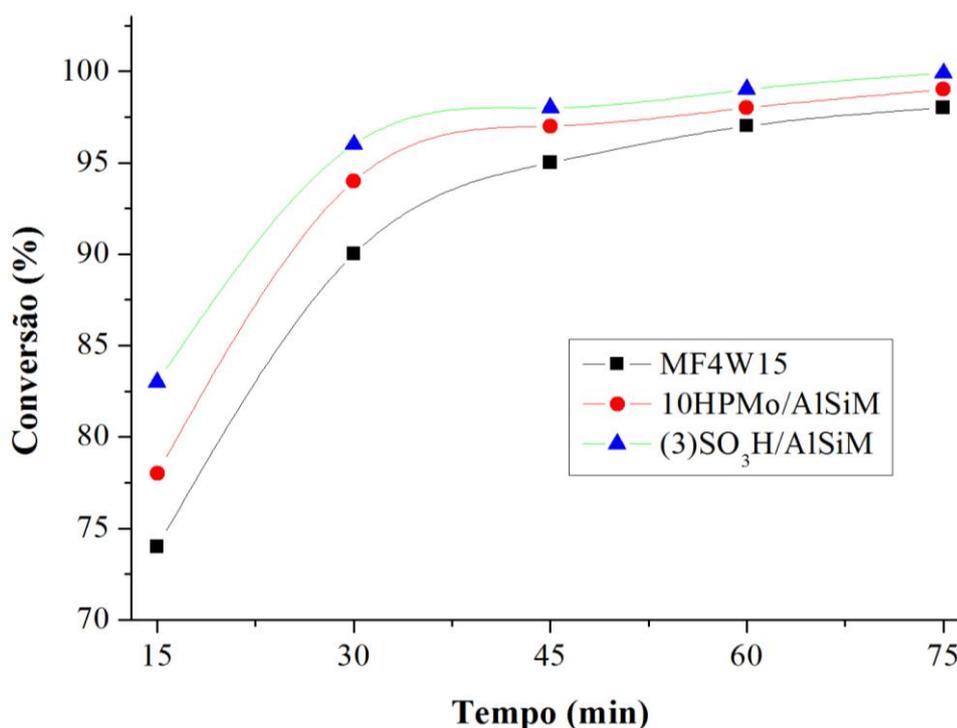


Figura 34: Efeito do tempo na reação de esterificação. Condições da reação: proporção molar 1: 5 (EugOH: AA), 100 °C e 2 % de catalisador.

A mesma tendência foi seguida por ambos os catalisadores. As taxas de conversões do eugenol mais baixas foram 72 %, 79 % e 83 % após 15 minutos de reação, mas aumentaram à medida que o tempo da reação se prolongava. Observa-se que a taxa de reação foi mais rápida nos intervalos de 15 a 30 min e as conversões máximas (96 e 98 %) do eugenol foram obtidas em 45min para 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM nesse ordem, enquanto MF4W15 alcançou 96 % de conversão em 1 h de reação.

Sob as condições experimentais aplicadas neste estudo, percebe-se que a partir de 45 min de reação, nenhum aumento adicional nas taxas conversões foram observadas sobre (3)SO₃H/AlSiM e 10HPMo/AlSiM respectivamente. Enquanto sobre o MF4W15 a taxa de conversão progride suavemente conforme o tempo de reação aumentou de 60 min para 75

min. Os resultados mostram que as conversões máximas de acetato de eugenila obtidas neste estudo (> 95 %) foram maiores do que os valores encontrados na literatura (Tabela 14).

Tabela 14. Resultados dos derivados de ésteres de eugenol e condições sintéticas

Catalisador	Solvente	T (°C)	R: M	T (h)	Conv. (%)	Referências
Lipozyme TL	Anidrido acético	70	1:5	2	92,86	(SILVA et al., 2015)
Lipozyme TL	Anidrido acético	55	1:5	3	93	(MACHADO et al., 2017)
Novozym 435	Anidrido acético	60	1:5	2	99,9	(VANIN et al., 2014)
Novozym 435	Anidrido acético	50	1:5	2	95,6	(CANSIAN et al., 2017)
Amberlyst A-21	Anidrido acético	95	1:3	2	95	(LERIN et al., 2015)
Lipase (<i>S. aureus</i>)	Clorofórmio	41	1,22	6	75	(HORCHANI et al., 2010)
RML/CS/MWCNTs	Clorofórmio	60	1:4	6	56	(MANAN et al., 2016)
Lipase (RML)	Clorofórmio	50	1:3	5	66	(MANAN et al., 2018)
UDCaT-5/Zr	Tolueno	110	1:5	4	90	(YADAV; YADAV, 2012)
Lewatit® GF 101	Anidrido acético	70	1:1	3/4	100	(TISCHER et al., 2019)
MF4W15	Anidrido acético	100	1:5	1	95,5	Presente trabalho
10HPMo/AlSiM	Anidrido acético	100	1:5	1	98,8	Presente trabalho
(3)SO₃H/AlSiM	Anidrido acético	100	1:5	1	99,9	Presente trabalho

Observa-se a partir da Tabela 14 que conversões a partir de 90 % foram obtidas utilizando diferentes biocatalisadores, embora com vantagens favoráveis, como condições de reação mais suaves, baixa necessidade de energia, alta produtividade e pureza e a reutilização do biocatalisador (SILVA et al., 2015) mas com tempo de reação bem maiores (> 1 h). Mesmo que os biocatalisadores sejam convenientes, eficazes e específicos para a síntese de ésteres aromáticos sem solventes, mas em muitos casos ainda apresentam grandes custos em todo o processo (SRINIVASAN K; MANAYIL J; ANTONYRAJ C, 2016). Em outros estudos com biocatalisadores, além de baixas conversões (56 a 75 %) obtidas em comparação ao desse estudo e é importante observar a utilização de clorofórmio como solvente orgânico, o

que pode acrescentar custos no processo (HORCHANI et al., 2010; MANAN et al., 2016, 2018).

Yadav e Yadav (2012), durante a esterificação do benzoato de eugenila catalisada por UDCaT-5, um sólido a base de dióxido de zircônio, também obtiveram conversão máxima de 90 % a 110 °C durante 4 horas de reação utilizando tolueno com solvente. Em trabalho posterior, Lerin et al. (2015) obtiveram conversão de 95 % de acetato de eugenila sobre *Amberlyst A-21* em duas 2 h de reação a 95 °C. Percebe-se que apesar das conversões obtidas nesses trabalhos serem altas, mas os tempos de reações foram bem superior em comparação aos tempos reacionais desse trabalho.

Estes resultados enfatizam a relevância do nosso estudo, uma vez que maiores conversões foram obtidas no sistema sem solventes orgânico. Portanto, os catalisadores desenvolvidos nesse trabalho, parecem ser uma alternativa promissora, por serem obtidos de matéria prima de baixo custo, fáceis de manusear, excelentes agentes acetilante e favorável ao meio ambiente para uma produção sustentável de acetato de eugenol.

5.16 ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE ACETATO DE EUGENILA SOBRE OS CATALISADORES

A cinética da produção de acetato de eugenila foi investigada nas temperaturas de 70, 80, 90 e 100 °C nos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos de reação sobre o catalisador MF4W1 e nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C nos tempos de 10, 20, 30 e 40 minutos sobre os catalisadores 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM, nessa ordem. A fim de avaliar o efeito da temperatura e do tempo sobre as conversões de acetato de eugenila, a obtenção das curvas de conversão em função do tempo, variando a temperatura pode ser acompanhadas conforme apresentado na Figura 35.

A partir da Figura 35, é possível observar que taxa da reação aumenta com o tempo, onde se verifica a ocorrência de um ponto máximo (90, 96 e 98 %) em 40 min de reação sobre os três catalisadores. Como relatado por Santos et al. (2016) altas temperaturas podem melhorar a difusão dos substratos ou sua solubilidade ao longo do tempo de reação. Assim como a taxa máxima de reação aumentaram de 50 para 100 °C, sugerindo um efeito positivo da temperatura na taxa de esterificação.

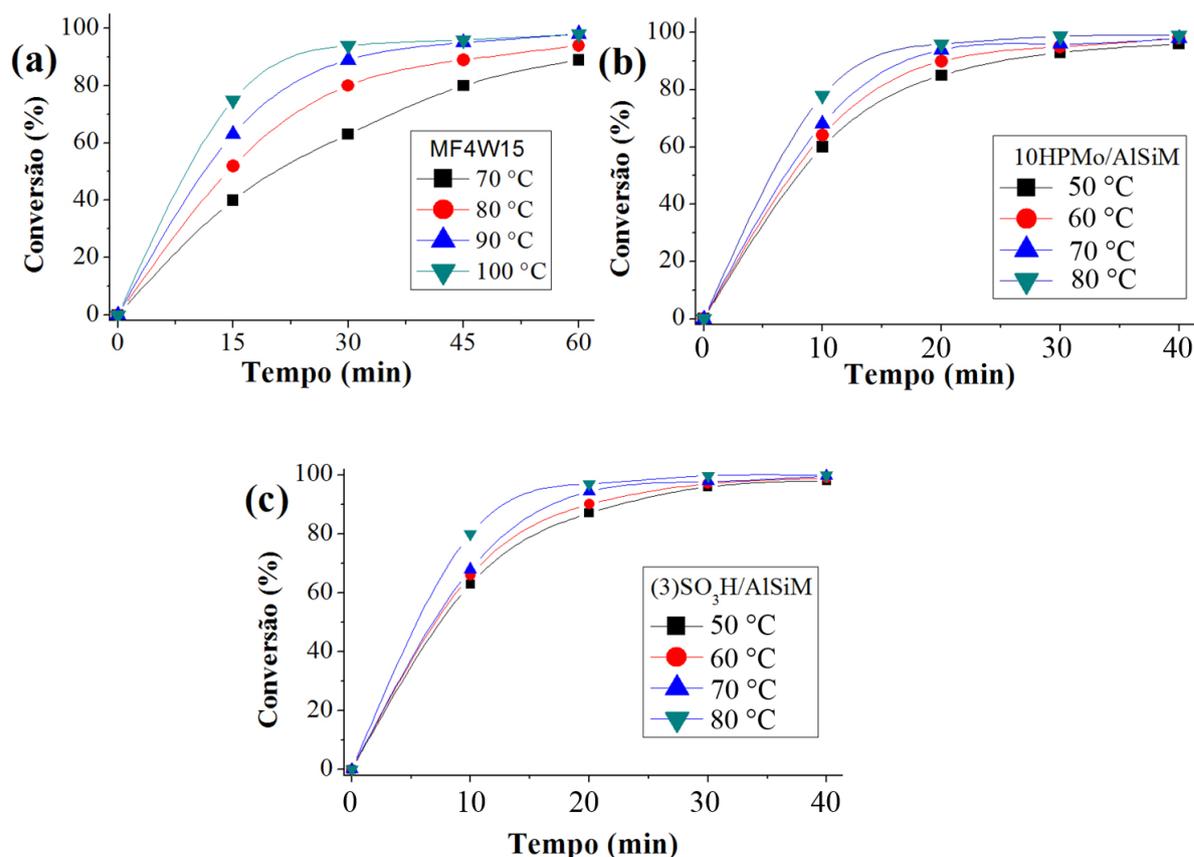


Figura 35: Estudo cinético da conversão do eugenol sobre os catalisadores.

Conforme a Figura 35 mostra, altas conversões foram obtidas já nos primeiros 30 minutos de reação em maiores temperaturas (70, 80, 90 e 100 °C) sobre MF4W15, correspondendo a 60, 80, 90 e 95 %, respectivamente. Em quanto sobre os 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM nos primeiros 20 min as conversões eram superiores a 85 %. Após este período, a conversão da reação aumenta com o tempo e atinge o máximo (~100 %) depois de 50 min de reação, para as mesmas temperaturas. Yadav e Yadav (2012) estudaram a esterificação benzoato de eugenila sobre UDCaT-5, obtiveram o equilíbrio da reação em 4 horas nas quatro temperaturas estudadas (80, 90, 100 e 110 °C) de aproximadamente de 60 a 90 % de conversão. Recentemente, Tischer *et al.* (2019) obtiveram conversão completa de acetato de eugenila sobre uma resina comercial Lewatit® GF 101 em 45 minutos de reação a 70 °C.

Neste trabalho, os substratos são eugenol e anidrido acético, e os produtos são acetato de eugenila e ácido acético. Na literatura é encontrado trabalho que estabelece a ocorrência de uma cinética de pseudoprimeira ordem para a reação de esterificação do

eugenol (YADAV; YADAV, 2012), que pode ser justificado pelo uso de um dos reagentes em excesso (anidrido acético), sendo que uma boa aproximação é considerar sua concentração constante em relação ao eugenol. Levando-se em consideração as condições empregadas no processo reacional, o eugenol é o reagente limitante, pois em todos os casos o anidro acético foi utilizado em excesso não sofrendo variações de concentração significativas durante o processo.

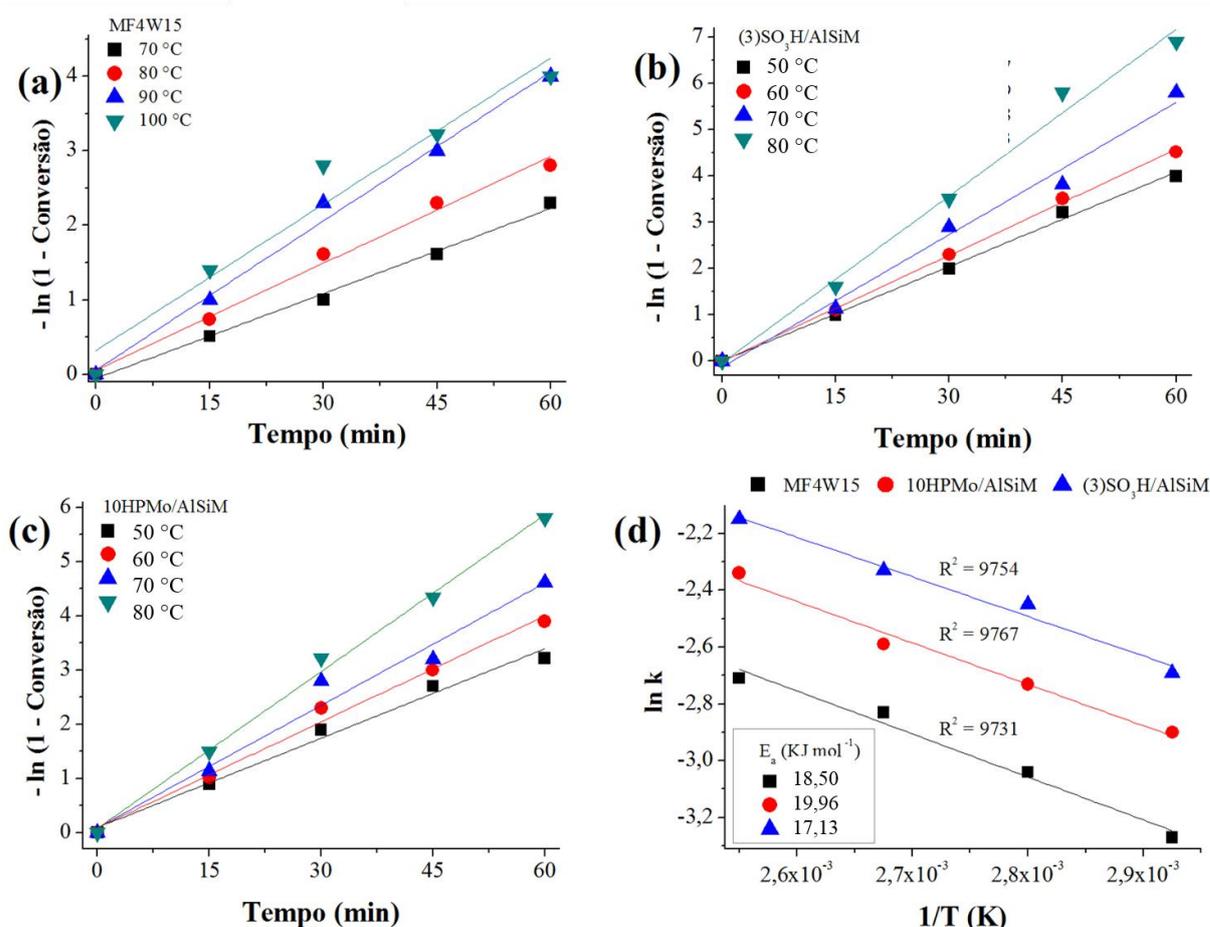


Figura 36: Gráficos cinéticos de $-\ln(1 - \text{Convers\~{a}o})$ versus tempo em diferentes temperaturas para cálculos das constantes de velocidade e análise da ordem da reação (a, b e c); Gráfico de Arrhenius para cálculo das energias de ativações para reação de esterificação do eugenol nas diferentes temperaturas sobre os catalisadores (d).

De acordo com os dados cinéticos obtidos e analisados experimentalmente sobre cada catalisador (Figura 35). Um gráfico de $-\ln(1 - \text{Convers\~{a}o})$ versus tempo foi plotado em diferentes temperaturas para cada catalisador (Figura 36a, b, c). Assim, através dos procedimentos gráficos, concluiu-se que os dados cinéticos analisados, enquadram-se bem numa cinética de primeira ordem em relação ao eugenol, pois geraram retas com coeficientes

de regressão lineares ($R^2 > 0,98$) bem próximos à unidade para as reações realizadas a 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C, respectivamente (Tabela 15). Logo, considera-se que a esterificação do eugenol com anidrido acético obedeceu a uma cinética de primeira ordem, como descrito na literatura (YADAV; YADAV, 2012).

A linearização de $-\ln(1 - \text{conversão})$ pelo tempo foram usadas para calcular as constantes (k) da taxa de pseudoprimeira ordem para cada temperatura estudada, que constam na Tabela 15. Essas constantes foram usadas para determinar o gráfico de Arrhenius como mostrado na Figura 36d. Para obter a E_a , foi realizada a linearização de $\ln k$ versus $1/T$, apresentadas na Figura 36d. A partir do coeficiente angular da reta corresponde a inclinação de $-E_a/R$ (sendo $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), a partir da equação de Arrhenius, foi calculada a energia de ativação aparente (E_a) da esterificação do eugenol sobre cada catalisador. Boas correlações ($R^2 \geq 0,970$) foram obtidas para ambos os catalisadores (Figura 36d). Para a reação em questão as energias de ativação encontradas foram de $18,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MF4W15), $19,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ (10HPMo/AlSiM) e $17,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ((3)SO₃H/AlSiM) respectivamente.

Tabela 15. Valores de k e R^2 obtidos a partir da Figura 36a, b e c.

Catalisador	Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)	R ²
MF4W15	70	0,0380	0,9927
	80	0,0477	0,9890
	90	0,0535	0,9877
	100	0,0667	0,9875
10HPMo/AlSiM	50	0,0872	0,9914
	60	0,1140	0,9897
	70	0,1492	0,9922
	80	0,1770	0,9890
(3)SO ₃ H/AlSiM	50	0,0692	0,9858
	60	0,0863	0,9939
	70	0,0984	0,9974
	80	0,1222	0,9887

As energias de ativação obtidas neste estudo foram menores que as encontradas em trabalhos anteriores. Yadav e Yadav (2012) avaliaram a conversão do eugenol por

esterificação com ácido benzóico e tolueno como solvente sobre UDCaT-5 (110 °C por 4 h de reação) e a E_a para a reação foi de 39,13 kJ mol⁻¹. Adam e Kueh (2014) ao estudarem a cinética da alquilação do fenol com álcool terc-butílico usando MCM-3-NHPhSO₃H como catalisador (100 a 120 °C por 5 h), obtiveram a energia de ativação da reação bastante elevada de 69,40 kJ mol⁻¹. Santos et al. (2016) também estudaram a cinética da esterificação do anidrido acético com eugenol catalisado por enzima comercial (Novozym 435), obtiveram a energia de ativação da reação de 21,40 kJ mol⁻¹. Além disso, comparando com outros catalisadores sólidos, peneira molecular 4 Å (10,03 kJ mol⁻¹) e Amberlite XAD-16 (7,23 kJ mol⁻¹) relatados por Laroque et al. (2015) durante a esterificação do eugenol com anidrido acético, o presente catalisador exibe maior energia de ativação, mas olhando para a condição de reação, os presentes catalisadores operaram com menos tempo de reação, em comparação com os trabalhos relatados.

Portanto, as energias de ativação obtidas no presente trabalho encontram-se na mesma ordem de grandeza das relatadas em trabalhos anteriores. Confirmando assim, que os catalisadores sintetizados, mostraram-se bastante eficientes para conversão de acetato de eugenila. Apesar das vantagens, o uso de sólidos ácidos, responsáveis por acelerar a reação de acetilação, no caso deste trabalho, é ainda relativamente acessível, devido ao baixo custo da matéria prima para sintetizar os catalisadores.

5.17 CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DO EUGENOL

A caracterização do produto e o material de partida foram verificadas através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). A Figura 37 mostra o cromatograma obtido para o eugenol (pico próximo de 25 min) e acetato de eugenila (pico próximo de 32 min).

Pode-se observar que não existem outros produtos em quantidade significativa no material, além do material de partida e o produto acetato de eugenila. Através destes cromatogramas (Figura 37) pode-se observar que ao final do processo obteve-se um éster puro, uma vez que na amostra analisada após a acetilação prevalece o pico referente ao acetato de eugenila (SILVA, 2014).

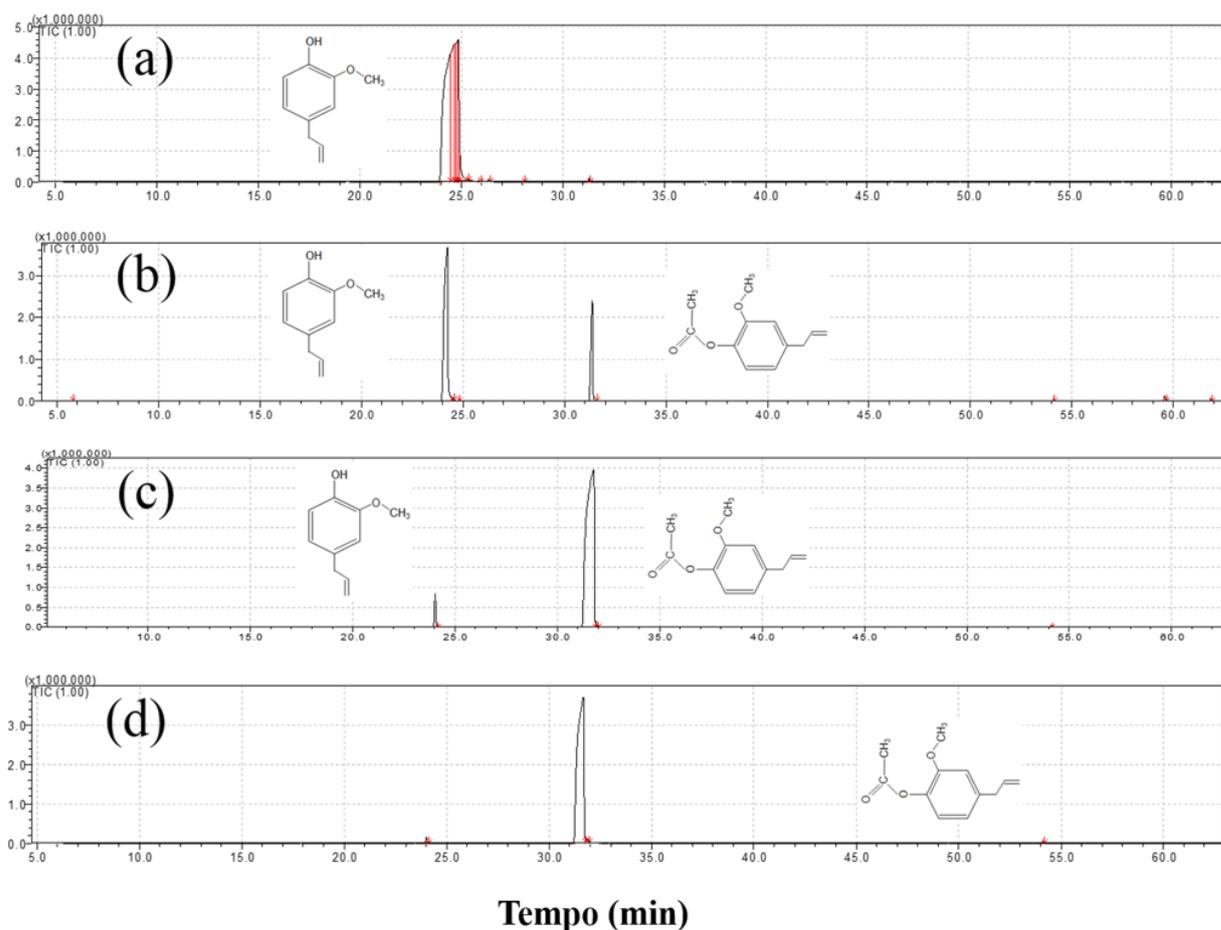


Figura 37: Cromatogramas (a) eugenol, (b) acetato de eugenila pós reação do branco, (c e d) pós reação com catalisadores.

Os espectros de massas (Figura 38) do acetato de eugenila apresentam picos coerentes com seu íon molecular em m/z 206 e pico base em m/z 164 ($M - 42$) $[M]^+$ ou 165 $[M+1]^+$, correspondente à fórmula $C_{10}H_{12}O_2$ (AFFONSO et al., 2014; KRASNIAK, 2015; RIBEIRO, 2009). Os espectros mostraram ainda picos em m/z 91 referente à formação do íon tropílio $[C_7H_7]^+$ e m/z 77 corresponde ao íon fenila $[C_6H_5]^+$ todos íons de fragmentos característicos de anéis aromáticos (CHAIBAKHSH et al., 2012; SANTIN et al., 2011).

A fragmentação mais importante de ésteres corresponde a perda do radical alcóxi para formar um íon acílio em m/z 149 $[M-15]$ é característico da perda de radical metila e m/z 65 é correspondente ao íon $[C_5H_5]^+$ devido a saída do grupo CO; já o fragmento com pico em m/z 133 $[M-31]$ é referente à perda do radical metoxila, OCH_3 (KRASNIAK, 2015; RIBEIRO, 2009).

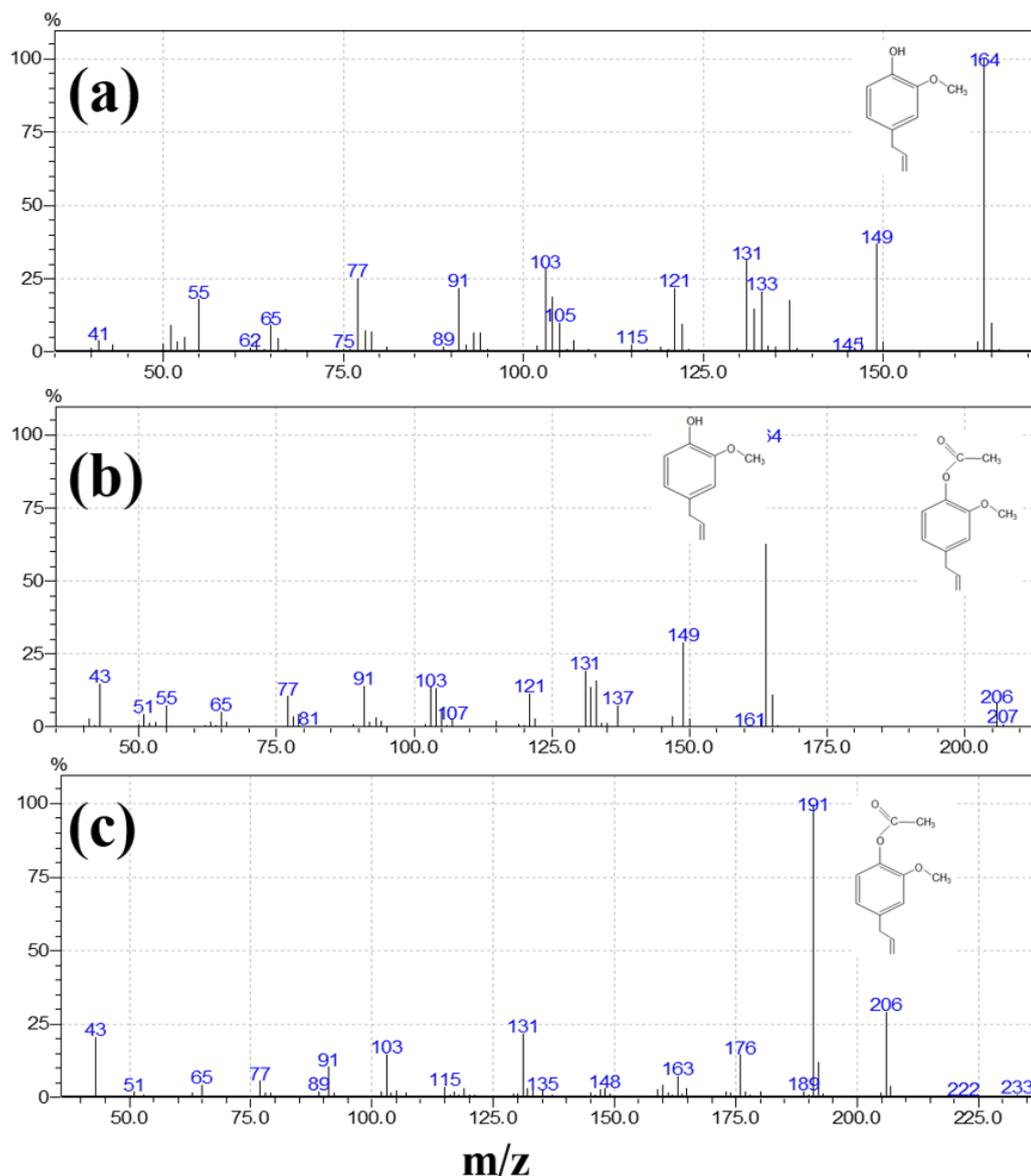


Figura 38: Espectros de massas proposta de identificação pela espectroteca NIST-11 e FFNSC-2; (a) eugenol, (b e c) produtos da reação de acetilação (acetato de eugenila).

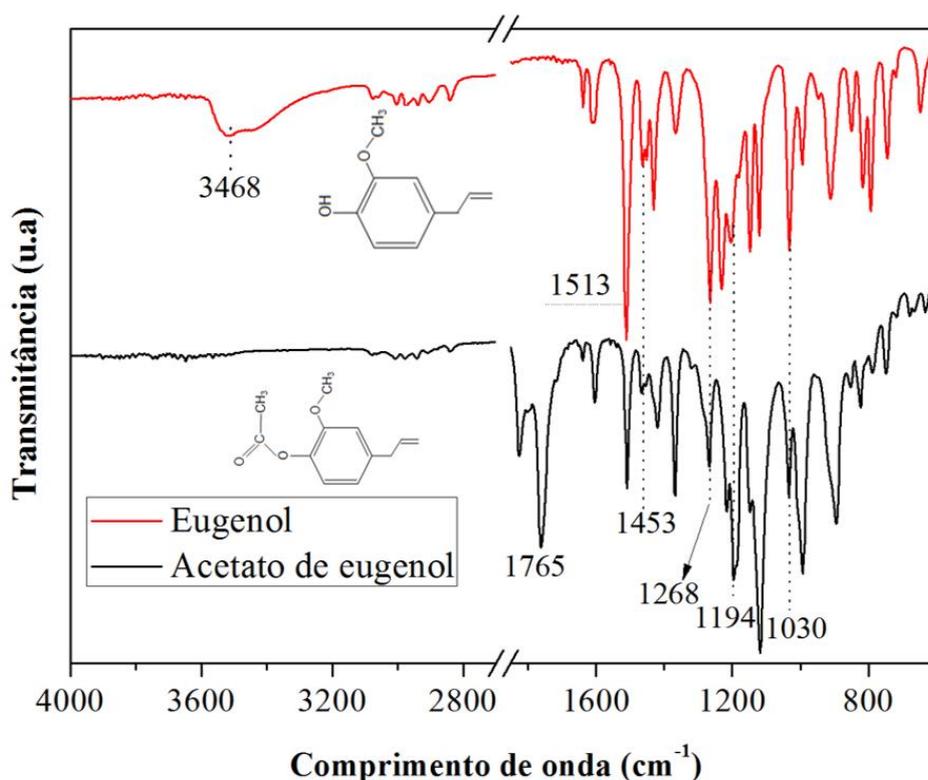
Com relação à análise GC/MS, comparando os dados obtidos para amostras de eugenol e acetato de eugenila, observou-se que os valores de tempo de retenção (RT) foram de 24,9 min para o eugenol e de 31,6 min para o acetato de eugenila, respectivamente. Enquanto, os índices de retenção (IR) para o eugenol (IR = 1376) e para o acetato de eugenila IR = 1535, respectivamente, foram próximos aos relatados na literatura (RODRIGUES et al., 2009; SANTIN et al., 2011) (Tabela 16). O conjunto desses resultados e a avaliação dos perfis de cromatografia são mostrados na Tabela 16, que comprovam que o eugenol e acetato de eugenila são os componentes presentes após as reações.

Tabela 16. Caracterização química do eugenol e acetato de eugenila por GC/MS

Compostos	TR	IR	IR ^a	Perfis de fragmentação (<i>m/z</i>)
Eugenol	24,9	1376	1350	41, 55, 65, 77, 91, 103, 121, 131, 149, 164
Acetato de eugenila	31,6	1535	1513	43, 55, 65, 77, 91, 103, 121, 131, 149, 164, 206

Tempo de retenção *TR* (minutos), índice de retenção *IR* calculado, massa *m/z* para taxa de carga
^aIR encontrado na literatura (RODRIGUES et al., 2009; SANTIN et al., 2011)

O eugenol (material de partida) e o acetato de eugenol (produto) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) (Figura 39). Todas as bandas presentes nos dois espectros são bem similares.

**Figura 39:** Espectros de IV para do eugenol e acetato de eugenol.

No espectro do eugenol (Figura 39), está presente a banda em 3468 cm^{-1} , de alta absorção, referente ao estiramento da ligação do grupo hidroxila ($-\text{OH}$), além da banda em 1268 cm^{-1} , de média absorção, referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{OH}$ do carbono ligado a hidroxila. Essa última está presente também no espectro do produto, porém a banda referente ao estiramento da ligação da hidroxila aparece em absorção bem menor (AFFONSO et al., 2014; KRASNIAK, 2015). Provavelmente essa banda só está presente no espectro do produto devido a presença de umidade na amostra, o que indica que não há presença do grupo

hidroxila no eugenol. Outras bandas são observadas em 1513 e 1030 cm^{-1} referentes ao anel aromático (C=C) e éter aromático (C–O–C) ou (C–OH do eugenol), respectivamente (AFFONSO et al., 2014; KRASNIAK, 2015).

A molécula de acetato de eugenila, com a presença da função éster ligada ao anel aromático, possui uma banda intensa de absorção característica do grupo carbonila (C=O) do éster em 1765 cm^{-1} , enquanto o eugenol não possui tal banda (AFFONSO et al., 2014; MACHADO et al., 2017). Além disso, outras duas bandas de estiramento axial de éster estão presentes em 1194 cm^{-1} (alta intensidade) e 1268 cm^{-1} (média intensidade). Outra banda importante é em 1453 cm^{-1} , de baixa absorção, referente à presença de um grupo metila (–CH₃) (AFFONSO et al., 2014). A presença da metila (1453 cm^{-1}) indica a formação de um grupo acetila (KRASNIAK, 2015). Com essas informações, foi possível concluir que o grupo hidroxila não está presente no produto, e que houve formação de um grupo carbonila, indicando a formação de um produto acilado (AFFONSO et al., 2014; MACHADO et al., 2017).

5.18 A RECICLABILIDADE DOS CATALISADORES

Estudos adicionais de reuso dos catalisadores heterogêneos são essenciais, visando a diminuição dos custos e viabilização econômica do processo. O uso de catalisadores heterogêneos tem como vantagens o fato de ser um processo limpo de obtenção do produto, sem tratamentos complexos de purificação, além disso podem ser recuperados e reutilizados sem perdas apreciáveis de atividade catalítica, o que é importante do ponto de vista econômico e ambiental (AKINFALABI et al., 2017).

A reciclabilidade dos catalisadores AlSiM modificados com HPMo e MTPS foram investigados para determinar o desempenho catalítico produzido em condições de reação otimizada neste trabalho. Para investigar a capacidade de reutilização dos catalisadores (10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM), a esterificação foi realizada com 5 ciclos consecutivos nas mesmas condições ótimas para cada catalisador.

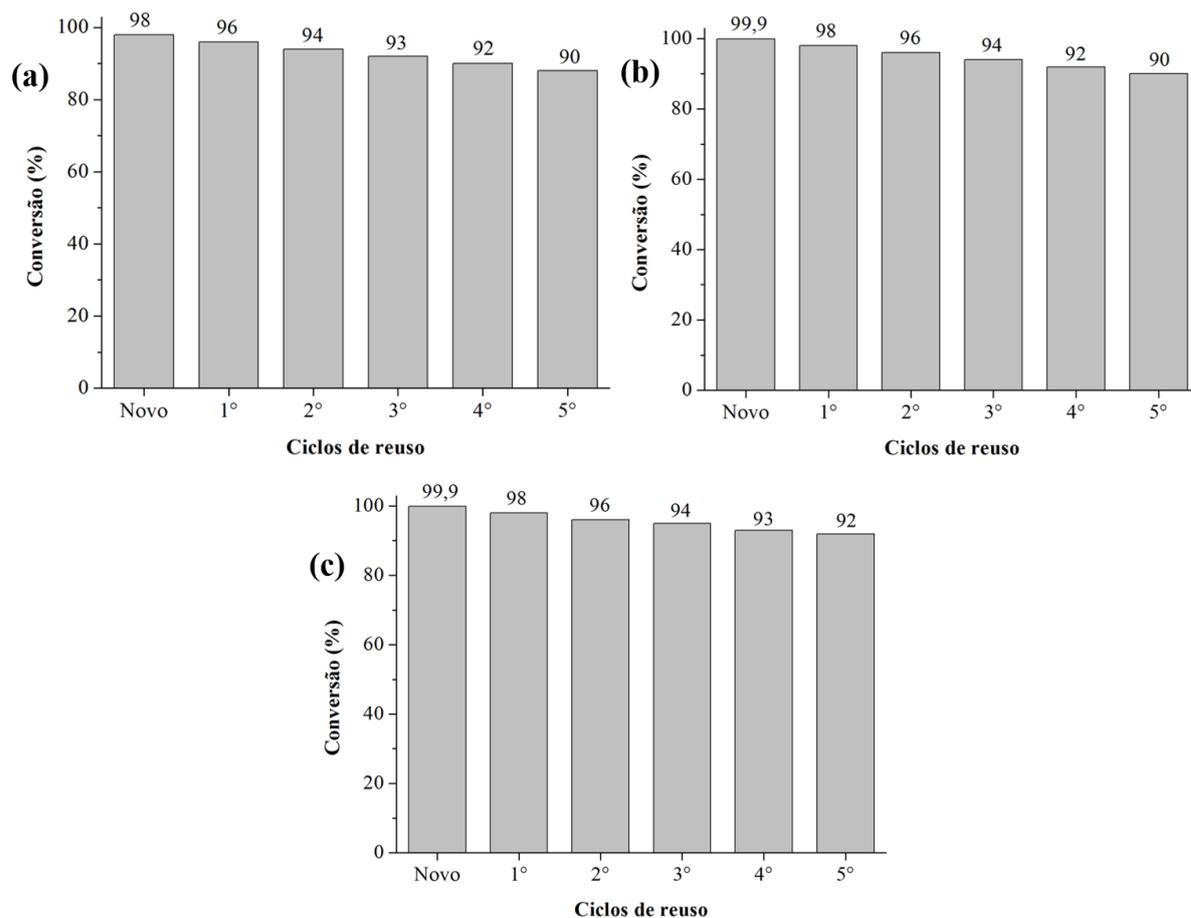


Figura 40: Resultados dos experimentos de reciclagem (EugOH: AA = 1:5; 3 % de catalisador; 100 °C por 1 h) dos catalisadores (a) MF4W11; (EugOH: AA = 1:5; 2 % de catalisador; 80 °C por 40 min) (b) 10HPMo/AlSiM, (c) (3)SO₃H/AlSiM.

Os estudos de reutilização, dos catalisadores MF4W14, 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM são mostrados na Figura 40. Os ensaios de reutilização dos catalisadores foram realizados para verificar a reprodutibilidade na reação de esterificação e se a atividade catalítica é mantida durante cinco ciclos de reciclagem. Nos testes de reutilização dos catalisadores ambos parecem manter atividade constantes acima de 90 % de conversão até o 5º ciclo de estudo. O MF4W14 foi o que apresentou uma redução maior de atividade comparado aos outros dois catalisadores. Essa tendência pode estar relacionada com ao bloqueio do sítio ativo por intermediário ou produtos adsorvidos (Figura 42). Uma das grandes vantagens do uso da argila como catalisador é a possibilidade de reutilização já que é uma matéria prima de grande disponibilidade e de baixo custo.

Para os catalisadores 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM a perda de atividade foi gradativa, possivelmente devido a lixiviação de componentes ativos (HPMo e SO₃H) durante as etapas de lavagem e secagem dos catalisadores (uma vez que não foi adicionado mais

HPMo e SO₃H), além de danos mecânico devido à agitação durante a reação podem levar à lixiviação de MoO₃ e conseqüentemente leva a desativação do catalisador ao longo de subsequentes reusos (KHAYOON; HAMEED, 2013; SOLTANI et al., 2016).

Portanto, de acordo com os resultados observados na Figura 40, tudo indica que 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM podem ser reutilizados pelo menos quatro vezes sem grandes perdas de atividade catalítica na esterificação do eugenol.

5.19 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES RECICLADOS

As atividades catalíticas iniciais observadas para todos os catalisadores diminuíram continuamente com o tempo reciclagem, provavelmente devido à lixiviação dos sítios ácidos (espécies ativas), pela deposição de resíduos orgânicos na superfície do catalisador que pode resultar no bloqueio dos sítios ativos e na modificação estrutural mesoporosa do suporte catalítico. Para verificar a integridade do catalisador após sucessivas reações de esterificação anídrica do eugenol, após os ciclos de reuso os mesmos foram caracterizados pelas técnicas DRX e IV (Figura 41e 42). Essas caracterizações serviram para esclarecer as possíveis causas de desativação dos catalisadores durante os ciclos de reação, tanto os catalisadores novos quanto os reutilizados foram estudados pelas duas técnicas mencionadas.

A Figura 41a, mostra os difratogramas de raios X para o catalisador MF4W14, antes e após o quinto ciclo de uso. Verifica-se apenas que a cristalinidade do mineral anatásio foi melhorada com melhor intensidade do pico próximo de $2\theta = 25^\circ$ (NASCIMENTO et al., 2011b; OLIVEIRA et al., 2013). Essa reflexão bem definida do anatásio pode ser devido as reações serem conduzidas em condições agressivas de agitação mecânica e temperatura. Resultados observados pelos DRX são parecidos ao relatados na literatura quando se reutilizou catalisadores a base de montmorilonita e haloisita durante a esterificação metanólica do ácido laurico (ZATTA et al., 2012; ZATTA; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2011; ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013).

Determinar a estabilidade estrutural dos catalisadores mesoporosos sob condições de reações de esterificação, os padrões de DRX das amostras usadas após o quinto ciclo foram comparados com os de catalisadores novos e são mostrados na Figura 41. Observa-se claramente que há uma diminuição na intensidade dos picos de difração na região de $2\theta = 1$ a 8° , os quais foram indexados as reflexões (100), (110), e (200), nessa ordem, para os catalisadores testados (MÉNDEZ et al., 2013). Este efeito pode ser devido a adsorção de

moléculas na superfície e dentro dos canais o que conseqüentemente indica uma distorção estrutural do suporte (discutida na Figura 41b).

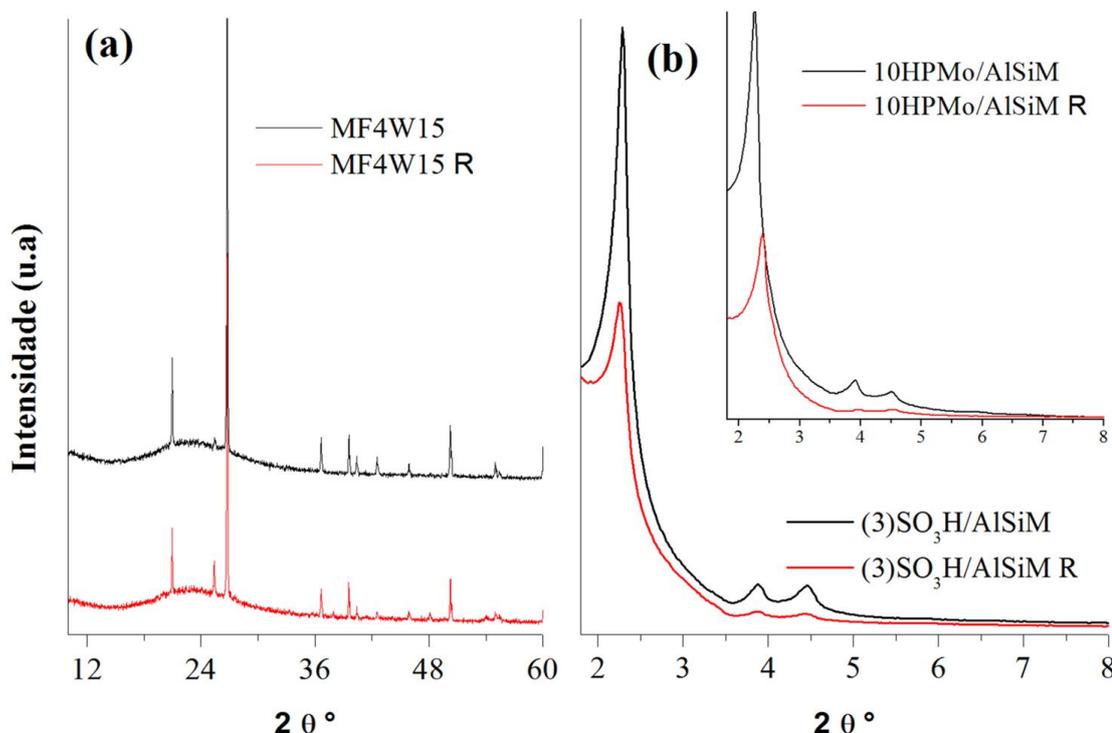


Figura 41: Comparação dos padrões de DRX dos catalisadores novos e após segundo reuso; (a) MF4W15, MF4W15 R; (b) (3)SO₃H/AlSiM, (3)SO₃H/AlSiM R e figura inserida 10HPMo/AlSiM, 10HPMo/AlSiM R. Na esterificação do eugenol com anidrido acético (RM = 1: 5, 2 % de catalisador).

Os difratogramas de DRX mostraram que os catalisadores usados têm boa estabilidade estrutural durante o processo de esterificação, pois suas simetrias hexagonais ainda estão preservadas (Figura 41b e inserida) (ADAM; KUEH, 2014). Esse resultado é promissor, dada a conhecida fragilidade desses tipos de sistemas mesoporosos no que diz respeito à estabilidade em condições da reação (MÉNDEZ et al., 2013).

A Figura 42, mostra os espectros de IV dos catalisadores antes e após o ciclo de reuso. É interessante mencionar que, mesmo após o 10HPMo/AlSiM ter sido usado nas reações catalíticas, seu espectro de IV ainda apresenta bandas com vibrações características do HPMo (Figura 42a). As principais bandas de absorção para HPMo, foram observados na faixa em 967 cm⁻¹ para Mo–O, ambas as bandas de 867 e 793 cm⁻¹ para Mo–O–Mo com exceção da banda em 1062 cm⁻¹ para P–O que não foi observado com clareza nas amostras (10HPMo/AlSiM) após os testes catalíticos. Todos os espectros sugerem que o suporte

imobilizado retém sua estrutura de Keggin (HPMo) mesmo depois de ser submetido nas condições reacionais catalíticas.

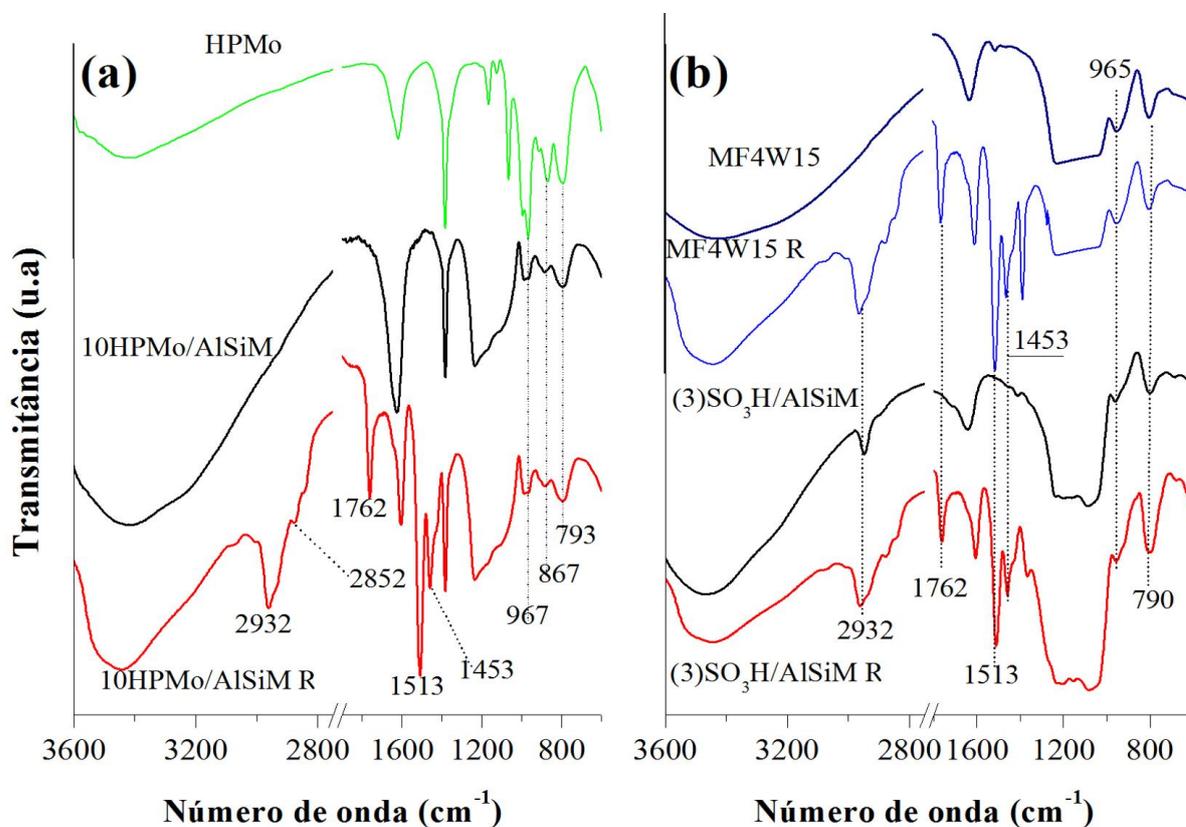


Figura 42: Comparação dos espectros de IV dos catalisadores novos e após segundo reuso (a) HPMo, 10HPMo/AlSiM, 10HPMo/AlSiM R; (b) MF4W15, MF4W15 R, (3)SO₃H/AlSiM, (3)SO₃H/AlSiM R. Na esterificação do eugenol com anidrido acético (MR = 1: 5, 2 % de catalisador).

Todos os espectros de IV dos catalisadores usados (Figura 42a e b), apresentaram algumas novas bandas proeminentes de adsorção próxima de 2932 e 2852 cm^{-1} pode ser atribuídas ao estiramento simétrico de metila ($-\text{CH}_3$), demonstrando a presença à absorção característica de éster (ALBA-RUBIO et al., 2010; GONG et al., 2014). Além disso, observa-se uma banda intensa em torno de 1762 cm^{-1} é atribuída a ligação de estiramento de espécie contendo carbonila (CO) de éster (AFFONSO et al., 2014; MACHADO et al., 2017), bandas próximas de 1513 cm^{-1} são referente presença de anel aromático (AFFONSO et al., 2014) e 1453 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação assimétrica de $-\text{CH}_3$, o que demonstra a ligação de produto da esterificação a superfície do catalisador reutilizado (YU et al., 2016). Estas bandas são atribuídas a adsorção características de moléculas de ésteres na superfície do catalisador pode causar a redução na atividade catalítica quando este for reutilizado (CONCEIÇÃO et al., 2017; GONG et al., 2014).

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi proposto explorar o potencial de um rejeito rico em silício, alumínio e ferro, o caulim *flint*, que é abundante, possui baixo custo, é não-tóxico e favorável ao meio ambiente. O tratamento ácido do metacaulim *flint* natural amazônico gerou um catalisador com excelente performance catalítica para a esterificação do eugenol. Como também é um excelente material de partida, fonte de sílica, para síntese de um aluminossilicato mesoporoso como suporte catalítico com capacidade de suportar catalisadores orgânico e inorgânico.

O aluminossilicato mesoporoso por apresentar grande área superficial ($1071 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi adequado para a mobilização do HPMo de Keggin com carga de 10 % em massa de HPMo e 3 mmol MTPS imobilizados com boa densidade de sítios ácidos em comparação com o suporte inicial baseado em aluminossilicato. Por um lado, os catalisadores híbridos abordam parcialmente um comportamento catalítico homogêneo na reação de esterificação devido à lixiviação de espécies ativas na fase líquida. Por outro lado, na esterificação do DDOP, os 10HPM/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM exibem uma clara resistência à lixiviação, ao contrário dos outros com cargas maiores de HPMo e MTPS, que lixiviavam em testes subsequentes.

Os catalisadores 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM com áreas superficiais específicas de 906 e 998 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ nessa ordem, apresentaram maior atividade catalítica inicial (> 98 % em 40 min de reação a 80 °C) e estabilidade para a esterificação do eugenol, enquanto que o MF4W15 ($186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) alcançou a mesma conversão (98 %) após 1 h de reação a 100 °C. Estes resultados parecem estar relacionados à acidez superficial dos materiais catalíticos e à estabilidade da estrutura porosa após a reação de acetilação. E principalmente a acessibilidade das moléculas dos substratos aos sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores.

Os catalisadores mantiveram rendimentos acima de 90 % até o quinto ciclo de reuso, além disso, nas reações com eugenol e anidrido acético, os catalisadores demonstram ser reutilizados mais vezes sem perdas significativas de atividades. A pequena diminuição das atividades catalíticas nos ciclos subsequentes provavelmente foi devido a adsorção de moléculas orgânicas nos sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores. Como foi comprovado pelos espectros de IV dos catalisadores (MF4W15, 10HPMo/AlSiM e (3)SO₃H/AlSiM) após o reuso. Para o (3)SO₃H/AlSiM os padrões de XRD obtido também confirmou a preservação da estrutura mesoporosa antes e após a reação.

Os resultados de caracterização de DRX e FTIR obtidos para o catalisador 10HPMo/AlSiM confirmaram a preservação do HPMo antes e após a reação. Portanto, os ânions HPMo Keggin foram as espécies ativas sobre a superfície do catalisador. O desempenho catalítico do 10HPMo/AlSiM deve ser atribuído à forte acidez Brønsted (252 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de piridina) do material, elevada área superficial (906 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), volume de poros (0.77 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e ao seu grande tamanho de poro (3.7 nm) que facilitou a difusão do substrato e do produto.

Características notáveis deste método são simplicidade de operação, tempo de reação curto, processos de reação mais limpos, baixo custo, alta estabilidade e capacidade de reutilização dos catalisadores, e altas taxas de conversão do eugenol. Portanto, obteve-se um processo ambientalmente favorável e heterogêneo para a síntese de uma molécula renovável com potencial atividade larvicida.

Os resultados mostraram que um estudo profundo merece ser feito para avaliar o uso de catalisadores à base de argilominerais em um processo industrial em reações que envolva proteções de grupos funcionais como na acetilação do eugenol abordado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ADAM, F.; APPATURI, J. N.; IQBAL, A. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 2–14, 2012.
- ADAM, F.; KUEH, C. W. Phenyl-amino sulfonic solid acid-MCM-41 complex: A highly active and selective catalyst for the synthesis of mono-alkylated products in the solvent free tert-butylation of phenol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 713–723, 2014.
- ADINOLFI, M. et al. An easy approach for the acetylation of saccharidic alcohols . Applicability for regioselective protections. **Tetrahedron Letters**, v. 44, p. 4661–4663, 2003.
- ADJDIR, M. et al. The synthesis of Al-MCM-41 from volclay - A low-cost Al and Si source. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 2, p. 185–189, 2009.
- ADJDIR, M.; ALI-DAHMANE, T.; WEIDLER, P. G. The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41. **Comptes rendus - Chimie**, v. 12, n. 6–7, p. 793–800, 2009.
- AFFONSO, R. S. et al. Quantification and Characterization of the Main Components of the Ethanolic Extract of Indian Cloves , *Syzygium aromaticum* [1] Mer. et Perry. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, n. 5, p. 1316–1331, 2014.
- AHMED, A. I. et al. Characterization of 12-molybdophosphoric acid supported on mesoporous silica MCM-41 and its catalytic performance in the synthesis of hydroquinone diacetate. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 217–225, 2013.
- AKINFALABI, S. I. et al. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. **Renewable Energy**, v. 111, p. 611–619, 2017.
- AL-ZAQRI, N. et al. Comparative catalytic evaluation of nickel and cobalt substituted phosphomolybdic acid catalyst supported on silica for hydrodesulfurization of thiophene. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 8, p. 965–973, 2017.
- ALABA, P. A. et al. Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. **RSC Advances**, v. 5, p. 101127–101147, 2015.
- ALBA-RUBIO, A. C. et al. Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3–4, p. 279–287, 2010.
- ALI-DAHMANE, T. et al. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 1, p. 1–6, 2014.
- AMOROZO, M. C. D. M. Uso e diversidade de plantas medicinais em Santo Antonio do

- Leverger, MT, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, v. 16, n. 2, p. 189–203, 2002.
- BARBOSA, J. D. F. et al. Structure – activity relationships of eugenol derivatives against *Aedes aegypti* (Diptera : Culicidae) larvae †. **Pest Manag Sci**, v. 68, n. June, p. 1478–1483, 2012.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BASKARAN, Y.; PERIYASAMY, V.; CARANI, A. Investigation of antioxidant , anti-inflammatory and DNA-protective properties of eugenol in thioacetamide-induced liver injury in rats. **Toxicology**, v. 268, n. 3, p. 204–212, 2010.
- BECK, J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 114, p. 10834–10843, 1992.
- BHAGIYALAKSHMI, M. et al. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 928–938, 2010.
- BHORODWAJ, S. K.; DUTTA, D. K. Heteropoly acid supported modified Montmorillonite clay: An effective catalyst for the esterification of acetic acid with sec-butanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 2, p. 221–226, 2010.
- BHORODWAJ, S. K.; DUTTA, D. K. Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 347–352, 2011.
- BLASER, H. U. Heterogeneous catalysis for fine chemicals production. **Catalysis Today**, v. 60, n. 3, p. 161–165, 2000.
- BOVERI, M. et al. Optimization of the preparation method of HSO₃-functionalized MCM-41 solid catalysts. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 868–873, 2005.
- BRAGA, R. M. et al. Kinetic study of template removal of MCM-41 derived from rice husk ash. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1013–1018, 2013a.
- BRAGA, R. M. et al. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. **Holos**, v. 5, p. 40–49, 2013b.
- BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1–2, p. 161–172, 2011.
- BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. An efficient green catalyst comprising 12-tungstophosphoric acid and MCM-41: Synthesis characterization and diesterification of

- succinic acid, a potential bio-platform molecule. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 5, n. 2, p. 161–171, 2012.
- CAMPELO, J. M. et al. Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, p. 85–96, 2000.
- CANSIAN, R. L. et al. Toxicity of clove essential oil and its ester eugenyl acetate against *Artemia salina*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 77, n. 1, p. 155–161, 2017.
- CARMO, A. C. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 461–468, 2009.
- CARNEIRO, B. S. et al. Mineralogical and geochemical characterization of the hard kaolin from the Capim region, Pará, northern Brazil. **Cerâmica**, v. 49, p. 237–244, 2003.
- CARVALHO, A. K. F. et al. Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification. **Fuel**, v. 202, p. 503–511, 2017.
- CH, R. et al. DABCO: an efficient promoter for the acetylation of carbohydrates and other substances under solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 44, p. 5841–5846, 2011.
- CHAIBAKHSH, N. et al. Optimization of enzymatic synthesis of eugenol ester using statistical approaches. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 226–231, 2012.
- CHIARADIA, V. et al. Synthesis of eugenol esters by lipase-catalyzed reaction in solvent-free system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 168, n. 4, p. 742–751, 2012.
- CHOUDARY, B. M. et al. Acylation of alcohols with carboxylic acids via the evolution of compatible acidic sites in montmorillonites. **Green Chemistry**, v. 67, n. April, p. 67–70, 2000.
- CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. **Renewable Energy**, v. 113, p. 119–128, 2017.
- COSTA, B. O. D. et al. Microporous and Mesoporous Materials Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 66–75, 2016.
- COSTA, V. V. Transformações de compostos terpênicos via reações catalíticas: valorização de matéria-prima de origem natural. **Universidade Federal de Minas Gerais**, p. 144, 2015.
- COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **222 Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.

11, n. 4, p. 222–233, 2001.

DEVASSY, B. M.; SHANBHAG, G. V.; HALLIGUDI, S. B. Phenol tert-butylation over zirconia-supported 12-molybdophosphoric acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, n. 1–2, p. 162–170, 2006.

DEVI, K. P. et al. Eugenol (an essential oil of clove) acts as an antibacterial agent against Salmonella typhi by disrupting the cellular membrane. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 130, n. 1, p. 107–115, 2010.

DÍAZ, U.; BRUNEL, D.; CORMA, A. Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials. **Chem Soc Rev**, v. 42, p. 4083–4097, 2013.

DU, C.; YANG, H. Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 216–222, 2012.

FENG, N. et al. Combined solid-state NMR and theoretical calculation studies of Brønsted acid properties in anhydrous 12-molybdophosphoric acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 36, p. 15464–15472, 2010.

FERRÉ, M. et al. Recyclable organocatalysts based on hybrid silicas. **Green Chem.**, v. 18, p. 881–922, 2016.

FOLETTI, E. L.; PAZ, D. S.; GÜNDEL, A. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 63–67, 2013.

FONTES, M. S. B. et al. effect of different silica sources on textural parameters of molecular sieve MCM-41. **Cerâmica**, v. 62, p. 85–90, 2016.

FRATTINI, L. et al. Support enhanced alpha-pinene isomerization over HPW / SBA-15. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 200, p. 10–18, 2017.

GANG, L.; XINZONG, L.; ELI, W. Solvent-free esterification catalyzed by surfactant-combined catalysts at room temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 348, 2007.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Thermal behavior of hydrated kaolinite. **Quimica Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.

GONG, S. WEN et al. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. **Applied Energy**, v. 134, p. 283–289, 2014.

GUO, F.; XIU, Z. L.; LIANG, Z. X. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. **Applied Energy**, v. 98, p. 47–52, 2012.

- HASAN, Z.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 265–271, 2015.
- HASAN, Z.; YOON, J. W.; JHUNG, S. H. Esterification and acetylation reactions over in situ synthesized mesoporous sulfonated silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 105–112, 2015.
- HERAVI, M. M. et al. Short Report of Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 5, p. 1045–1047, 2006.
- HOJATI, S. F.; MOOSAVIFAR, M.; GHORBANIPOOR, T. Improvement in nanocomposite host (nanocavity of dealuminated zeolite Y)-guest (12-molybdophosphoric acid) catalytic activity and its application to the one-pot three-component synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 5, p. 520–525, 2017.
- HOO, P.; ABDULLAH, A. Z. Kinetics Modeling and Mechanism Study for Selective Esterification of Glycerol with Lauric Acid Using 12-Tungstophosphoric Acid Post-Impregnated SBA-15. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 32, p. 7852–7858, 2015.
- HORCHANI, H. et al. Enzymatic synthesis of eugenol benzoate by immobilized *Staphylococcus aureus* lipase: Optimization using response surface methodology and determination of antioxidant activity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2809–2817, 2010.
- INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, n. 680, p. 680–682, 1993.
- JIN, S. et al. Preparation of mesoporous MCM-41 from natural sepiolite and its catalytic activity of cracking waste polystyrene plastics. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 1–6, 2012.
- KALE, S. S. et al. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 9–18, 2016.
- KANG, F.; WANG, Q.; XIANG, S. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. **Materials Letters**, v. 59, n. 11, p. 1426–1429, 2005.
- KARMAKAR, S. et al. Clove (*Syzygium aromaticum* Linn) extract rich in eugenol and eugenol derivatives shows bone-preserving efficacy. **Natural Product Research**, v. 26, n. 6, p. 500–509, 2012.
- KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Single-step esterification of crude karanj (*Pongamia*

- pinnata) oil to fatty acid methyl esters over mesostructured SBA-16 supported 12-molybdophosphoric acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 12–20, 2013.
- KONWAR, L. J. et al. Selective esterification of fatty acids with glycerol to monoglycerides over –SO₃H functionalized carbon catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 119, n. 1, p. 121–138, 2016.
- KRASNIAK, M. PROSPECÇÃO DE BIOFUNGICIDAS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA O CONTROLE BIORRACIONAL DO FITOPATÓGENO DO PÊSSEGO *Monilinia fructicola* NO PRÉ E PÓS-COLHEITA. 2015, 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química . **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, Curitiba.**, p. 1–92, 2015.
- KUMAR, P. et al. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3285–3290, 2001.
- KUZMINSKA, M. et al. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica As catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions. **Journal of Catalysis**, v. 320, n. 1, p. 1–8, 2014.
- LACERDA JÚNIOR, O. DA S. et al. Synthesis of MCM-41 mesoporous material using freshwater sponge as a source of silica. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1348–1353, 2013a.
- LACERDA JÚNIOR, O. S. et al. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in flint kaolin of the Amazonia. **Fuel**, v. 108, p. 604–611, 2013b.
- LAROQUE, D. A. et al. Synthesis of Eugenyl Acetate in Solvent-Free Acetylation: Process Optimization and Kinetic Evaluation. **J Chem Eng Process Technol**, v. 6, n. 4, p. 4–11, 2015.
- LEFFINGWELL & ASSOCIATES. Mercado da indústria de aromas e fragrâncias. http://www.leffingwell.com/top_10.htm (acessado em 27/10/2018), 2018.
- LERIN, L. A. et al. Continuous ion-exchange resin catalysed esterification of eugenol for the optimized production of eugenyl acetate using a packed bed microreactor. **RSC Adv.**, v. 5, n. 94, p. 76898–76903, 2015.
- LI, D. et al. One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 404, p. 42–48, 2013.
- LIMA, E. T. L. Síntese de Al-MCM-41 a partir do rejeito do caulim e impregnação com grupo sulfônico para fins catalíticos. 2016, 63f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química. **Universidade Federal do Pará, Belém**, 2016.
- LIMA, E. T. L. et al. Valorization of Mining Waste in the Synthesis of Organofunctionalized

Aluminosilicates for the Esterification of Waste from Palm Oil Deodorization. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 7, n. 8, p. 7543–7551, 2019.

LIMA, P. E. A. et al. Investigation of reactivity and dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid. **Cerâmica**, v. 59, p. 317–325, 2013.

LINSSEN, T. et al. Leached Natural Saponite as the Silicate Source in the Synthesis of Aluminosilicate Hexagonal Mesoporous Materials. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, n. 17, p. 4470–4476, 2002.

LIU, T. H. A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1458–1468, 2011.

LIU, D. et al. Mesoporous TUD-1 supported molybdophosphoric acid (HPMo/TUD-1) catalysts for n-heptane hydroisomerization. **Catalysis Today**, v. 147, n. SUPPL., p. 51–57, 2009.

LIU, K.; HUANG, Y. Lipase-catalyzed production of a bioactive terpene ester in supercritical carbon dioxide. **Journal of Biotechnology**, v. 146, n. 4, p. 215–220, 2010.

MACHADO, J. R. et al. Synthesis of eugenyl acetate by immobilized lipase in a packed bed reactor and evaluation of its larvicidal activity. **Process Biochemistry**, v. 58, n. December 2016, p. 114–119, 2017.

MADHUSOODANA, C. D. et al. Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 724–731, 2006.

MAIA, A. A. B. et al. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. **Clay Minerals**, v. 46, n. 1, p. 127–136, 2011.

MANAN, F. M. A. et al. Statistical modelling of eugenol benzoate synthesis using *Rhizomucor miehei* lipase reinforced nanobioconjugates. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 2, p. 249–262, 2016.

MANAN, F. M. A. et al. Enzymatic esterification of eugenol and benzoic acid by a novel chitosan-chitin nanowhiskers supported *Rhizomucor miehei* lipase: Process optimization and kinetic assessments. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 108, p. 42–52, 2018.

MARKOWITZ, K. et al. Biologic properties of eugenol and zinc oxide-eugenol. A clinically oriented review. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology**, v. 73, n. 6, p. 729–737,

1992.

MEIRELES, A. L. P. et al. Heteropoly acid catalysts for the valorization of biorenewables: Isomerization of caryophyllene oxide in green solvents. **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 213–222, 2018.

MÉNDEZ, F. J. et al. Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization. **Fuel**, v. 110, p. 249–258, 2013.

MISRAN, H. et al. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1–3, p. 8–13, 2007.

MORAES, C. G.; RODRIGUES, E. C.; NEVES, R. F. Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico (Analcime zeolite production from amazon kaolin). **Cerâmica**, v. 59, p. 563–569, 2013.

MORAES, D. S. et al. Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 209–213, 2011.

MORAES, D. S. et al. Functionalization of bentonite and vermiculite after the creation of structural defects through an acid leaching process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 2, p. 320–327, 2018.

MOREY, M. S. et al. Pore surface functionalization of MCM-48 mesoporous silica with tungsten and molybdenum metal centers: Perspectives on catalytic peroxide activation. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 11, p. 3435–3444, 2000.

MOTOKURA, K. et al. Nucleophilic substitution reactions of alcohols with use of montmorillonite catalysts as solid Brønsted acids. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 16, p. 6006–6015, 2007.

NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 89–107, 2015.

NASCIMENTO, G. G. F. et al. Antibacterial activity of plant extracts and phytochemicals on antibiotic-resistant bacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 31, n. 4, p. 247–256, 2000.

NASCIMENTO, L. A. S. et al. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 267–273, 2011a.

NASCIMENTO, L. A. S. et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 495–503, 2011b.

- NASCIMENTO, L. A. S. et al. Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8314–8317, 2011c.
- NG, E. et al. Sulfonic acid functionalized MCM-41 as solid acid catalyst for tert -butylation of hydroquinone enhanced by microwave heating. **Applied Catalysis A, General**, v. 450, p. 34–41, 2013.
- OKADA, K. et al. Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, n. 4–6, p. 289–296, 1998.
- OLIVEIRA, A. D. N. et al. Microwave-assisted preparation of a new esterification catalyst from wasted flint kaolin. **Fuel**, v. 103, p. 626–631, 2013.
- OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 153–161, 2010.
- OLIVEIRA, A. DE N. DE et al. Bentonites Modified with Phosphomolybdic Heteropolyacid (HPMo) for Biowaste to Biofuel Production. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1431, 2019.
- ØYE, G.; SJÖBLOM, J.; STÖCKER, M. Synthesis and characterization of siliceous and aluminum-containing mesoporous materials from different surfactant solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2–3, p. 171–180, 1999.
- PACULA, A. et al. Physicochemical and catalytic properties of hybrid catalysts derived from 12-molybdophosphoric acid and montmorillonites. **Applied Catalysis A, General**, v. 498, p. 192–204, 2015.
- PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. **Fuel Processing Technology**, v. 113, p. 141–149, 2013.
- PATHAK, D. D.; GERALD, J. J. An Efficient and Convenient Method for the Synthesis of Dialkoxymethanes Using Kaolinite as a Catalyst. **Synth Communications**, v. 33, n. 9, p. 1557–1561, 2003.
- PEZZOTTA, C. et al. Improving the selectivity to 4-tert-butylresorcinol by adjusting the surface chemistry of heteropolyacid-based alkylation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 359, p. 198–211, 2018.
- PIRES, L. H. O. et al. Esterification of a waste produced from the palm oil industry over 12-tungstophosphoric acid supported on kaolin waste and mesoporous materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 122–128, 2014.
- RAO, P.; DIVAKAR, S. Lipase catalyzed esterification of a -terpineol with various organic acids : application of the Plackett – Burman design. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 1125–

1128, 2001.

REDDY, C. R. et al. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 141, p. 157–160, 2009.

REDDY, C. R.; NAGENDRAPPA, G.; PRAKASH, B. S. J. Surface acidity study of Mn⁺ - montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 241–246, 2007.

REZENDE, S. M. DE et al. Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 186–192, 2005.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Synthesis of faujasite-type zeolite: comparison between processed and flint kaolin. **Cerâmica**, v. 61, p. 259–268, 2015.

RODRIGUES, T. et al. In vitro and in vivo effects of clove on pro-inflammatory cytokines production by macrophages. **Natural Product Research**, v. 23, n. 4, 2009.

ROMERO, M. D. et al. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 77–84, 2005.

SADEGHIAN, H. et al. Design and synthesis of eugenol derivatives, as potent 15-lipoxygenase inhibitors. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 890–901, 2008.

SANTIN, J. R. et al. Gastroprotective activity of essential oil of the *Syzygium aromaticum* and its major component eugenol in different animal models. **Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology**, v. 383, n. 2, p. 149–158, 2011.

SANTOS, P. DOS et al. Synthesis of eugenyl acetate by enzymatic reactions in supercritical carbon dioxide. **Biochemical Engineering Journal**, v. 114, p. 1–9, 2016.

SANTOS, E. C. et al. Al-MCM-41 synthesized from kaolin via hydrothermal route: Structural characterization and use as an efficient adsorbent of methylene blue. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 11, p. 2378–2386, 2018.

SARTORI, G. et al. Protection (and Deprotection) of Functional Groups in Organic Synthesis by Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 199–250, 2004.

SAYARI, A. Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. **Chem. Mater.**, v. 8, n. ii, p. 1840–1852, 1996.

SAYARI, A.; HAMOUDI, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic - Inorganic Nanocomposite Materials. **Chemical Materials**, v. 13, n. 10, p. 3151–3168, 2001.

SAYARI, A.; LIU, P. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress.

- Microporous Materials**, v. 12, n. 4–6, p. 149–177, 1997.
- SAYARI, A.; YANG, Y. SBA-15 templated mesoporous carbon: New insights into the SBA-15 pore structure. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 24, p. 6108–6113, 2005.
- SCHUMACHER, K. et al. Characterization of MCM-48 Materials. **Langmuir**, n. 8, p. 4648–4654, 2000.
- SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chem Soc Rev**, v. 41, n. 4, p. 1437–1451, 2012.
- SHENG, X. et al. Microporous and Mesoporous Materials Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 mesoporous silica with heteropolyacid incorporated into their framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 187, p. 7–13, 2014.
- SHU, Q. et al. Study on the preparation, characterization of a novel solid Lewis acid $Al_3 + - SO_4^{2-} / MWCNTs$ catalyst and its catalytic performance for the synthesis of biodiesel via esterification reaction of oleic acid and methanol. **Fuel**, v. 209, n. June, p. 290–298, 2017.
- SILVA, F. F. M. DA et al. Eugenol derivatives: synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial and antioxidant activities. **Chemistry Central Journal**, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2018.
- SILVA, M. J. A. Lipozyme TL IM como catalisador na síntese de acetato de eugenila via acetilação do óleo essencial de cravo-da-Índia (*Eugenia caryophyllata*) em sistema livre de solvente. 2014, 87 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-graduação. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis**, 2014.
- SILVA, M. J. A. et al. Lipozyme TL IM as Catalyst for the Synthesis of Eugenyl Acetate in Solvent-Free Acetylation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 176, n. 3, p. 782–795, 2015.
- SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems INCLUDING CATALYSIS * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SLAMENOVÁ, D. et al. Investigation of anti-oxidative, cytotoxic, DNA-damaging and DNA-protective effects of plant volatiles eugenol and borneol in human-derived HepG2, Caco-2 and VH10 cell lines. **Mutation Research**, v. 677, p. 46–52, 2009.
- SOLTANI, S. et al. Biodiesel production in the presence of sulfonated mesoporous $ZnAl_2O_4$ catalyst via esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). **Fuel**, v. 178, p. 253–262, 2016.
- SPEZIALI, M. G. From aromas and perfumes, the market of the “smell” industry. **Quimica Nova**, v. 35, n. 4, p. 861–864, 2012.

- SRINIVASAN K; MANAYIL J; ANTONYRAJ C. Heterogeneous Catalysis for Perfumery Chemicals. In: SUNIL S. JOSHI AND VIVEK V. RANADE (Ed.). . **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. [s.l.] Sunil S. Joshi e Vivek V. Ranade, 2016. p. 463–508.
- SUN, C. et al. Facile Preparation of Ammonium Molybdophosphate/Al-MCM-41 Composite Material from Natural Clay and Its Use in Cesium Ion Adsorption. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 12, p. 2125–2131, 2015a.
- SUN, C. et al. Synthesis of SBA-15 encapsulated ammonium molybdophosphate using Qaidam natural clay and its use in cesium ion adsorption. **RSC Adv.**, v. 5, n. 45, p. 35453–35460, 2015b.
- TAMBORINI, L. H. et al. Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.
- TEIXEIRA, R. R. et al. Synthesis and leishmanicidal activity of eugenol derivatives bearing. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 146, p. 274–286, 2018.
- TISCHER, J. S. et al. Synthesis of eugenyl acetate through heterogeneous catalysis. **Journal of Essential Oil Research**, v. 31, n. 4, p. 1–7, 2019.
- TOUKONIITTY, B. et al. Ethyl pyruvate hydrogenation under microwave irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 126, p. 103–109, 2007.
- TRANCOSO, M. D. Essential oils project: extraction, importance and applications in the everyday. **Revista Práxis**, v. 5, n. 9, p. 89–95, 2013.
- UPADHYA, T. T. et al. Natural Kaolinitic Clay : A Mild and Efficient Catalyst for the Tetrahydropyranylation and Trimethylsilylation of Alcohols. **Synthetic Communications**, v. 24, n. 26, p. 4539–4544, 1996.
- VANIN, A. B. et al. Antimicrobial and Antioxidant Activities of Clove Essential Oil and Eugenyl Acetate Produced by Enzymatic Esterification. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, n. 4, p. 1286–1298, 2014.
- VAZQUEZ, P. G.; BLANCO, M. N.; CACERES, C. V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid. **Catalysis Letters**, v. 60, n. 4, p. 205–215, 1999.
- VILLEMIN, D.; LABIAD, B.; HAMMADI, M. Formation of Dithianes and Dithiolanes catalysed by Clay. An Unexpected Functional Selectivity. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 1192–1193, 1992.
- WANG, A. et al. Esterification for biofuel synthesis over an eco-friendly and efficient kaolinite-supported $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ macroporous solid acid catalyst. **Fuel**, v. 234, n. April, p. 430–440, 2018.

- WANG, G. et al. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1–2, p. 185–188, 2009.
- WANG, Y.; FANG, Z.; ZHANG, F. Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyst. **Catalysis Today**, v. 319, n. December 2017, p. 172–181, 2019.
- XIE, Y. et al. Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, n. 7, p. 497–503, 2014.
- YADAV, G. D.; YADAV, A. R. Insight into esterification of eugenol to eugenol benzoate using a solid super acidic modified zirconia catalyst UDCaT-5. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 146–155, 2012.
- YANAGISAWA, T. et al. **The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990.
- YANG, H. et al. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 351–355, 2010a.
- YANG, H. et al. From Natural Attapulgite to Mesoporous Materials: Methodology, Characterization and Structural Evolution. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 2390–2398, 2010b.
- YU, H. et al. Preparation and esterification performance of sulfonated coal-based heterogeneous acid catalyst for methyl oleate production. **Energy Conversion and Management**, v. 126, p. 488–496, 2016.
- ZATTA, L. et al. Modified montmorillonite as a heterogeneous catalyst in (m)ethyl esterification reaction of lauric acid. **Quimica Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711–1718, 2012.
- ZATTA, L.; GARDOLINSKI, J. E. F. DA C.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1–2, p. 165–169, 2011.
- ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 236–244, 2013.
- ZHANG, P. et al. Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production. **Fuel**, v. 235, n. July 2018, p. 426–432, 2019.
- ZHOU, C. et al. Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 3, p. 1073–1079, 2014.