

JULIO LEMOS DE MACEDO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE MATERIAIS COM BASE ZEOLÍTICA
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

BRASÍLIA - DF

2007

Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica Para Aplicação em Catálise

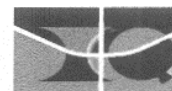
Julio Lemos de Macedo

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília - DF

2007



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do aluno Julio Lemos de Macedo, intitulada **“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM BASE ZEOLÍTICA PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE”**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 10 de agosto de 2007.

Prof.^a Dr.^a Silvia Cláudia Loureiro Dias
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes
Membro Titular (UNIFACS/BA)

Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof.^a Dr.^a Inês Sabioni Resck
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Titular (IQ – UnB)

Brasília, 10 de agosto de 2007.

“Procuraremos um terceiro tigre.
Como os outros, este será uma forma
De meu sonho, um sistema de palavras
Humanas, não o tigre vertebrado
Que, para além dessas mitologias,
Pisa a terra. Sei disso, mas algo
Me impõe esta aventura indefinida,
Insensata e antiga, e persevero
Em procurar pelo tempo da tarde
O outro tigre, o que não está no verso.”

O Outro Tigre
Jorge Luis Borges

Tradução de Josely Vianna Baptista (Borges, J. L.; *Obras Completas*, Vol. 2, Editora Globo: São Paulo, 1999.)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família: minha *mãe Gislene*, meu *pai Julio*, minha *irmã Juliene*, meus *irmãos Jusiel* (1971-2003) e *Julian*, minha *Tia Celene* e meu *primo Madson* pela amizade, apoio e carinho constante.

Devo muito também aos meus *amigos(a)s Eliane, Mônica, Antonio, Daniela* e meu *afilhado Thyrsinho* por estarem sempre presentes nos momentos difíceis.

Agradeço muito a *Professora Sílvia* e ao *Professor Zeca* pela amizade, orientação e por terem me guiado e ajudado no desenvolvimento de minha formação científica.

Sou muito grato aos meus colegas e amigos da UnB, em particular: a *Grace, Andréia, Valdeilson, Fillipe e Júnia, Vicente, Joicy e Lucas, Kayne, Esdras, Ivoneide, Flávia, Ednéia, Daniel, Claudinei, Libna, Ana e Grazi*.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, principalmente a *Professora Inês Resck* e *Professor José Dias (Zeca)* pelas discussões e análises de RMN, ao *Reginaldo* e ao *Júnior*.

Gostaria de agradecer ao *Professor Luís Pontes* e ao *Professor José Padilha* (Departamento de Engenharia – UNIFACS) pelas reações de hidroisomerização e craqueamento realizadas em Salvador-BA; a *Professora Edi Guimarães* (Laboratório de DRX – UnB) pelos difratogramas e ao *Professor Geraldo Boaventura* (Laboratório de Geoquímica – UnB) pelas análises por ICP-AES e AAS.

Aos meus *pets* por terem mantido minha sanidade.

Esse trabalho recebeu auxílio financeiro do CNPq (bolsa de doutorado), UnB/IQ, CAPES/PQI, Finatec, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra e FAPDF/SDCT/CNPq.

Gostaria de agradecer também a qualquer pessoa que eu possa ter acidentalmente esquecido.

Julio,
Agosto 2007

Resumo

Atualmente, os catalisadores heterogêneos são comumente utilizados na indústria química e se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais. Um dos problemas chave na área de catálise é a determinação de parâmetros de acidez em catalisadores sólidos ácidos e sua correlação com conversão catalítica. Este trabalho envolve o estudo da acidez de zeólitas e heteropoliácidos e sua atividade em reações modelo (transformação do decano e esterificação do ácido oléico). As zeólitas USY e BEA foram caracterizadas por ICP-AES, DRX, TG/DTG/DTA, RMN no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al , FTIR, DRIFTS e Cal-Ad (calorimetria e adsorção) de piridina em fase líquida. Neste último, um calorímetro isoperibol comercial foi modificado para permitir titulações heterogêneas. Os resultados mostraram que ambas as zeólitas, quando calcinadas a 550 °C, apresentam dois sítios ácidos diferentes. Para a HUSY os dois sítios encontrados são de Brønsted, já para a BEA os sítios mais fortes estão relacionados à acidez de Lewis e os mais fracos de Brønsted. Foi possível mostrar que na zeólita beta os sítios mais fortes de Brønsted, observados em temperatura de ativação mais branda (450 °C), são perdidos a 550 °C. A análise por Cal-Ad permitiu diferenciar famílias de sítios ácidos que são normalmente determinados como um único tipo por outras técnicas. Além disso, obteve-se uma correlação entre parâmetros obtidos por Cal-Ad e TG/DTG. A aplicação dos catalisadores na reação de hidroisomerização-craqueamento do decano mostrou alta atividade para o craqueamento apesar da diferença de força entre as duas zeólitas. A introdução de Pt nas amostras levou a catalisadores mais resistentes à desativação, mas pouco seletivos para isômeros do decano. Correlações lineares entre a conversão do decano e os principais parâmetros de acidez obtidos por Cal-Ad foram obtidas. Para o estudo da reação de esterificação do ácido oléico com etanol desenvolveu-se dois novos métodos, baseados em espectroscopia vibracional e quimiometria, para quantificar a conversão em oleato de etila. Os testes catalíticos mostraram ótimos resultados com os heteropoliácidos, mas as zeólitas se mostraram pouco ativas na reação, provavelmente devido à desativação por moléculas de água ou devido a efeitos estéricos provocados pela formação de dímeros do ácido oléico.

Abstract

Today, heterogeneous catalysts are commonly used in chemical industries and became very important to several commercial processes. A key problem in catalysis is the evaluation of acid parameters in solid acids and their correlation with catalytic activity. This work involves the study of acidity for zeolites and heteropolyacids and their activity in model reactions (decane transformation and oleic acid esterification). Zeolites USY and BEA were characterized by ICP-AES, XRD, TG/DTG/DTA, ^{29}Si and ^{27}Al solid state NMR, FTIR, DRIFTS, and Cal-Ad (calorimetry and adsorption) of liquid phase pyridine. For this last technique, a commercial isoperibol calorimeter was modified to allow heterogeneous titrations. The results showed that both zeolites, when activated at 550 °C, presented two different acid sites. For HUSY, both sites were assigned as Brønsted sites, and for zeolite BEA the stronger sites were related to Lewis acidity and the weaker to Brønsted acidity. It was shown that in zeolite BEA the strongest Brønsted sites, observed at lower activation temperature (450 °C), are lost at 550 °C. Cal-Ad analysis allowed to differentiate acid site families that are normally assigned as one by other techniques. Besides that, a correlation between Cal-Ad and TG/DTG acid parameters was obtained. The application of the catalysts in decane hydroisomerization-cracking reaction showed a high cracking activity despite their acidity differences. The insertion of Pt in the samples leads to catalysts with higher resistance towards deactivation, but less selective for decane isomerization. Linear correlations between decane conversion and Cal-Ad acid parameters were obtained. For the oleic acid esterification reaction, two new methods based on vibrational spectroscopy and chemometrics to quantify ethyl oleate yield were developed. The catalytic tests showed good results for the heteropolyacids, but the zeolites showed poor activity, probably due to deactivation with water molecules or due to steric effects caused by the formation of dimers from oleic acid molecules.

Índice

CAPA

Folha de rosto.....	i
Folha de aprovação.....	ii
Folha de citação.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Figuras.....	xiii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Propriedades ácidas das zeólitas.....	2
1.1.1 <i>Desenvolvimento histórico</i>	2
1.1.2 <i>Estrutura de zeólitas</i>	7
1.1.3 <i>Sítios ácidos de Brønsted</i>	10
1.1.4 <i>Sítios ácidos de Lewis</i>	13
1.1.5 <i>Influência da composição química no número e força dos sítios ácidos</i>	14
1.2 Propriedades ácidas dos heteropoliácidos.....	15
1.2.1 <i>Desenvolvimento histórico</i>	15
1.2.2 <i>Definição e nomenclatura</i>	16
1.2.3 <i>Estrutura de Keggin</i>	17
1.2.4 <i>Estrutura dos HPA's no estado sólido: estrutura primária, secundária e terciária</i>	19
1.2.5 <i>Estrutura protônica</i>	20
Objetivos do Trabalho.....	21

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL.....	24
2. Metodologia.....	25
2.1 Materiais.....	25
2.2 Identificação das amostras.....	26
2.3 Preparação dos catalisadores.....	27
2.4 ICP-AES & AAS.....	27
2.4.1 <i>Digestão das amostras.....</i>	<i>27</i>
2.4.2 <i>Análise das amostras.....</i>	<i>27</i>
2.5 Difração de raios-X (DRX).....	29
2.6 Análise Térmica.....	30
2.7 RMN de ²⁹ Si e ²⁷ Al no estado sólido.....	30
2.8 RMN de ¹ H e ¹³ C.....	31
2.9 FTIR, DRIFTS & HATR.....	31
2.10 Espectroscopia Raman.....	32
2.11 Experimentos de adsorção e calorimetria.....	32
2.11.1 <i>Ativação das amostras.....</i>	<i>32</i>
2.11.2 <i>Adsorção de piridina em fase líquida.....</i>	<i>33</i>
2.11.3 <i>Calorimetria de piridina em fase líquida.....</i>	<i>35</i>
2.11.4 <i>Cal-Ad.....</i>	<i>36</i>
2.12 Modificação de um calorímetro isoperibol para titulações heterogêneas.....	38
2.13 Sistema para adsorção gasosa simultânea de piridina em catalisadores heterogêneos para análises térmicas e espectroscópicas.....	43
2.14 Ensaio Catalítico I: hidroisomerização-craqueamento de decano.....	45
2.15 Ensaio Catalítico II: esterificação do ácido oléico com etanol	46
2.15.1 <i>Preparação de oleato de etila padrão.....</i>	<i>47</i>
2.15.2 <i>Curva analítica para determinação de oleato de etila por CG-FID.....</i>	<i>47</i>
2.15.3 <i>Construção de um mini multi-reator de vidro para experimentos sob pressão em pequena escala.....</i>	<i>48</i>

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	51
3.1 Caracterização da Zeólita USY.....	52
3.1.1 Caracterização da estrutura.....	52
3.1.2 Caracterização da acidez.....	59
3.2 Caracterização da Zeólita BEA.....	65
3.2.1 Caracterização da estrutura.....	65
3.2.2 Caracterização da acidez.....	74
3.3 Comparação entre Cal-Ad e TG/DTG.....	81
3.4 Estudo da Atividade Catalítica.....	84
3.4.1 Hidroisomerização-craqueamento do decano.....	84
3.4.2 Correlação linear entre Conversão Catalítica e o número de sítios.....	93
3.4.3 Esterificação do ácido oléico.....	94
3.4.4 Desenvolvimento de novos métodos espectroscópicos para quantificação de oleato de etila.....	98

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES.....	102
REFERÊNCIAS.....	105
ANEXO A.....	114
ANEXO B.....	117
ANEXO C.....	120

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

AAS – espectroscopia de absorção atômica.

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais.

BEA – beta.

C – produtos leves.

Cal-Ad – calorimetria e adsorção.

CsHPW – $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

CG – cromatografia gasosa.

DRIFTS – espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

DRX – difração de raios-X.

EtOH – etanol.

EFAL – alumínio fora da rede.

FAU – faujasita.

FCC – craqueamento catalítico em leito fluidizado.

FID – detector de ionização de chama.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

HATR – reflectância total atenuada horizontal.

HCBD – hexacloro-1,3-butadieno.

HPA – heteropoliácido.

HPMo – ácido 12-molibdofosfórico.

HPW – ácido 12-tungstofosfórico.

I – isômeros de C_{10} ou $i\text{-C}_{10}$.

$i\text{-C}$ – total de ramificados.

ICP-AES – espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

IZA – International Zeolite Association.

MOR – mordenita.

Nd:YAG – $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.
NNN – vizinhos seguintes mais próximos.
 O_h – octaédrico.
PLS – Mínimos Quadrados Parciais.
POM – polioxometalato.
Py – piridina.
RMN – ressonância magnética nuclear.
SBU – unidade secundária de construção.
TG – termogravimetria.
 T_d – tetraédrico.
TPAOH – hidróxido de tetrapropilamônio.
TPD – termodessorção programada.
TMS – tetrametilsilano.
USY – ultra-estável Y.
UV-VIS – ultravioleta-visível.
WHSV – weight hour space velocity.
ZSM – zeolite synthetic Mobil.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas zeólitas e seus tamanhos de anel para o canal principal. ¹⁹	10
Tabela 2: Parâmetros obtidos do calorímetro antes e após a modificação.	39
Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos das análises por ICP-AES, AAS, FTIR e DRX.	56
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação da zeólita HUSY com piridina.	61
Tabela 5: Número total de sítios ácidos determinados por TG e Cal-Ad.	64
Tabela 6: Análises química e estrutural das amostras.	68
Tabela 7: Parâmetros quantitativos obtidos das análises por DRIFTS, TG/DTG e Cal-Ad após experimentos de adsorção/dessorção.	74
Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação das zeólitas beta com piridina.	75
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação dos primeiros seis pontos da zeólita HBEA_700 com piridina.	80
Tabela 10: Dados da transformação do decano após 3 h de reação.	86
Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos obtidos para reação do HPW e do CsHPW com piridina em hexano.	91
Tabela 12: Resultados da conversão de ácido oléico em oleato de etila obtido para as zeólitas.	96
Tabela 13: Resultados da conversão de ácido oléico em oleato de etila obtido para os heteropoliácidos e H ₂ SO ₄	97
Tabela 14: Valores previstos pelo modelo Raman/PLS para amostras de concentração conhecida tratadas como desconhecidas.	101

Lista de Figuras

Figura 1: Síntese hidrotérmica de zeólitas: os materiais de origem (ligações Si-O e Al-O) são convertidos por um meio aquoso mineralizante (OH e/ou F) no produto cristalino (ligações Si-O-Al) cuja microporosidade é definida pela estrutura. ^{3,8}	4
Figura 2: Ilustração do efeito de transporte com bomba molecular, onde os reagentes apolares são adsorvidos e os produtos contendo grupos polares são expelidos da zeólita. ¹⁴	6
Figura 3: Tipos de seletividade com peneiras moleculares. ²³	7
Figura 4: Estrutura tridimensional das zeólitas ZSM-5 (a) e ferrierita (b): a cor vermelha representa átomos de oxigênio e a amarela representa os tetraedros T. ²⁷	8
Figura 5: Unidades secundárias de construção (SBU).	9
Figura 6: Estrutura de algumas zeólitas, seus sistemas porosos e dimensões.	10
Figura 7: Estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 ilustrando um Al substituinte com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio de troca iônica associado. ³	11
Figura 8: Espectro de DRIFTS na região OH da zeólita HMOR destacando a presença de grupos SiOH em 3723 cm^{-1} e grupos Si(OH)Al em 3600 cm^{-1} . ³³	12
Figura 9: Modelos propostos para sítios de Brønsted em sílica-aluminas (a) e em zeólitas (b). ³⁴	12
Figura 10: Influência da razão Si/Al na força ácida de zeólitas.	15
Figura 11: Representações do ânion de Keggin e do HPW hexahidratado. ⁵⁶	18
Figura 12: Estrutura de Keggin do ânion $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$: isômeros α e β . ⁵⁷	19
Figura 13: Estrutura de secundária (a) e terciária (b) dos HPA's. ^{48,58}	20
Figura 14: Estrutura de sítios protônicos em $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (a) ⁵⁵ e $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$ (b).	21
Figura 15: Curvas analíticas para os elementos Si (●) e Al (■).	28
Figura 16: Curva analítica para o elemento Na.	28
Figura 17: Esquema da cela para alta temperatura do acessório de DRIFTS. ⁷⁸	32

Figura 18: Esquema do reator de vidro construído no laboratório.....	33
Figura 19: Curva analítica de piridina em cicloexano.	34
Figura 20: Cella de adsorção.	35
Figura 21: Esquema do calorímetro isoperibol.	36
Figura 22: Construção do agitador magnético submerso.	38
Figura 23: Esquema de funcionamento do calorímetro isoperibol modificado.	38
Figura 24: Primeira adição de piridina a uma suspensão de HPW em cicloexano antes da modificação do calorímetro.....	40
Figura 25: Primeira adição de piridina a uma suspensão de HPW em cicloexano após a modificação do calorímetro.	40
Figura 26: Titulação calorimétrica do HPW após modificação do calorímetro.	40
Figura 27: Titulação calorimétrica da zeólita HUSY antes (□) e após (○) modificação do calorímetro.	41
Figura 28: Titulação calorimétrica da zeólita HBEA antes (□) e após (○) modificação do calorímetro.	42
Figura 29: Esquema descrevendo o sistema de adsorção gasosa simultânea.	43
Figura 30: Curva TG/DTG de uma zeólita Y antes da adsorção de piridina... ..	44
Figura 31: Curva TG/DTG de uma zeólita Y após adsorção de piridina.....	44
Figura 32: Esquema detalhando a unidade de avaliação utilizada para os ensaios catalíticos (a) e a cela estacionária do reator tipo Berty (b). ⁸⁷⁻⁸⁹	46
Figura 33: Curva analítica de oleato de etila por CG-FID utilizando eicosano como padrão interno.	48
Figura 34: Ilustração do procedimento utilizado nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol.....	49
Figura 35: Estrutura da zeólita Y: (a) prisma hexagonal; (b) caixa sodalita ou β ; (c) cela unitária; d) tamanho das cavidades α e β ; e (e) estrutura 3D. ^{18,27}	52
Figura 36: Curvas TG/DTG em ar sintético de uma zeólita NH_4Y	53
Figura 37: Curva DTA em ar sintético de uma zeólita NH_4Y : (a) dessorção de H_2O , (b) dessorção de NH_3 , (c) dessorção de H_2O . ⁹⁶	54
Figura 38: Mecanismos propostos para a desaluminização de pontes $Si(OH)Al$ de zeólitas.....	54

Figura 39: Curvas TG/DTG em ar sintético da zeólita NH ₄ USY.	56
Figura 40: Espectro de DRX das zeólitas NH ₄ USY (a) e HUSY (b) normalizadas pelo padrão interno (*).	57
Figura 41: Espectros de DRIFTS na região OH da zeólita HUSY seca.	58
Figura 42: Isotermas de adsorção de piridina vs. concentração de Py em solução para a zeólita HUSY (○) ajustada para dois sítios (-).	62
Figura 43: Calor de adsorção vs. concentração de Py em solução para a zeólita HUSY (○) ajustada para dois sítios (-).	62
Figura 44: Espectro de FTIR da amostra HUSY antes (a) e após (b) adsorção de piridina.	63
Figura 45: Curva DTG da zeólita HUSY após adsorção de piridina.	65
Figura 46: Estrutura da zeólita BEA dos polimorfos A (a) e B (b). ¹⁵⁹	65
Figura 47: Estrutura tridimensional da zeólita beta (a) e defeitos gerados na estrutura pelo intercrescimento dos polimorfos A e B. ^{27,159}	66
Figura 48: Curvas TG/DTG da zeólita NH ₄ BEA.	67
Figura 49: Espectro de RMN de ²⁹ Si da HBEA_450: MAS (a) e deconvoluido (b).	68
Figura 50: Espectro de RMN de ²⁹ Si da HBEA_550: MAS (a) e deconvoluido (b).	69
Figura 51: Espectro de RMN de ²⁹ Si da HBEA_700: MAS (a) e deconvoluido (b).	69
Figura 52: Espectros de RMN de ²⁷ Al das amostras HBEA_550 (a) e HBEA_550_Py (b). (*) indica bandas laterais.	71
Figura 53: Espectros DRIFTS da HBEA_450 seca.	72
Figura 54: Espectro de DRIFTS da zeólita HBEA: (a) seca, (b) hidratada e (c) após adsorção de piridina.	72
Figura 55: Esquema mostrando a origem das bandas de vibração no espectro de DRIFTS quando átomos de Al da rede estão parcialmente hidrolisados. ¹⁷³	73
Figura 56: Curvas DTG das zeólitas HBEA_450 (linha vermelha), HBEA_550 (linha preta), e HBEA_700 (linha azul) após adsorção de piridina.	77
Figura 57: Curva calorimétrica da zeólita HBEA_700.	79

Figura 58: Entalpia dos sítios determinados por Cal-Ad vs. máximos de temperatura de dessorção obtidos por TG/DTG ($R^2 = 0,97$).....	81
Figura 59: Entalpia vs. entropia de diversos sítios ácidos de zeólitas determinados por Cal-Ad ($R^2 = 0,99$).....	83
Figura 60: Conversão das zeólitas Pt/HUSY e Pt/HBEA_550 em função do tempo de reação.	87
Figura 61: Distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do C_{10} para as zeólitas Pt/HUSY e Pt/HBEA_550 após 3 h de reação.	88
Figura 62: Distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do C_{10} para as zeólitas Pt/HUSY e HUSY após 3 h de reação.	89
Figura 63: Distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do C_{10} para as zeólitas Pt/HBEA e HBEA_550 após 3 h de reação.	89
Figura 64: Distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do C_{10} para as zeólitas HUSY e HBEA_550 após 3 h de reação.....	89
Figura 65: Conversão dos heteropoliácidos HPW e CsHPW em função do tempo de reação.	91
Figura 66: Distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do C_{10} para os heteropoliácidos HPW e CsHPW após 3 h de reação.	92
Figura 67: Conversão total do C_{10} após 3 h de reação versus o n° total de sítios dos catalisadores.	93
Figura 68: Conversão total do C_{10} após 3 h de reação versus o n° de sítios de Brønsted dos catalisadores.	94
Figura 69: Curva analítica do modelo Raman/PLS.	99
Figura 70: Curva de validação do modelo Raman/PLS.....	100
Figura 71: Curva analítica do modelo FTIR/PLS.....	100
Figura 72: Curva de validação do modelo FTIR/PLS.	101

capítulo

1

Introdução & Objetivos

1. INTRODUÇÃO

1.1 Propriedades ácidas das zeólitas

1.1.1 Desenvolvimento histórico

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765) reportou a descoberta de uma nova classe de minerais naturais que visivelmente perdiam água quando aquecidos com a chama de um maçarico, um processo agora conhecido como intumescência. Ele nomeou esta classe de minerais, zeólitas, das clássicas palavras gregas ζειν (zein) e λιθος (lithos), que significam “pedra que ferve”.¹ Zeólitas foram consideradas um obscuro grupo de minerais aluminossilicatos com propriedades singulares por quase 200 anos e Cronstedt foi lembrado primeiramente por ter descoberto o elemento níquel.²

Da descoberta de Cronstedt em 1756 até o início de 1930, significantes avanços na história das zeólitas incluem a descrição de novas espécies; a descoberta de suas propriedades, tais como, desidratação reversível, troca iônica, sorção de gases e líquidos orgânicos, e o efeito de peneira molecular; e a resolução da estrutura cristalina de algumas zeólitas, como a analcima e a natrolita.² Essas determinações cristalográficas permitiram que as propriedades das zeólitas pudessem não apenas ser entendidas, mas também previstas a partir de suas estruturas.

Uma maneira de classificação das zeólitas consiste em: naturais e sintéticas. Zeólitas de ocorrência natural apresentam limitações: (i) elas quase sempre contêm fases impuras indesejáveis; (ii) sua composição química varia de um depósito para outro e até de uma camada para outra no mesmo depósito; e (iii) a natureza não otimizou suas propriedades para aplicações catalíticas.² Foi apenas com o advento de análogos sintéticos desses minerais, graças, principalmente, ao trabalho pioneiro de Richard M. Barrer (1910-1996) e Robert M. Milton (1920-2000), que essa classe de materiais porosos começou a desenvolver seu papel em catálise.³

A síntese das primeiras zeólitas ocorreu entre o final dos anos 1940 e o início dos anos 1950 por R. M. Milton, Donald W. Breck (†1980) e colaboradores nos laboratórios da *Union Carbide Corporation-Linde Division*,

quando foram preparados aproximadamente vinte diferentes tipos de aluminossilicatos.⁴ Em 1948, R. M. Barrer reportou a síntese da primeira zeólita sem análogo natural. As primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por R. M. Milton e D. W. Breck. Essas zeólitas exibiram maiores capacidades de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material.^{2,5} Durante os anos 1950 e 1960 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y. Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado (*fluid catalytic cracking* ou FCC) de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Os novos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas também ocasionaram um aumento significativo no rendimento da gasolina, o produto mais valioso das fábricas de FCC.^{6,7}

Até então, zeólitas eram sintetizadas usando-se apenas reagentes inorgânicos, através da cristalização de géis de aluminossilicatos altamente reativos em meio alcalino.^{2,3} A primeira descrição do mecanismo de síntese de zeólitas foi reportada por Edith M. Flanigen e D. W. Breck no Encontro Nacional de Química Inorgânica da *American Chemical Society* realizado em 1960. No artigo intitulado “*Crystalline Zeolites, V. Growth of Zeolite Crystals from Gels*”, os autores elucidavam a formação do gel aluminossilicato, e as etapas de nucleação e crescimento dos cristais zeolíticos.³ Uma típica síntese de zeólitas pode ser descrita nos seguintes termos (vide Figura 1):^{3,8}

- i. Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico (pH >11).
- ii. A mistura reacional aquosa é aquecida, normalmente (para temperaturas reacionais acima de 100 °C) numa autoclave selada.
- iii. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos.

- iv. Após o “período de indução” citado (iii), onde ocorre a nucleação (processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), o produto zeolítico cristalino pode ser detectado.
- v. Gradualmente, praticamente todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).



Figura 1: Síntese hidrotérmica de zeólitas: os materiais de origem (ligações Si-O e Al-O) são convertidos por um meio aquoso mineralizante (OH^- e/ou F^-) no produto cristalino (ligações Si-O-Al) cuja microporosidade é definida pela estrutura.^{3,8}

Na década de 1960, foram sintetizadas zeólitas com estruturas não conhecidas na natureza e com maiores teores de silício, como as zeólitas ZK-5 (G. T. Kerr, 1963);⁹ beta (R. L. Wadlinger e colaboradores, 1967 e C. A. Fyfe e colaboradores, 1988);^{10,11} e a série ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-39 e ZSM-48 (*Mobil's Paulsboro Research Laboratory*). Isso foi possível devido a um grande aumento no uso de compostos orgânicos, geralmente uma amina, sal ou hidróxido de amônio quaternário.³ Esses são normalmente chamados de agentes direcionadores (*templates*), já que a estrutura zeolítica se forma em torno deles, em alguns casos encapsulando-os com uma distância bastante pequena entre os grupos orgânicos e as paredes

do poro. Evidentemente, esse requisito estérico irá limitar o número de unidades orgânicas que podem ser acomodadas. Portanto, para agentes direcionadores como os sais quaternários, que também agem como contraíons, as espécies orgânicas impõem uma restrição à densidade de carga da estrutura zeolítica, resultando em produtos com maior razão Si/Al (já que apenas os sítios de Al são aniônicos). Desse modo, a maioria das zeólitas com alto teor de silício ($\text{Si/Al} > 10$) é sintetizada usando-se agentes direcionadores, que têm que ser removidos da estrutura (normalmente por calcinação) para produzir os materiais de poro aberto para uso em sorção e catálise.^{3,8} A eliminação total de alumínio levou à síntese de zeólitas chamadas silicalitas.^{2,5}

Catalisadores zeolíticos rapidamente conquistaram processos adicionais nas áreas de refinamento de petróleo e petroquímica, sendo os mais importantes: o hidrocraqueamento de destilados de petróleo bruto; o aumento do número de octanagem da gasolina por isomerização; o desproporcionamento do tolueno; e a isomerização de xilenos.¹² Em 1983, M. Taramasso e colaboradores¹³ reportaram a síntese do titanossilicato TS-1. Sintetizado com o agente direcionador TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio) em um sistema livre de cátions metálicos, o TS-1 contém baixos níveis de Ti substituído em posições tetraédricas no retículo de silício. O produto se mostrou ser um catalisador extremamente útil para reações de oxidação, particularmente em conjunto com H_2O_2 . O TS-1 foi o primeiro exemplo no qual um átomo heterosubstituído numa zeólita mostrou atividade química significativa. Num exemplo prático,¹⁴ o TS-1, cujos poros são hidrofóbicos, é utilizado na oxidação de substratos apolares como o cicloexano, usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Nesse caso, tanto o substrato apolar (C_6H_{12} , $\mu = 0,00 \text{ D}$) quanto o oxidante pouco polar (H_2O_2 , $\mu = 1,57 \text{ D}$)¹⁵ são seletivamente adsorvidos pelos canais hidrofóbicos do TS-1, onde se transforma nos produtos água ($\mu = 1,86 \text{ D}$),¹⁵ cicloexanona ($\mu = 3,35 \text{ D}$)¹⁵ e cicloexanol ($\mu = 1,86 \text{ D}$)¹⁶ (Figura 2). Estes, por sua vez, são expulsos dos canais porque são compostos contendo grupos polares; dessa forma, a interação entre a polaridade da zeólita e dos reagentes e produtos funciona como uma bomba molecular, sugando moléculas de substrato para os sítios ativos no interior da zeólita, e expelindo os produtos (vide Figura 2).

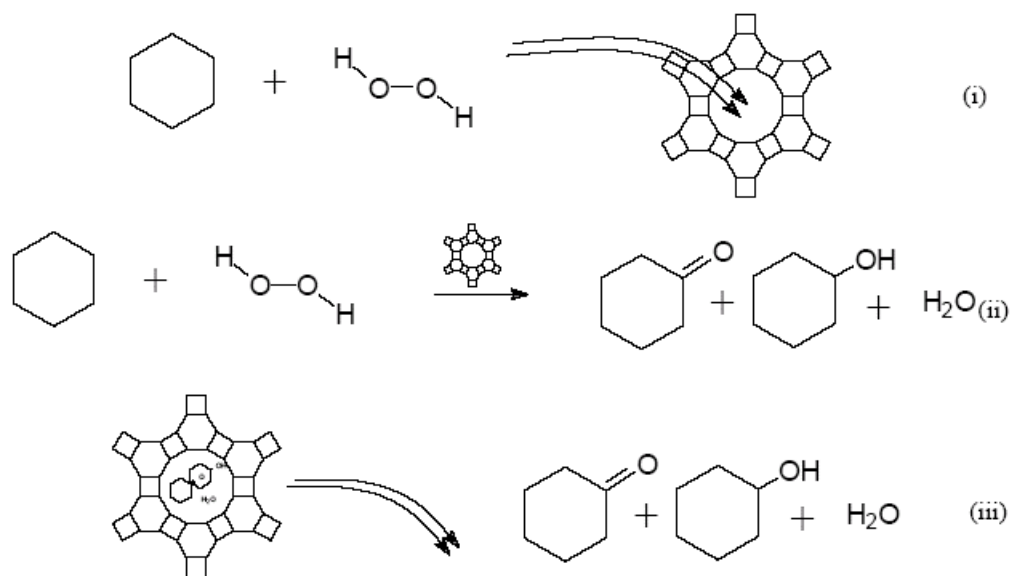
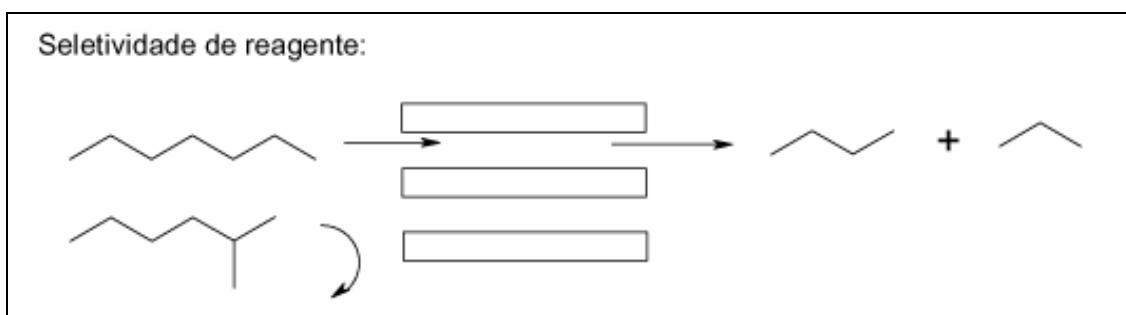


Figura 2: Ilustração do efeito de transporte com bomba molecular, onde os reagentes apolares são adsorvidos e os produtos contendo grupos polares são expelidos da zeólita.¹⁴

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) alta área superficial e capacidade de adsorção;¹⁷ (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;¹⁸ (iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, dentro dos canais e cavidades, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;¹⁹ (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria²⁰ e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma,^{21,22} i.e., seletividade de reagentes, de produtos e de estados de transição, como esquematizados na Figura 3.²³



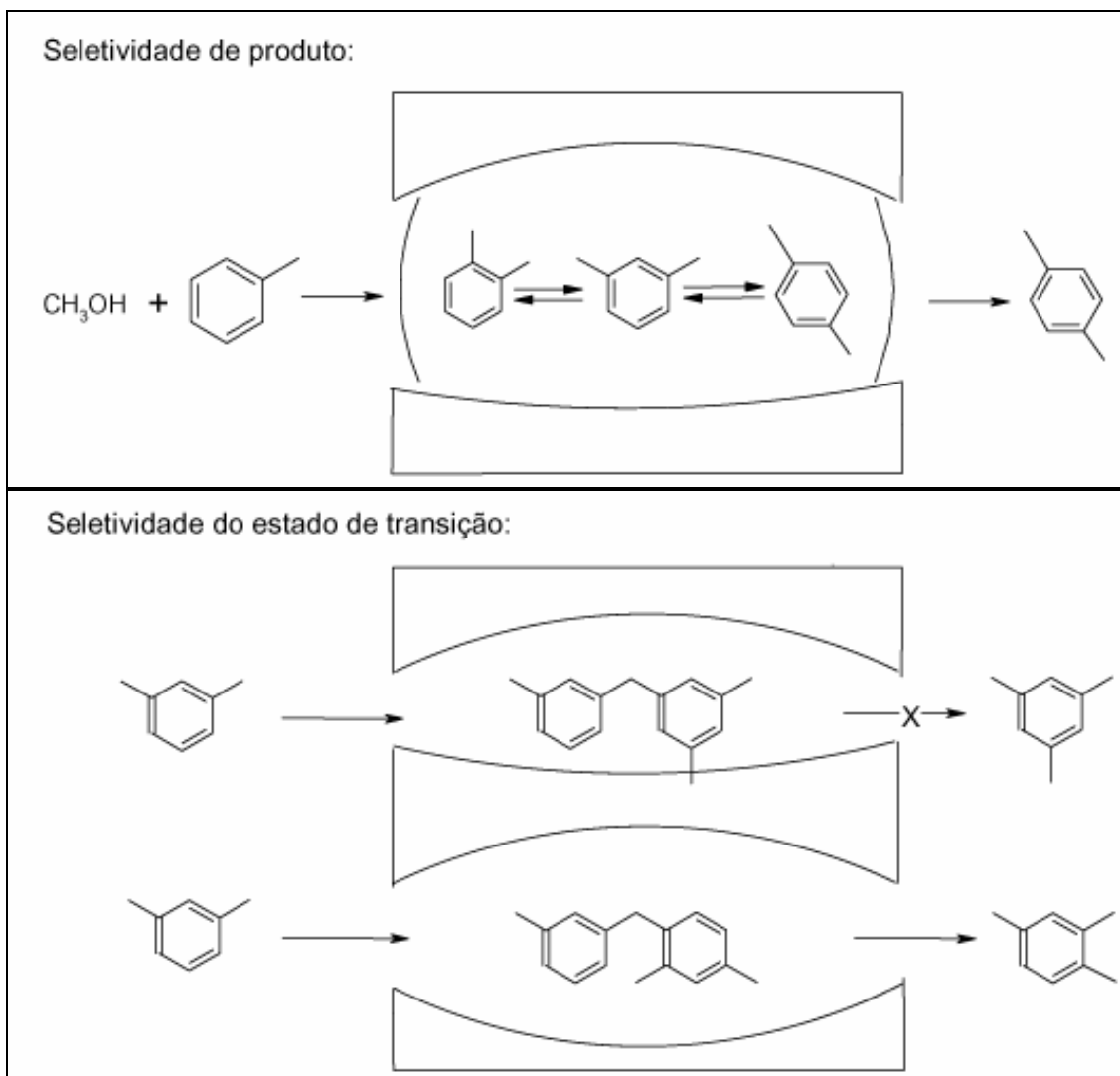
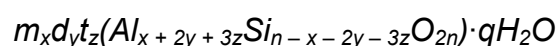


Figura 3: Tipos de seletividade com peneiras moleculares.²³

1.1.2 Estrutura de zeólitas

Zeólitas são constituídas de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co,$ etc.) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação (contraíons), moléculas de água e outros adsorbatos e sais. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que o rodeia.¹⁸

As zeólitas apresentam a seguinte fórmula geral:



onde, m , d e t representam cátions mono, di, ou trivalentes, respectivamente; x , y e z correspondem à quantidade dos cátions mono, di, ou trivalentes, respectivamente; n corresponde ao número de tetraedros de Si; e q ao número de moléculas de água.²⁴

Embora, classicamente, as zeólitas ainda sejam definidas como uma classe de aluminossilicatos cristalinos, essa definição foi ampliada mais recentemente para acomodar uma grande classe de materiais microporosos relacionados. Com essa descrição expandida, qualquer estrutura tridimensional com átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) um com o outro através de átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos T por 1000 \AA^3 pode ser considerada do tipo zeolítica.²⁵ Portanto, alguns materiais contendo apenas silício, os aluminofosfatos, alguns berilofosfatos e algumas estruturas com cavidades, mas sem canais, podem ser incluídas em discussões de estruturas zeolíticas.²⁶ A Figura 4 exhibe algumas estruturas de zeólitas.

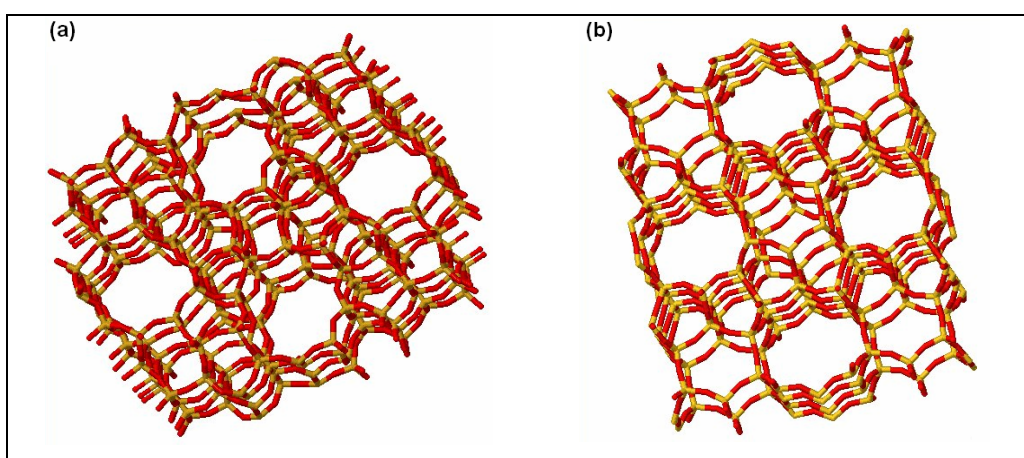


Figura 4: Estrutura tridimensional das zeólitas ZSM-5 (a) e ferrierita (b): a cor vermelha representa átomos de oxigênio e a amarela representa os tetraedros T.²⁷

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e a IZA (*International Zeolite Association*) recomendam a classificação das estruturas zeolíticas por um código mnemônico de três letras, e.g., MOR (mordenita), FAU (faujasita), etc. O tipo de estrutura é independente da composição elementar e da distribuição dos possíveis átomos incorporados (Si, Al, P, Ga, etc.). Para

estruturas interrompidas, o código de três letras é precedido por um hífen, e.g., -CLO (cloverita), e para materiais intercrescidos, o asterisco denota a estrutura de um hipotético membro final, e.g., *BEA (beta).^{5,25}

Nas zeólitas, a unidade estrutural básica (unidade primária de construção) é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente Si e Al. Apesar das pequenas diferenças de entalpias livres entre os diversos aluminossilicatos suscetíveis de formação, as diversas zeólitas são obtidas de maneira reprodutível e com purezas de aproximadamente 100 %. Por exemplo, para um mesmo gel de síntese, pode-se deixar a mistura envelhecer (tempo necessário para formação do núcleo ou embrião) à temperatura ambiente antes de levar à temperatura de cristalização (formação das zeólitas X ou Y) ou pular a etapa de envelhecimento e ir direto à temperatura final (formação da zeólita P). Pode-se agitar a mistura durante a cristalização (formação da zeólita A) ou não agitar (formação das zeólitas X ou Y).¹⁸ Embora seja difícil conceber a construção de uma estrutura espacial contínua e complexa através de uma simples combinação de tetraedros, a formação pode ser visualizada mais facilmente por meio da existência de unidades secundárias de construção (*secondary building units* ou SBU) originadas da união de tetraedros (Figura 5). A combinação destas espécies conduzirá às diferentes estruturas cristalinas das zeólitas, como exemplificado na Figura 6.^{18,28}

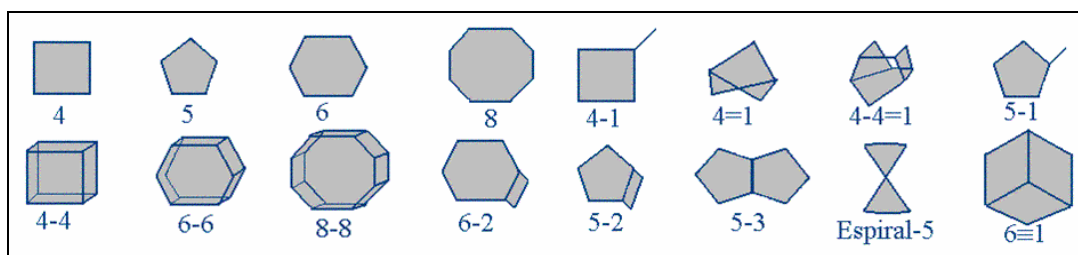


Figura 5: Unidades secundárias de construção (SBU).

Considerando-se o tamanho de seus canais, as zeólitas são convenientemente definidas como materiais porosos ultravolumosos (anel > 12 membros), volumosos (anel de 12 membros), médios (anel de 10 membros) e pequenos (anel de 8 membros) dependendo do menor número de átomos O ou

T (membros) que limitam a abertura do poro de seu canal principal, cujos diâmetros variam entre 5 e 20 Å, vide Tabela 1.

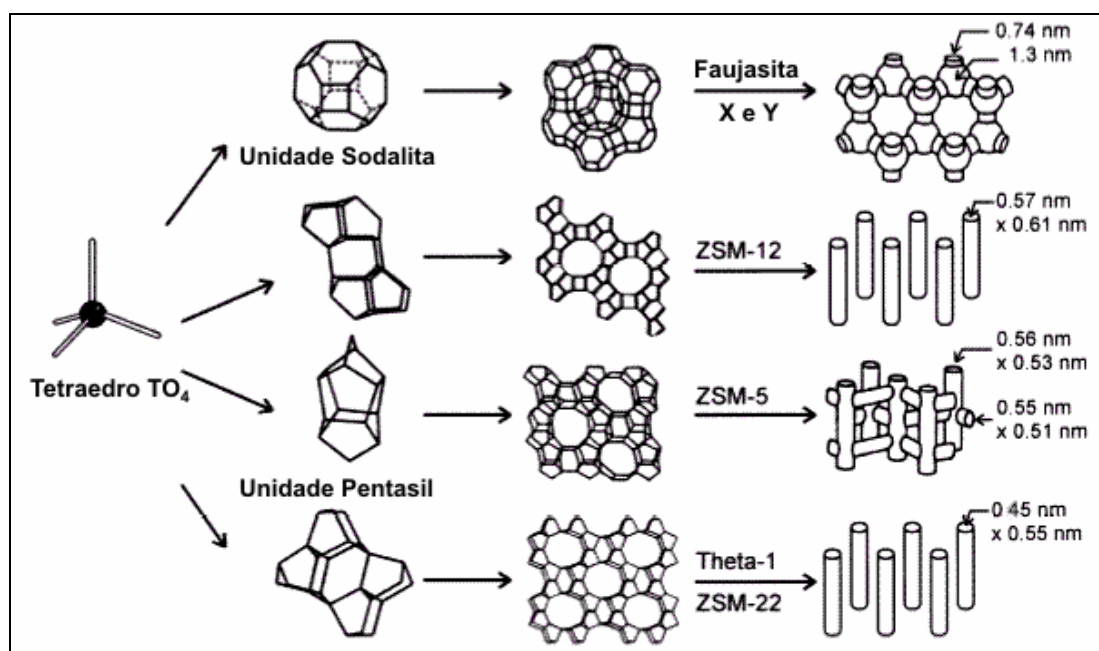


Figura 6: Estrutura de algumas zeólitas, seus sistemas porosos e dimensões.⁷

Tabela 1: Algumas zeólitas e seus tamanhos deanel para o canal principal.¹⁹

Tipo	Código	Espécies	Tamanho				
Ultravolumosos	CLO	cloverita	20	Médios	MFI	ZSM-5	10
	UFI	MCM-9	18		MEL	ZSM-11	10
	AET	AIPO ₄ -8	14		FER	ferrierita	10
Volumosos	FAU	faujasita	12	Pequenos	TON	theta-1	10
	*BEA	beta	12		LTA	A	8
	MOR	mordenita	12		ERI	erionita	8
	OFF	ofredita	12		CHA	chabazita	8

1.1.3 Sítios ácidos de Brønsted

Zeólitas contendo apenas unidades SiO₂ são neutras: Si⁴⁺/2O²⁻, mas quando um átomo Si⁴⁺ é isomorficamente substituído por um cátion trivalente M (e.g., Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, etc.) a unidade tetraédrica MO₄ resulta em uma rede de carga negativa: M³⁺/2O²⁻. Essa carga negativa é balanceada, entre outros (e.g., NH₄⁺, Na⁺, K⁺, etc.), pelo contraíon H⁺. Os prótons estão ligados ao oxigênio

ponte de uma ligação Si-O-M para formar grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido (Figura 7).^{29,30} Dentre os átomos trivalentes citados, o Al é o mais encontrado tanto em zeólitas naturais quanto em sintéticas. A previsão teórica, confirmada por medidas experimentais, mostra a seguinte ordenação de força dos centros ácidos gerados por heteroátomos trivalentes:¹⁹



o que explica o maior uso do átomo de Al em zeólitas sintéticas.

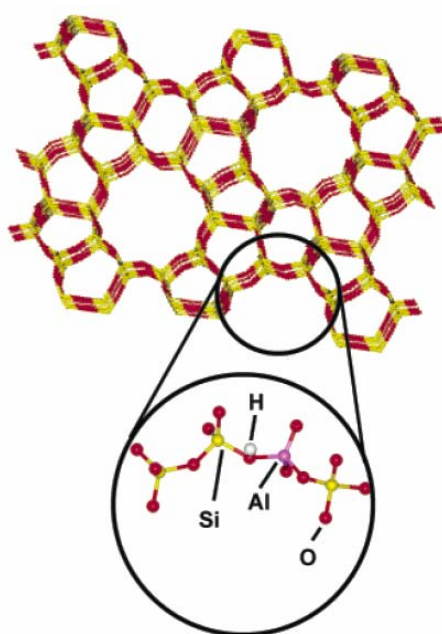


Figura 7: Estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 ilustrando um Al substituinte com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio de troca iônica associado.³

Dados de RMN no estado sólido de ^1H indicaram um deslocamento químico para a ponte Si(OH)Al maior que o de um grupo silanol livre.³¹ Um pequeno enfraquecimento da ligação OH também é demonstrado ao compararem-se frequências de estiramento na região do infravermelho. Enquanto o número de onda de grupos silanóis é tipicamente na região entre $3720\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$, os grupos hidroxila das pontes Si(OH)Al de zeólitas aparecem entre $3550\text{ e }3650\text{ cm}^{-1}$ (vide Figura 8).³²

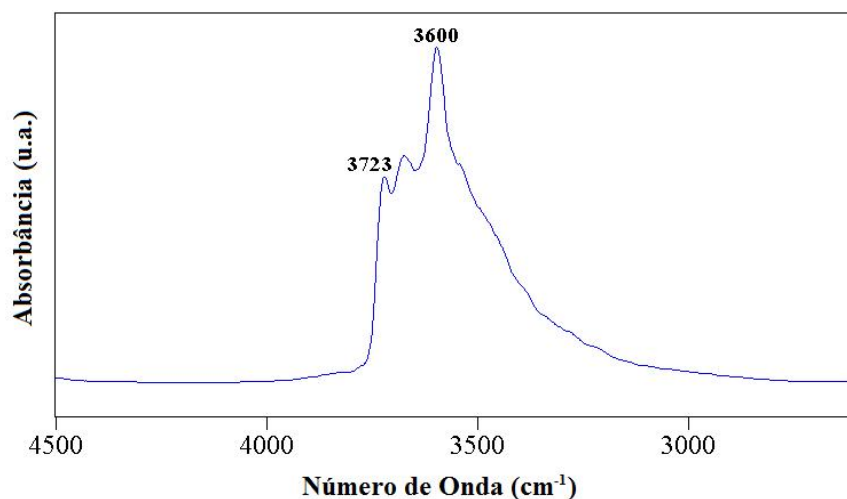


Figura 8: Espectro de DRIFTS na região OH da zeólita HMOR destacando a presença de grupos SiOH em 3723 cm^{-1} e grupos Si(OH)Al em 3600 cm^{-1} .³³

Resultados experimentais mostraram que a força ácida de zeólitas é maior que a de aluminossilicatos amorfos.³⁴ Para explicar essa observação, foram propostas duas estruturas diferentes para os centros protônicos destes sólidos. Em sílica-aluminas, o centro ácido pode ser representado por um grupo SiOH influenciado pelo átomo de Al vizinho (Figura 9a).

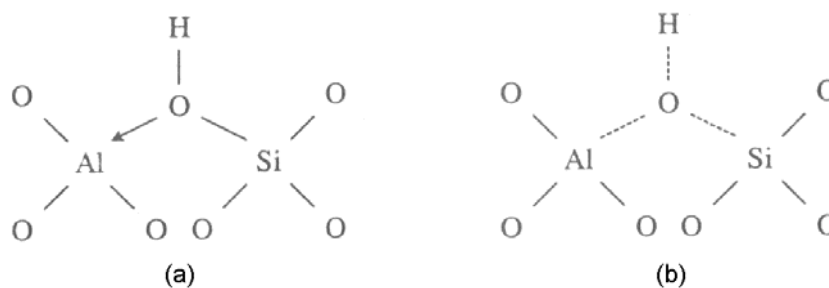


Figura 9: Modelos propostos para sítios de Brønsted em sílica-aluminas (a) e em zeólitas (b).³⁴

Um aperfeiçoamento do modelo (a) considerou que o oxigênio da ponte hidroxila está conectado tanto ao Si quanto ao Al (Figura 9b). Em zeólitas, as ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo cristal. O aumento de acidez provocado pela introdução de Al segundo o modelo (b) pode ser explicado por dois fatores: (i) pelo aumento da coordenação do átomo de oxigênio; e (ii) pela transferência

de densidade eletrônica do átomo de hidrogênio para o oxigênio induzido pelo aumento de eletronegatividade na vizinhança do grupo OH. Em ambos os casos ocorre um aumento no comprimento da ligação do grupo OH e, conseqüentemente, um aumento da força ácida do próton.^{19,34}

Até esse ponto de conhecimento, parece haver fortes evidências, tanto experimentais quanto teóricas, em favor do caráter covalente das ligações Si-O, Al-O e O-H.³² Kazansky³⁵ deduziu valores para a força de ligação OH covalente. Ele encontrou uma energia de dissociação covalente de aproximadamente 500 kJ mol^{-1} , com pequenas diferenças nas forças de ligação covalente de grupos OH de diferentes sólidos. Além disso, quando uma ligação OH é rompida heteroliticamente (para um grupo ponte hidroxila o custo de energia é de aproximadamente 1250 kJ mol^{-1}), a energia de ligação total vai depender sensivelmente do grau de estabilização da carga negativa deixada no átomo de oxigênio.³² Portanto, as propriedades ácido-base devem estar relacionadas com a eletronegatividade dos sólidos e com as correspondentes energias de abstração dos prótons.¹⁹ A força ácida de sítios de Brønsted depende também de seu ambiente, i.e., depende da composição química e da estrutura da zeólita.^{29,30} Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas, e que o melhor modo de distinguir grupos hidroxila de forças ácidas diferentes é usando a energia de suas dissociações heterolíticas. Isso pode ser estimado indiretamente medindo-se a interação de grupos hidroxilas com moléculas prova básicas adsorvidas.¹⁹

1.1.4 Sítios ácidos de Lewis

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina formadas por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted. Dependendo da natureza do cátion, eles podem conter grupos hidroxilas gerados por hidrólise parcial da água. Esses cátions juntamente com os átomos de oxigênio adjacentes da rede irão agir como

pares ácido-base de Lewis e podem polarizar ligações em moléculas reagentes. Agregados de óxidos de alumínio contendo átomos de Al em coordenação octaédrica e tetraédrica serão normalmente sítios de Lewis mais fortes que contraíons metálicos.³⁰ Estas espécies de alumínio fora da rede (*extra framework aluminum* ou EFAL) são classificadas principalmente como condensadas ou não-condensadas e podem: bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton; aumentar a acidez de um sítio de Brønsted devido a efeitos de polarização;³⁶ ou bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas. Embora alguns autores^{37,38} cite as espécies condensadas como fases de Al₂O₃, formadas principalmente na superfície externa da zeólita, a estrutura destas espécies EFAL não são completamente conhecidas. As espécies não-condensadas podem assumir diversas formas (e.g., Al³⁺, Al(OH)²⁺, AlO⁺, Al(OH)₂⁺, AlO(OH), Al(OH)₃, etc.).³⁹ Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo, aumentar e diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química; e catalisar uma transformação química.

1.1.5 Influência da composição química e da estrutura no número e força dos sítios ácidos

Teoricamente, numa zeólita protônica, um próton deve agir como cátion de compensação para cada Al³⁺ da rede e, portanto quanto maior o número de átomos de alumínio na rede, maior o número de potenciais sítios ácidos. Desse modo, o número total de sítios ácidos de Brønsted presentes numa zeólita depende da razão Si/Al da rede.¹⁹

Devido à instabilidade da ligação Al-O-Al, apenas metade de todos os átomos de silício podem ser substituídos por átomos de alumínio num material zeolítico (Regra de Loewenstein). Portanto, a menor razão Si/Al possível é a unidade. Nesta configuração, estruturas zeolíticas têm um sítio de Al cercado por 4 átomos de Si como os vizinhos mais próximos (2ª esfera de coordenação) e vários átomos de Al na 4ª esfera de coordenação como os vizinhos seguintes mais próximos (*next nearest neighbors* ou NNN). Tem sido demonstrado,⁴⁰⁻⁴³ que a força ácida de um determinado sítio aumenta quando o

número de átomos de Al nas posições NNN, relativas a este sítio, diminui. Desse modo, um tetraedro de Al completamente isolado, i.e., sem átomos de Al na quarta esfera de coordenação (0 NNN), terá o tipo de sítio de Brønsted mais forte³⁰ (vide Figura 10). Teraishi e Akanuma⁴⁴ observaram, através de simulações computacionais, que os efeitos da substituição de átomos de Si ou Al em sítios NNN na força ácida não são uniformes e que as variações da força ácida estão relacionadas a efeitos eletrostáticos ao invés de eletrônicos.

A força ácida de sítios de Brønsted também depende de sua geometria local, i.e., de ligações T-O e ângulos T-O-T (a estrutura da zeólita).^{30,45} Cálculos computacionais demonstraram que a energia de desprotonação da ponte Si(OH)Al diminui com o aumento do ângulo T-O-T e conseqüentemente, a acidez correspondente aumenta.^{19,46}

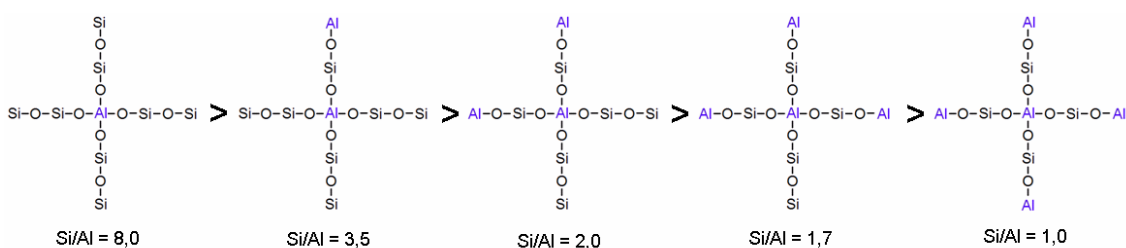


Figura 10: Influência da razão Si/Al na força ácida de zeólitas.

1.2 Propriedades ácidas dos heteropoliácidos

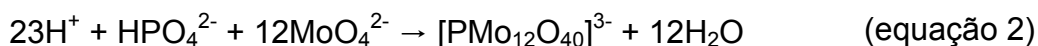
1.2.1 Desenvolvimento histórico

Em 1826, Jöns Jakob Berzelius (1779 - 1848) descreveu a formação de um precipitado amarelo após adicionar molibdato de amônio a ácido fosfórico.⁴⁷ Este composto, agora conhecido como $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, foi o primeiro exemplo de um polioxometalato e em 1908, aproximadamente 750 polioxometalatos (POM's) já haviam sido reportados.⁴⁸ No entanto, a estrutura desses materiais permaneceu um mistério por mais de um século desde a sua descoberta. Apesar de A. Werner, A. Miolati, A. Rosenhein e L. Pauling terem proposto diversas estruturas, foi J. F. Keggin que em 1933 resolveu a estrutura do $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por difração de raios-X.⁴⁸ Em 1948, H. T. Evans⁴⁹ determinou a estrutura do $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, outro tipo de ânion polioxometalato

cuja estrutura havia sido proposta por J. S. Anderson doze anos antes para o ânion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.⁵⁰ Em 1953, B. Dawson⁵¹ reportou a estrutura de um novo ânion, o $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, cuja estrutura se mostrou estar relacionada com a de Keggin. No início da década de 1970, a química dos polioxometalatos sofreu uma grande expansão. Esse período está associado com o extensivo trabalho de diversos grupos de pesquisa, especialmente os de P. Souchay (França), R. Ripan (Romênia), V. I. Spitsyn (antiga União Soviética), K. F. Jahr (Alemanha), L. G. Sillén (Suécia) e L. C. W. Baker (Estados Unidos).^{47,48} Nas décadas de 1980 e 1990, o número de grupos envolvidos na área aumentou paralelamente com a expansão das aplicações dos polioxometalatos e em 1995, as estruturas de aproximadamente 180 POM's já haviam sido reportadas.⁴⁸ A aplicação de técnicas modernas de caracterização permitiu um maior entendimento dos princípios estruturais dos polioxometalatos e suas propriedades. Entretanto, questões fundamentais relacionadas à estrutura, mecanismos de síntese e reatividade desses materiais ainda permanecem sem resposta.

1.2.2 Definição e nomenclatura

Os polioxometalatos (também chamados heteropoliânions, polioxoânions ou poliânions) podem ser definidos como oxoânions poliméricos que são formados pela condensação de um ou mais oxoânions diferentes.⁵² Esses ânions são formados tipicamente em soluções aquosas ácidas, como ilustrado nas equações 1 e 2, e podem ser isolados como sólidos com os cátions de compensação apropriados (e.g., H^+ , NH_4^+ , etc.):⁴⁸



Geralmente, dois tipos de polioxometalatos são distinguidos baseando-se em sua composição química: isopoliânions e heteropoliânions. Esses ânions podem ser representados pelas seguintes fórmulas gerais:⁴⁸



onde M é o átomo periférico ou adenda e X o heteroátomo, também chamado de átomo central quando localizado no centro do poliânion.⁴⁸

A IUPAC^{53,54} desenvolveu uma nomenclatura sistemática para os polioxometalatos, onde os átomos metálicos, e às vezes os de oxigênio, são rotulados para evitar ambigüidades. No entanto, os nomes são muito longos e complicados e normalmente não são utilizados. Na prática, uma nomenclatura convencional simplificada, e às vezes trivial, é suficiente para reportar e extrair informações. Nesta tese será adotada a nomenclatura corrente, onde os polioxometalatos são tratados como compostos de coordenação.^{47,48} O heteroátomo, se presente, é tratado como átomo central do complexo e os átomos periféricos como ligantes. Nas fórmulas dos heteropoliânions, os heteroátomos são posicionados na frente dos átomos periféricos e os cátions de compensação antes dos heteroátomos. Os heteropoliânions são colocados entre chaves e, portanto, separados dos cátions de compensação, como ilustrado nos exemplos abaixo:

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	12-tungstossilicato ou dodecatungstossilicato
$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	ácido 12-molibdofosfórico
$\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	decamolibdodivanadofosfato de sódio

Para simplificar, os cátions de compensação, a carga do poliânion e os átomos de oxigênio podem ser omitidos. Por exemplo, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ pode ser abreviado para $\{\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\}$, ou PW_{12} ou HPW .⁴⁸

Quando os heteropoliânions têm prótons como cátions de compensação são chamados de heteropoliácidos (HPA's).

1.2.3 Estrutura de Keggin

Diversas estruturas e estequiometrias de polioxometalatos são conhecidas atualmente. O mínimo grau de condensação de átomos periféricos varia na faixa de 2 a 6, enquanto que o número máximo pode ir tão alto quanto algumas centenas.^{47,48} Apesar dos POM's apresentarem diversas estruturas importantes (e.g., Keggin, Wells-Dawson, Anderson-Evans, Dexter-Silverton,

etc.), apenas a estrutura de Keggin, a primeira a ser caracterizada, será descrita aqui.

A estrutura de Keggin é a estrutura conhecida mais adotada pelos polioxometalatos. Dentre uma grande variedade de heteropolicompostos, a estrutura de Keggin é a mais estável e, junto com seus derivados, a mais importante para catálise.^{48,55} O heteropoliânion de Keggin é tipicamente representado pela fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{x-}$, onde X é o átomo central (e.g., Si^{4+} , P^{5+} , etc.), x é o estado de oxidação e M é o íon metálico, normalmente Mo^{6+} ou W^{6+} . Os íons M^{6+} podem ser substituídos por vários outros íons metálicos (e.g., V^{5+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , etc.) ou misturas destes, em seus estados de oxidação mais altos (d^0 , d^1).^{47,55} No entanto, os elementos que podem exercer essa função parecem ser limitados àqueles que apresentam uma combinação favorável de raio iônico e carga, e a capacidade de formar ligações M-O $d\pi-p\pi$. Já para o heteroátomo X essa restrição não ocorre.⁴⁷ De fato, já foram reportados mais de 65 elementos de todos os grupos da Tabela Periódica, exceto os gases nobres, ocupando a posição de átomo central em diversos POM's.

O ânion de Keggin tem um diâmetro de 12 Å e é composto de um tetraedro XO_4 central rodeado por 12 octaedros MO_6 compartilhados pelos vértices e arestas (Figura 11).^{48,55,56} Os octaedros são arranjados em quatro grupos M_3O_{13} , onde cada grupo é formado por três octaedros com

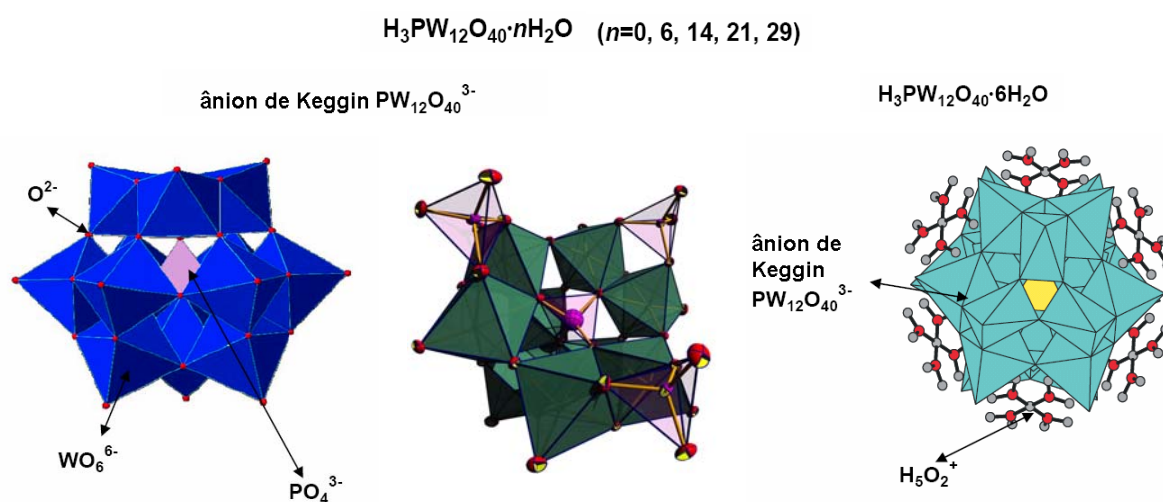


Figura 11: Representações do ânion de Keggin e do HPW hexahidratado.⁵⁶

vértices compartilhados e tendo um átomo de oxigênio em comum que também é compartilhado pelo tetraedro central XO_4 .⁴⁸⁻⁵⁵ Cada um dos grupos M_3O_{13} pode ser rotacionado 60° em torno do seu eixo de simetria, o que leva a isômeros geométricos.⁴⁸ A estrutura da Figura 11 corresponde ao isômero α , o mais comum, da estrutura de Keggin. A rotação de um dos grupos M_3O_{13} produz o isômero β (vide Figura 12). A rotação de dois, três ou todos os quatro grupos M_3O_{13} produz os isômeros γ , δ e ε , respectivamente.⁴⁷ As espécies lacunárias do ânion de Keggin resultam da remoção de um ou mais átomos M.

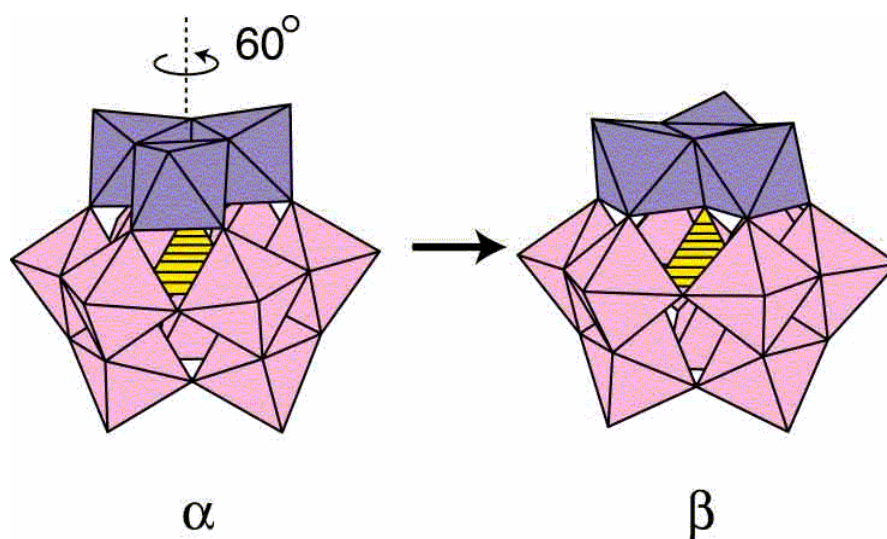


Figura 12: Estrutura de Keggin do ânion $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$: isômeros α e β .⁵⁷

1.2.4 Estrutura dos HPA's no estado sólido: estrutura primária, secundária e terciária

Para entender a catálise heterogênea dos HPA's é importante distinguir as duas classes estruturais chamadas estrutura primária e secundária. Os HPA's no estado sólido são cristais iônicos formados por grandes poliânions como a estrutura de Keggin na Figura 11 (estrutura primária), cátions, água de cristalização e outras moléculas. Esse arranjo tridimensional é a estrutura secundária (Figura 13a). A estrutura terciária teria como elementos o tamanho das partículas, a estrutura porosa, a distribuição dos poros na partícula, etc (vide Figura 13b).⁵⁸

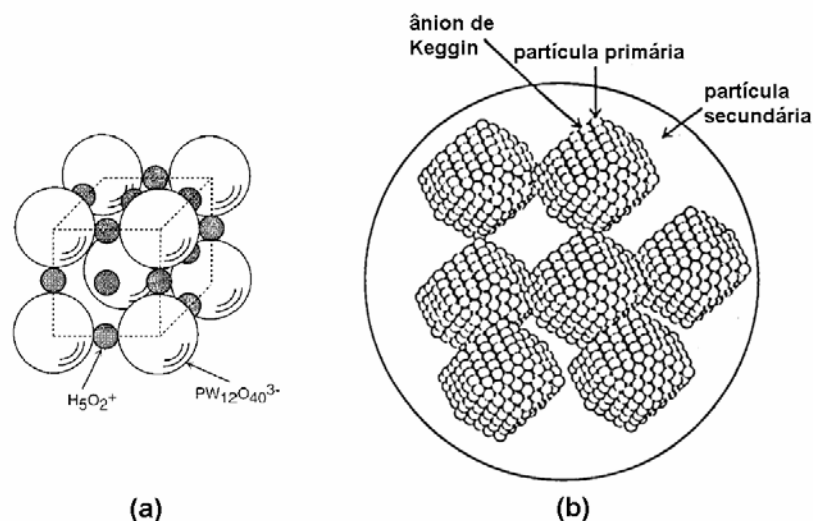


Figura 13: Estrutura de secundária (a) e terciária (b) dos HPA's.^{48,58}

1.2.5 Estrutura protônica

HPA's com a estrutura de Keggin são ácidos de Brønsted fortes.^{48,59,60} Dois tipos de prótons foram encontrados em HPA's sólidos: (i) prótons hidratados, $[H(H_2O)_n]^+$; e (ii) prótons não hidratados. Os prótons hidratados possuem uma alta mobilidade, enquanto que os não hidratados são muito menos móveis e estão localizados nos oxigênios periféricos do poliânion.⁴⁸ Os ânions de Keggin têm dois tipos de átomos de oxigênio externos como potenciais centros de protonação: (i) oxigênios terminais, M=O; e (ii) oxigênios ponte, M-O-M. Cálculos teóricos⁶¹ e de RMN^{62,63} de ¹⁷O indicaram que em poliânions livres em solução os átomos de oxigênio ponte estão protonados e são os mais básicos.

Em HPA's sólidos, os prótons, hidratados ou não, fazem parte da estrutura cristalina, ligando heteropoliânions vizinhos. Nesse caso, a localização dos prótons é determinada não apenas pela basicidade dos oxigênios externos, mas também pela energia do retículo cristalino.⁴⁸ Portanto, em HPA's cristalinos, os oxigênios terminais mais acessíveis estão protonados. Brown e colaboradores⁶⁴ reportaram a estrutura cristalina do H₃[PW₁₂O₄₀].6H₂O, onde os prótons hidratados estavam ligados aos oxigênios terminais e não aos oxigênios em ponte. Os sítios protônicos deste sólido são representados como íons H₅O₂⁺, que são espécies quase planares unidas por ligações hidrogênio, [H₂O...H⁺...OH₂]. Cada uma dessas espécies une quatro

heteropoliânions através de ligações hidrogênio com átomos de oxigênio terminais, W=O (Figura 14a).^{48,65,66} Vários tipos de prótons já foram identificados na estrutura do $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ sólido dependendo do grau de hidratação ($0 < n < 12$): H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ (vide Figura 14).⁶⁷

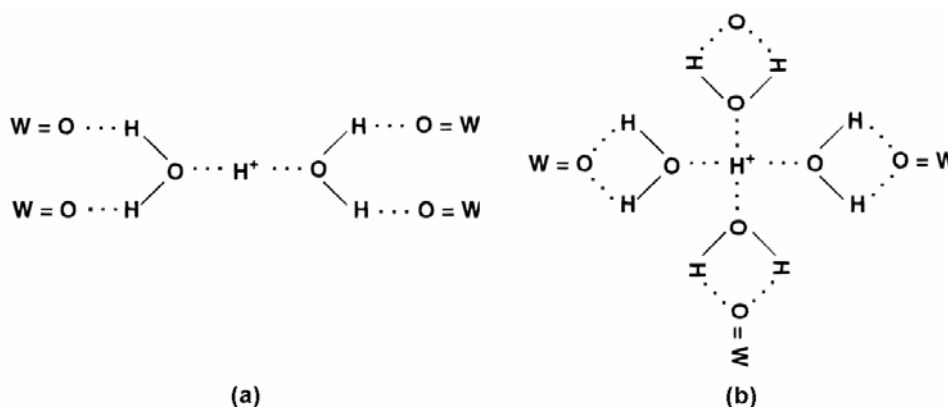


Figura 14: Estrutura de sítios protônicos em $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (a)⁵⁵ e $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$ (b).

1.3 Objetivos do Trabalho

Atualmente, catalisadores heterogêneos são comumente utilizados na indústria química¹⁹ e se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais, incluindo, refino de petróleo, craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa em gasolina de alta octanagem, separação de gases, tratamento de água e em síntese orgânica na produção de produtos químicos finos e especializados.⁶ Estas aplicações requerem a melhor caracterização possível das propriedades físico-químicas desses materiais.⁶⁸ Um dos problemas chave na área de catálise, devido a dificuldades experimentais e teóricas intrínsecas, é a determinação de parâmetros de acidez (quantidade, natureza e força dos sítios) em catalisadores sólidos ácidos e sua correlação com conversão catalítica.⁶⁹

O trabalho apresentado nesta tese envolve o estudo da acidez de zeólitas e heteropoliácidos e da correlação entre os parâmetros de acidez obtidos e a atividade catalítica desses materiais utilizando reações modelo. Para a caracterização da superfície ácida dos catalisadores utilizou-se como

principal ferramenta o Método Cal-Ad (calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida), um dos métodos mais completos para caracterização da acidez de um sólido ácido.^{59,60,70-73} Esta técnica permite analisar quantitativamente a distribuição de força ácida em catalisadores heterogêneos e obter parâmetros termodinâmicos (número de sítios, constante de equilíbrio, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) para cada um dos diversos sítios presentes no sólido.

A atividade dos catalisadores será avaliada nas reações de hidroisomerização-craqueamento e esterificação. Na primeira o estudo da atividade, estabilidade e seletividade das zeólitas USY e BEA antes e após a incorporação de platina, bem como a de HPA's, será feito utilizando-se a conversão do decano, sob alta pressão de hidrogênio, como reação modelo. A maioria dos estudos publicados envolvendo a conversão do decano são feitos em condições de pressão atmosférica, mas as conclusões não são facilmente extrapoláveis para outras condições de processo, principalmente no que se refere à seletividade e estabilidade à desativação do catalisador. Desse modo, teve-se como objetivo, realizar testes em condições de pressão total próximas àquelas normalmente utilizadas num processo industrial e sob pressão parcial de hidrogênio mais alta, onde se espera desfavorecer a formação de precursores de coque e prevenir a desativação. Já para reação de esterificação, teve-se como objetivo usar uma rota alternativa para produção de biodiesel. A esterificação de borra ácida, sub-produto relativamente barato de refinarias de óleos vegetais e rico em ácidos graxos livres, apresenta grande potencial para produção do biocombustível. Em ambas as reações serão feitos estudos de correlação entre os resultados de atividade catalítica e os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo método Cal-Ad.

A organização dos resultados foi subdividida em 3 capítulos. O capítulo 2 descreve detalhadamente as técnicas e condições experimentais utilizadas no trabalho para a caracterização estrutural e determinação da acidez. Os materiais preparados foram caracterizados por ICP-AES (espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado), AAS (espectroscopia de absorção atômica), DRX (difração de raios-X), TG/DTG/DTA (termogravimetria, termogravimetria derivada e análise térmica diferencial), RMN (ressonância magnética nuclear) no estado sólido de ²⁹Si e ²⁷Al, FTIR (espectroscopia na

região do infravermelho com transformada de Fourier), DRIFTS (espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier) e Cal-Ad. Em adição, será reportada no capítulo 2 a modificação de um calorímetro isoperibol para titulações heterogêneas, a construção de uma montagem para adsorção química gasosa simultânea em diversas amostras, e a construção de um mini multi-reator de vidro para experimentos em pequena escala sob pressão. No capítulo 3 serão discutidos os resultados de caracterização estrutural e de acidez, bem como os resultados das reações modelo testadas e suas correlações com os parâmetros de acidez obtidos para os catalisadores. Além disso, será descrito o desenvolvimento de dois novos métodos espectroscópicos, utilizando FT-Raman e FTIR, para a determinação da conversão de ácidos graxos em biodiesel na reação de esterificação. Finalmente, no capítulo 4 serão feitas as conclusões finais.

capítulo

2

Experimental

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

- Zeólita USY (CBV 500) na forma amoniaca (NH_4USY) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6$, área superficial = $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, parâmetro de cela unitária = 24,53 e 0,2 % em massa de Na_2O ;
- Zeólita beta (CP814E) na forma amoniaca (NH_4BEA) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, área superficial = $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 0,05 % em massa de Na_2O ;
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,995$ %, Aldrich;
- Os HPA's, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ e $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ foram obtidos por Dias e colaboradores;^{72,73}
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pureza $\geq 99,5$ %, Vetec;
- Cicloexano, C_6H_{12} , pureza ≥ 99 %, Vetec;
- Decano, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, pureza ≥ 99 %, Vetec;
- Ácido Oléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, Vetec;
- Etanol (EtOH), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pureza $\geq 99,8$ %, Vetec;
- Hexano, C_6H_{14} , pureza ≥ 95 %, Vetec;
- Eicosano, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, pureza ≥ 99 %, Aldrich;
- Hexacloro-1,3-butadieno (HCBD), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCCl}=\text{CCl}_2$, pureza ≥ 97 %, Aldrich;
- Clorofórmio deuterado, CDCl_3 , pureza ≥ 98 %, Cambridge Isotope Laboratories;
- Tetrametilsilano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, 0,03% em CDCl_3 , Aldrich;
- Solução padrão 1000 ppm de Si em H_2O para ICP-AES, Vetec;
- Solução padrão 1000 ppm de Al em HCl 5 % para ICP-AES, Vetec;
- Solução padrão 1000 ppm de Na em HNO_3 5 % para AAS, Vetec;
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , pureza ≥ 95 %, Vetec;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, pureza ≥ 37 %, Vetec;
- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza ≥ 99 %, Vetec;

- Peneira molecular 3A, Aldrich;
- Pentóxido de fósforo, P_2O_5 , pureza $\geq 98\%$, Merck;
- Hidreto de cálcio, CaH_2 , pureza $\geq 98\%$, Merck;
- Cloreto de amônio, NH_4Cl , pureza $\geq 99\%$, Vetec;
- Metaborato de lítio, $LiBO_2$, pureza $\geq 99\%$, Vetec;
- Silício elementar, Si, Fluka AG;
- Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99,5\%$, Merck;
- Nitrato de alumínio hexahidratado, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, pureza $\geq 98\%$, Vetec;
- Cloreto de sódio, $NaCl$, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$, pureza $\geq 99,9\%$, JT Baker;
- α -alumina, $\alpha-Al_2O_3$, pureza $\geq 99\%$, Aldrich;
- γ -alumina; $\gamma-Al_2O_3$, pureza $\geq 99,9\%$, Alfa Aesar;
- Caulim, $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ ($1 \leq m \leq 3$ e $2 \leq n \leq 4$), Botica;
- Hidrogênio, H_2 , pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;
- Ar sintético, pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;
- Hélio, He, pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;
- Nitrogênio, N_2 , pureza $\geq 99,999\%$, White Martins.

2.2 Identificação das amostras

Embora exista uma fórmula química cristalina da IUPAC²⁵ para descrever os materiais zeolíticos, onde os elementos químicos são confinados dentro de colchetes apropriados (| | para as espécies “hóspedes” e [] para os átomos da estrutura). Por exemplo:

- $|Na^+_{12}(H_2O)_{27}|_8 [Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ -LTA ou $|Na| [Al-Si-O]$ -LTA;
- $|Na_{58}| [Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ -FAU ou $|Na| [Al-Si-O]$ -FAU.

as amostras utilizadas nesta tese serão descritas usando-se os códigos mnemônicos de três letras ou os de corrente uso precedidos pelo cátion de compensação, i.e., NaFAU ou HZSM-5.

2.3 Preparação dos catalisadores

As zeólitas USY e BEA na forma protônica (HUSY e HBEA, respectivamente) foram obtidas por calcinação do material de origem (NH_4USY e NH_4BEA , respectivamente) em um forno a $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 8 h. A zeólita beta também foi calcinada a 450 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h (HBEA_450 e HBEA_700, respectivamente).

Os catalisadores bifuncionais (Pt/HUSY e Pt/HBEA) foram preparados por impregnação incipiente. Cada zeólita na forma protônica foi adicionada a uma solução $0,2\text{ mol L}^{-1}$ de HCl (3 mL g^{-1}) contendo a quantidade necessária de ácido hexacloroplatínico para preparar catalisadores com 1 % de Pt em peso. A suspensão foi então aquecida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida sob agitação até a secura.

2.4 ICP-AES & AAS

2.4.1 Digestão das amostras

Misturou-se $0,05\text{ g}$ de cada amostra (zeólitas NH_4USY e NH_4BEA) com $0,17\text{ g}$ de LiBO_2 . A mistura foi colocada em um cadinho de platina e aquecida em um forno a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min. Depois de resfriado até $800\text{ }^\circ\text{C}$, dissolveu-se o composto vítreo em 200 mL de solução de HCl 2 mol L^{-1} , com agitação magnética e aquecimento brando, por aproximadamente 2 h e depois diluiu-se para 500 mL (solução 1, determinação do Na e Al). Outra solução foi preparada para determinação do Si (elemento mais concentrado nas amostras), diluindo-se uma alíquota de 10 mL da solução 1 para 100 mL (solução 2).

2.4.2 Análise das amostras

O conteúdo de Si e Al nas amostras foi determinado por ICP-AES em um aparelho da Spectroflame (modelo FVMØ3). Já o conteúdo de Na foi determinado por AAS em um aparelho da Perkin-Elmer (modelo 603). A partir de padrões de Si, Al e Na, prepararam-se cinco soluções multielementares na faixa de 1 a 5 ppm. As curvas analíticas de intensidade vs. concentração (Figuras 15 e 16) foram obtidas fazendo-se leituras nas linhas de emissão ou absorção dos elementos: $251,61\text{ nm}$ para o Si, $308,21\text{ nm}$ para o Al e $294,7\text{ nm}$

para o Na. Desta forma, analisou-se as soluções 1 e 2 nas linhas de emissão acima mencionadas e através das equações de inclinação da reta de regressão linear das curvas analíticas determinou-se o conteúdo total desses elementos nas amostras. De posse desses valores foi possível calcular a razão Si/Al molar das amostras e obter as respectivas fórmulas químicas.

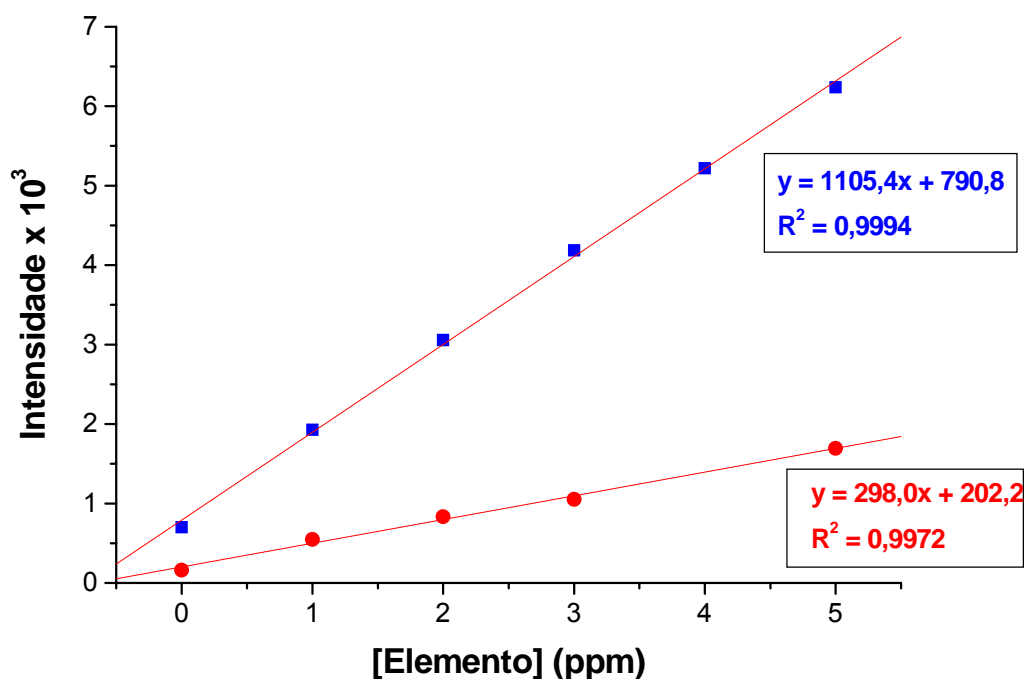


Figura 15: Curvas analíticas para os elementos Si (●) e Al (■).

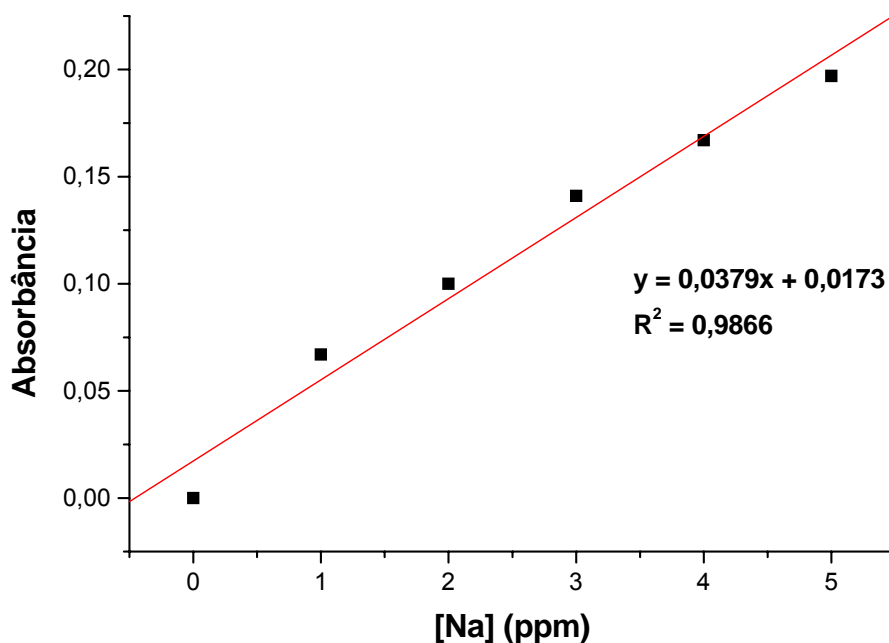


Figura 16: Curva analítica para o elemento Na.

2.5 Difração de raios-X (DRX)

Os espectros de DRX foram obtidos a 2° min^{-1} com um difratômetro da Rigaku (modelo D/MAX-2A/C) com radiação $\text{CuK-}\alpha$. A determinação da porcentagem de cristalinidade relativa foi calculada por comparação da soma das intensidades dos principais picos de difração com a somatória das intensidades dos mesmos picos de difração de uma amostra padrão, de acordo com a equação abaixo:¹⁸

$$\%C = \left[\frac{\text{intensidades da amostra}}{\text{intensidades do padrão}} \right] \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Os cálculos de cristalinidade para a zeólita beta foram feitos usando-se todos os picos do difratograma e utilizando o material de origem (NH_4BEA) como referência. O grau de cristalinidade da zeólita HUSY foi determinado comparando-se a soma das alturas dos picos das reflexões [220], [311], [331], [511,333], [440], [533], [642], [822,660], [555,751] e [664] com as da NH_4USY .¹⁸ A determinação do parâmetro de cela unitária antes e após calcinação foi feita utilizando-se cada uma das reflexões [440], [533], [642] e [555] na equação 4. A média dos valores obtidos com as reflexões acima fornece o valor da cela unitária:¹⁸

$$a = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{equação 4})$$

onde, $d_{hkl} = (\lambda/2\text{sen}\theta)$ em Å (Lei de Bragg). Silício elementar foi misturado com as amostras (15 % em massa) e usado como padrão interno (reflexão [111] em $2\theta = 28,4$). A razão Si/Al da rede foi calculada de acordo com a equação 5:⁷⁴

$$N_{Al} = 107.1(a_o - 24,238) \quad (\text{equação 5})$$

onde N_{Al} é o número de átomos de Al por cela unitária e a_o é o tamanho de cela unitária em Å.

2.6 Análise térmica

As curvas TG/DTG/DTA foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. Todos os experimentos foram realizados aquecendo-se as amostras até 1000 °C a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂ ou ar sintético a 100 mL min⁻¹. α-Alumina foi utilizada como referência para todas as análises.

2.7 MAS RMN de ²⁹Si e ²⁷Al no estado sólido

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe CP/MAS de 7 mm. Os espectros de MAS ²⁷Al (78,17 MHz) foram obtidos numa velocidade de 6 KHz, duração do pulso de 1,0 μs (π/20) com intervalo entre pulsos de 0,4 s e 6000 varreduras foram adquiridas para cada espectro. O espectro foi referenciado ao Al(H₂O)₆³⁺. Espectros de MAS ²⁹Si (59,60 MHz) foram obtidos numa velocidade de 3 KHz, duração do pulso de 5,5 μs (π/2) com intervalo entre pulsos de 20 s e 500 varreduras. O espectro foi referenciado ao Caulim. Durante os experimentos de CP/MAS 1000 varreduras foram adquiridas usando-se duração do pulso de 5,5 μs com intervalo de 10 s e tempo de contato de 2000 μs. Os espectros foram referenciados ao Caulim. Os espectros de MAS ²⁹Si foram deconvoluídos utilizando o programa Origin 5.0 da Microcal.

Para os cálculos da razão molar Si/Al da rede a partir do espectro de MAS ²⁹Si usou-se a equação 6.⁷⁵ A razão Si/Al da rede também pode ser calculada usando-se a razão Si/Al total obtida por ICP-AES e as intensidades relativas dos picos de Al tetraédrico (Al_{T_d}) e Al fora da rede (Al_{EFAL}) presentes no espectro de ²⁷Al MAS das amostras (equação 7)⁷⁶ (vide Anexo A):

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25n [I_{Si(nAl)}]} \quad (\text{equação 6})$$

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \left(\frac{Si}{Al}\right)_{total} \left[\frac{(I_{Al_{T_d}} + I_{Al_{EFAL}})}{I_{Al_{T_d}}} \right] \quad (\text{equação 7})$$

2.8 RMN de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75,46 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com sondas ATB e SW de 5 mm usando CDCl_3 como solvente. Os espectros de ^1H foram obtidos com duração do pulso de 45° , intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS (δ 0). Os espectros de ^{13}C foram obtidos com duração do pulso de 45° , intervalo entre pulsos de 0,28 s e 300 varreduras. Os espectros foram referenciados ao CDCl_3 (δ 77,0).

2.9 FTIR, DRIFTS & HATR

Espectros de FTIR da região estrutural e após os experimentos de adsorção foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 da Bruker equipado com um detector DTGS, usando-se pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 128 varreduras.

As razões Si/Al da rede para as zeólitas Y foram calculadas utilizando-se a equação abaixo:⁷⁷

$$x = 3,857 - 0,00621w_{DR} (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{equação 8})$$

para $0,1 < x < 0,3$, onde w_{DR} é o modo de vibração dos anéis duplos na região entre 570 e 600 cm^{-1} e $x = [1 + (\text{Si}/\text{Al})]^{-1}$.

Espectros de DRIFTS da região de estiramento OH, foram obtidos em um acessório de reflectância difusa da HARRICK (The Praying Mantis™) equipado com uma cela para alta temperatura com janelas de KBr (Figura 17). As amostras foram colocadas na cela sem empacotamento ou diluição e desidratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 1 h no vácuo ou fluxo de N_2 (99,999 %, White Martins) e depois resfriadas a $50\text{ }^\circ\text{C}$, aonde os espectros foram adquiridos como absorbância (4 cm^{-1} de resolução e 256 varreduras). Para o branco dos espectros utilizou-se um espelho de alinhamento dentro da cela nas mesmas condições da amostra.

Espectros de HATR (reflectância total atenuada horizontal) foram obtidos em um acessório da PIKE equipado com uma cela para amostras líquidas com

superfície de seleneto de zinco (cristal de ZnSe) e ângulo de incidência de 45°. Os espectros foram adquiridos como absorvância (4 cm⁻¹ de resolução e 128 varreduras) e para o branco utilizou-se a cela vazia nas mesmas condições da amostra.

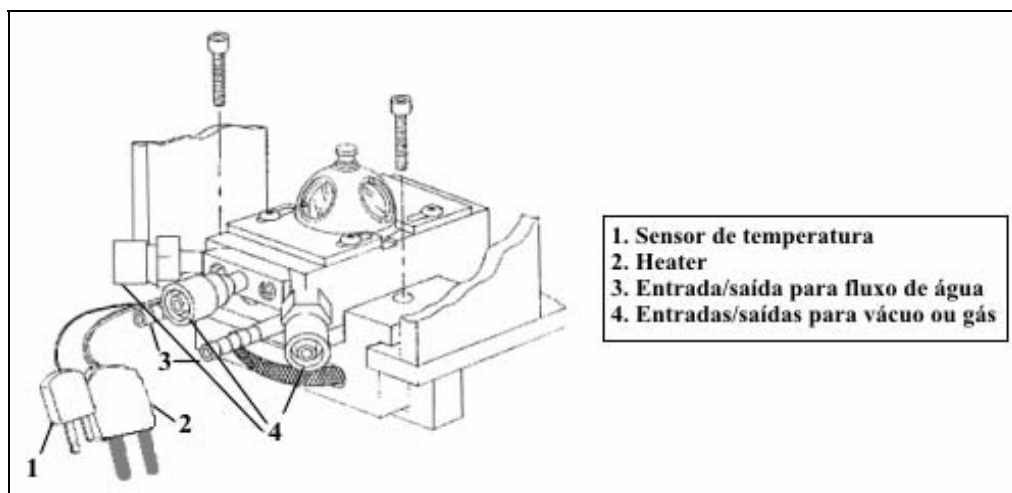


Figura 17: Esquema da cela para alta temperatura do acessório de DRIFTS.⁷⁸

2.10 Espectroscopia Raman

Os espectros de FT-Raman foram adquiridos em um módulo FRA 106/S acoplado a um espectrômetro Equinox 55, ambos da Bruker, usando uma cubeta de quartzo de 1 cm com um espelho na direção do espalhamento (128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹). O *laser* de excitação (Nd:YAG) e a potência do *laser* foram de 1064 nm e 250 mW, respectivamente, e o sinal foi detectado por um detetor de Ge resfriado por N₂ líquido.

2.11 Experimentos de adsorção e calorimetria

2.11.1 Ativação das amostras

Antes dos experimentos de adsorção e calorimetria, todas as amostras foram secas a 300 °C em um reator de vidro construído no laboratório, sob vácuo, por 4 h. Detalhes do reator estão esquematizados na Figura 18. Após as 4 h de ativação, o reator foi resfriado sob vácuo até a temperatura ambiente, fechado e manipulado em uma câmara seca (N₂), aonde as amostras foram transferidas para frascos adequados e mantidos na câmara até o início do

experimento. A ativação das amostras foi feita no dia anterior ao experimento para evitar contaminação por água.

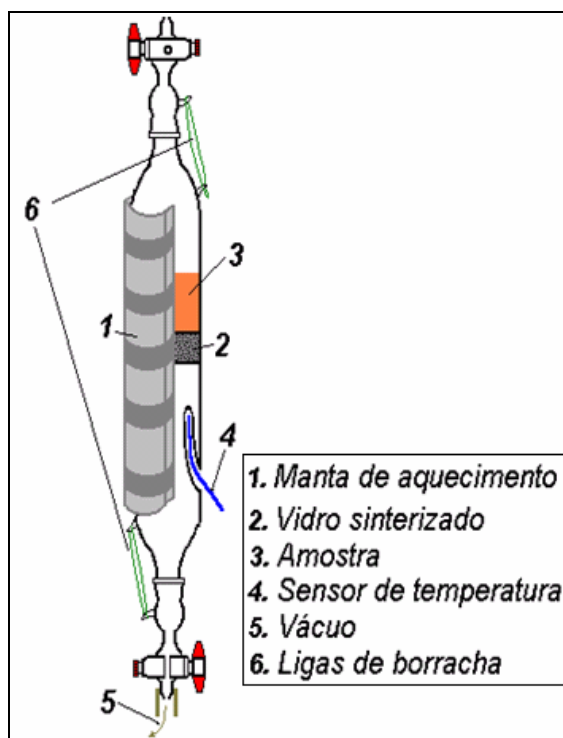


Figura 18: Esquema do reator de vidro construído no laboratório.

2.11.2 Adsorção de piridina em fase líquida

Piridina (Py) foi destilada sobre CaH_2 e cicloexano sobre P_2O_5 . Após a destilação ambos foram armazenados sobre peneira molecular 3A (ativada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h) e utilizados no dia seguinte à destilação em condições anídras.

Inicialmente, prepararam-se soluções de piridina em cicloexano na faixa de 8×10^{-6} até $5 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ e construiu-se uma curva analítica de absorvância vs. concentração (Figura 19), onde a inclinação da reta de regressão linear forneceu o valor de $1658,82\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para o coeficiente de absorvância molar (ϵ) da Lei de Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (\text{equação 9})$$

onde, A é a absorvância, b é o caminho ótico em cm e c é a concentração em mol L^{-1} .

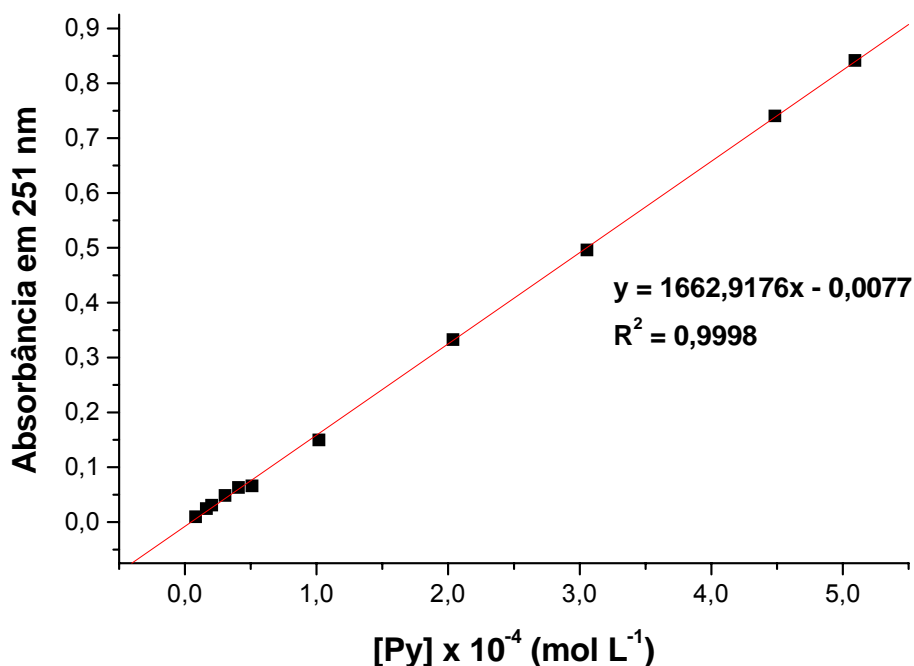


Figura 19: Curva analítica de piridina em cicloexano.

Todas as soluções de piridina em cicloexano foram feitas utilizando-se ambos os líquidos anidros e a absorbância singular da piridina em 251 nm foi medida usando-se um espectrofotômetro UV-VIS da Beckman (modelo DU 650) e cubetas de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm.

Uma solução 0,1 mol L⁻¹ de piridina em cicloexano foi adicionada ao sistema de uma bureta automática da Metrohm (modelo 665 Dosimat).

Numa câmara inerte, 0,50 g da zeólita e 50 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um balão fechado de fundo redondo de três bocas. O balão foi então adaptado à bureta automática e pequenas adições variando de 0,05 a 0,5 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ foram feitas. A cada adição o sistema era agitado durante 3 min e depois deixado em repouso por mais 5 min. Retirava-se então uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante com uma seringa de 1 mL e fazia-se a leitura em 251 nm. Para manter o volume do sistema constante adicionava-se 0,5 mL de cicloexano anidro à suspensão. A Figura 20 ilustra a cela de adsorção utilizada.

Com posse dos dados de absorbância e da curva analítica, pôde-se calcular a concentração de piridina em solução no equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pela zeólita.

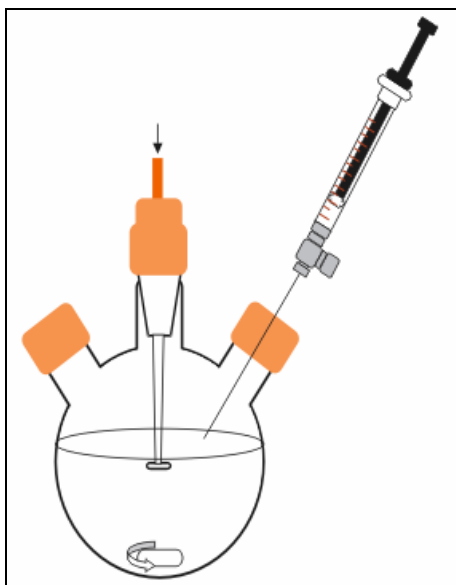


Figura 20: Cela de adsorção.

2.11.3 Calorimetria de piridina em fase líquida

As titulações calorimétricas foram realizadas em um Calorímetro Isoperibol da Calorimetry Sciences Corp. (Modelo 4300), detalhes do aparelho estão esquematizados na Figura 21. Todas as titulações foram feitas com o banho do calorímetro estabilizado em 26 °C. Uma seringa contendo 5 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de piridina em cicloexano foi fixada na montagem da bureta e o tubo de titulação purgado. Numa câmara inerte, 0,50 g da zeólita e 50 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um Dewar. Logo depois, o Dewar foi fixado ao calorímetro, tendo-se o cuidado de colocar um *O-ring* entre os dois, por uma braçadeira Thomas e imerso no banho (vide Figura 21). Após a estabilização do banho, iniciou-se a titulação por meio de um programa de computador fornecido pela CSC (ISCollect 1.0). Primeiramente, a temperatura dentro do Dewar foi elevada a 26°C e estabilizada. Logo depois, pequenas adições entre 0,05 e 0,35 mL foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura registrado. Após a titulação, foi feita uma calibração do sistema, onde o aquecedor de calibração dentro do dewar adicionou uma quantidade de calor conhecida. Desse modo, medindo-se o aumento de temperatura obteve-se a energia equivalente do sistema em cal °C⁻¹ e, conseqüentemente, o valor em calorias de todos os pontos da titulação.

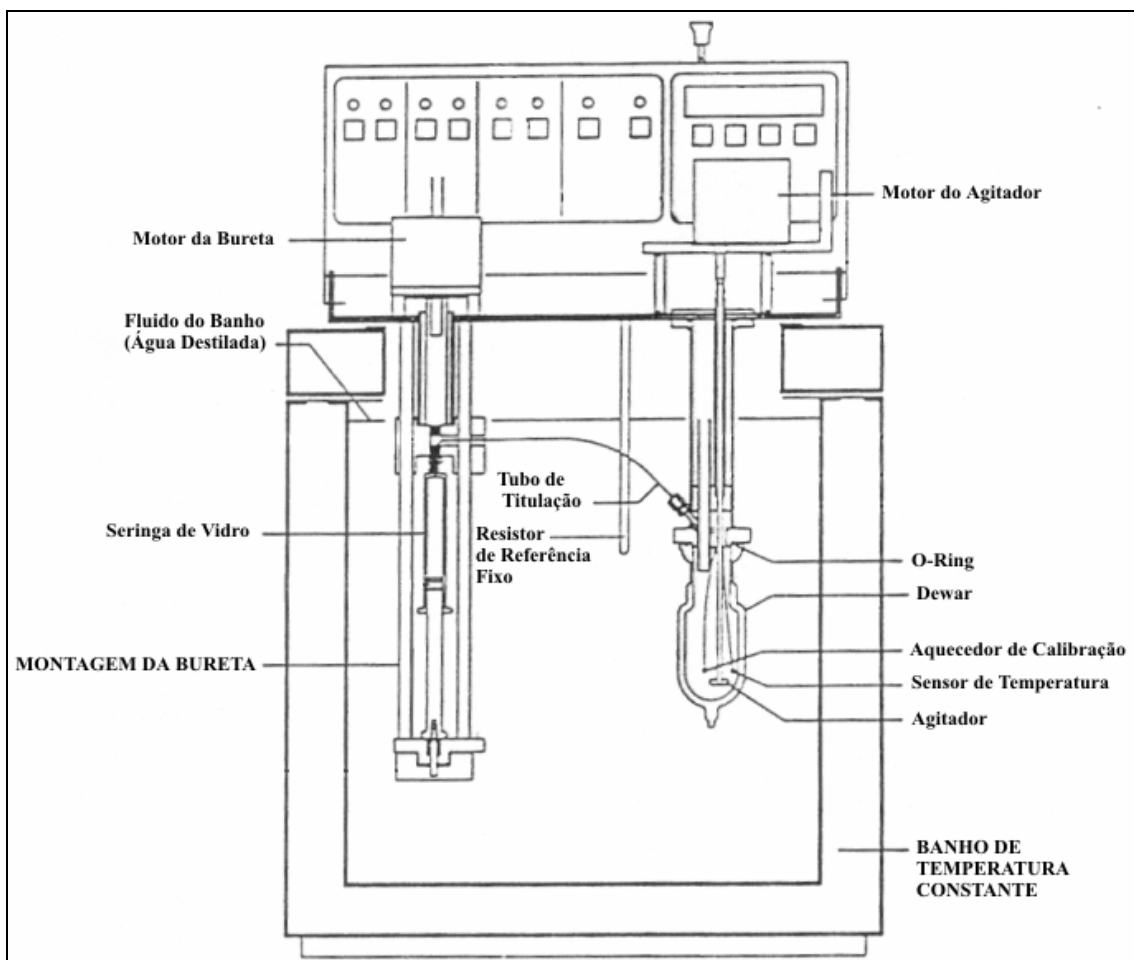


Figura 21: Esquema do calorímetro isoperibol.

2.11.4 Cal-Ad

Como o método Cal-Ad é uma combinação de duas técnicas, é importante que a concentração de base e a razão V/g sejam iguais em ambos os experimentos, onde, V é o volume de solução (L) e g é a massa do sólido (g). As isotermas de adsorção, concentração de base em solução no equilíbrio (mol L^{-1}) vs. quantidade de base adsorvida pelo sólido (mol g^{-1}), obtidas pelos experimentos de adsorção foram ajustadas a modelos de um, dois e três sítios baseados numa equação modificada de Langmuir.⁷⁹

$$S_T B = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \quad (\text{equação 10})$$

onde $S_T B$ é o número total de moles da base adsorvidos por grama do sólido, n_i é a quantidade de cada sítio diferente (mol g^{-1}), K_i é a constante de equilíbrio

para cada sítio ($L \text{ mol}^{-1}$) e $[B]$ é a concentração da base em solução no equilíbrio (mol L^{-1}). Estes ajustes foram feitos com um programa de computador usando uma rotina de cálculo numérico não-linear consistente com o modelo proposto. Desse modo, obteve-se estimativas de n 's e K 's para os diferentes sítios nos sólidos. Essas estimativas foram usadas para gerar as concentrações de base em solução no equilíbrio que são muito pequenas para serem medidas pelo experimento de adsorção e as concentrações de equilíbrio para cada adição de base no experimento calorimétrico. Ao invés de interpolar graficamente as isotermas de adsorção para obter essas concentrações, as isotermas foram ajustadas a séries polinomiais. Para dois sítios, a seguinte série foi usada:⁸⁰

$$\left(\frac{V}{g}\right)[T] = x^3[B]^3 + x^2[B]^2 + x[B] \quad (\text{equação 11})$$

onde, $x_3 = K_1K_2(V/g)$, $x_2 = n_1K_1K_2 + n_2K_1K_2 - (V/g)K_1K_2[T] + (V/g)K_1 + (V/g)K_2$ e $x = n_1K_1 + n_2K_2 - (V/g)K_1[T] - (V/g)K_2[T] + (V/g)$.

Os dados de concentração de base em equilíbrio assim obtidos foram usados para os ajustes da titulação calorimétrica usando-se a equação 12:

$$\frac{h}{g} = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \Delta H_i \quad (\text{equação 12})$$

onde, h é a soma do calor liberado do experimento calorimétrico (i.e., $h = \Sigma ([T] - [B])V\Delta H_i$), ΔH_i é a entalpia da cada sítio (kcal mol^{-1}), $[T]$ é a concentração total de base adicionada (mol L^{-1}) em cada adição do experimento calorimétrico e $[B]$ é a concentração de base em solução no equilíbrio (mol L^{-1}).

Os dados combinados de adsorção e calorimetria foram resolvidos para o melhor ajuste de n 's e K 's com um programa de computador usando uma rotina de cálculo numérico não-linear. Esses n 's e K 's foram usados nas expressões polinomiais para recalculas as concentrações de base em solução e os dados combinados novamente reajustados. Esse procedimento foi repetido até que os n 's, K 's e ΔH 's convergissem.

2.12 Modificação de um calorímetro isoperibol para titulações heterogêneas

Antes de discutir os dados de caracterização será reportada neste tópico a modificação do calorímetro isoperibol comercial descrito no item 2.11.3 para aplicação na caracterização de catalisadores heterogêneos.⁸¹ Esta modificação envolveu a construção de um agitador magnético submerso (Figura 22) e seu posicionamento no banho termostático do calorímetro (Figura 23).

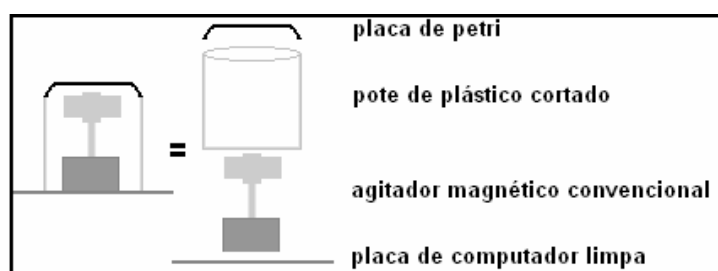


Figura 22: Construção do agitador magnético submerso.

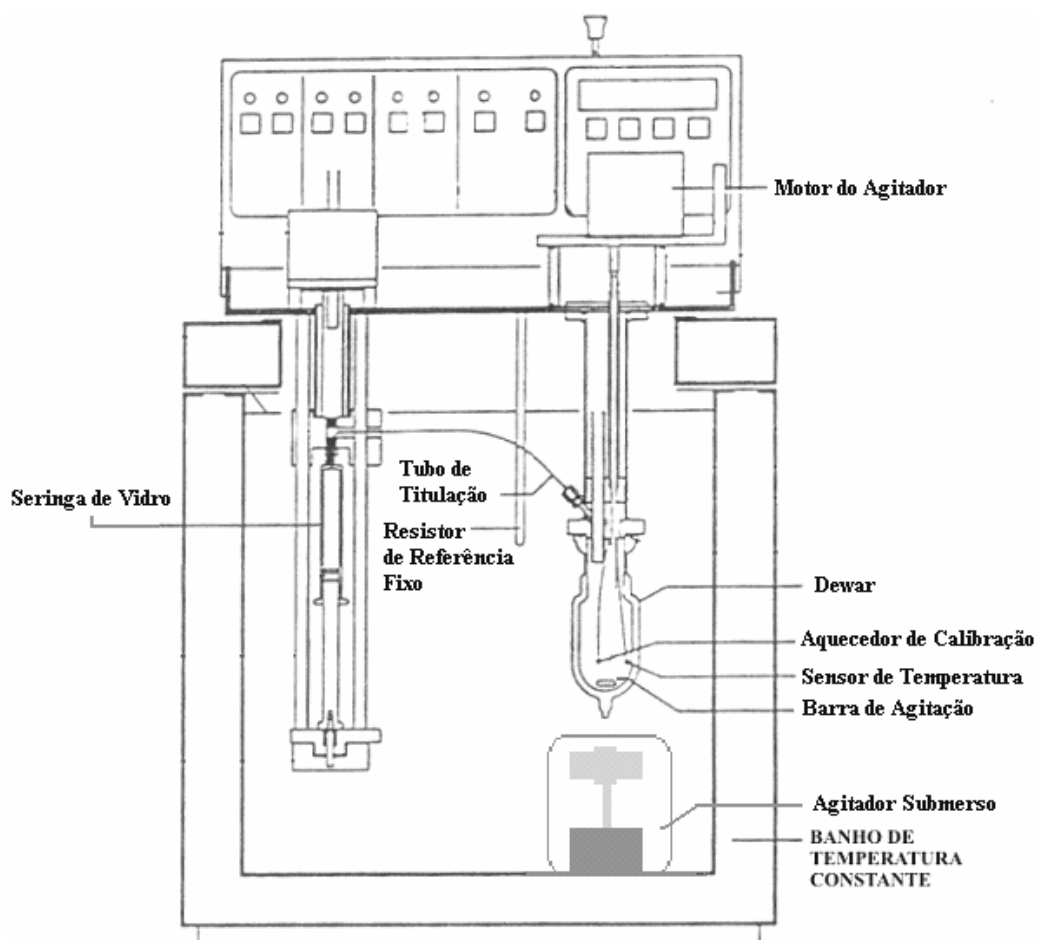


Figura 23: Esquema de funcionamento do calorímetro isoperibol modificado.

Os fios do agitador magnético foram protegidos por uma mangueira de silicone e conectados no lado de fora a um controlador de agitação. Todo material utilizado na construção do agitador magnético foi vedado com um adesivo de silicone comercial.

Três catalisadores foram selecionados para testar o efeito da nova agitação nas titulações calorimétricas: (i) a zeólita HBEA, que apresenta uma densidade pequena; (ii) a zeólita HUSY, que apresenta densidade intermediária; e (iii) o ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}]$ ou HPW), que apresenta uma densidade alta. Embora não haja dados na literatura sobre a densidade destes materiais, usou-se como referência a quantidade de catalisador necessária para preencher 1 cm^3 sem empacotamento. Os valores medidos foram: $0,08\text{ g cm}^{-3}$ para a HBEA, $0,31\text{ g cm}^{-3}$ para a HUSY e $1,68\text{ g cm}^{-3}$ para o HPW. As titulações foram realizadas antes e depois da modificação seguindo o procedimento descrito no item 2.11.3. Os calores medidos experimentalmente em cal foram convertidos em J ($1\text{ cal} = 4,184\text{ J}$) e a quantidade de piridina adicionada foi reportada em mmol g^{-1} (n_{Py} adc).

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos após adição de $0,05\text{ mL}$ da solução de piridina a uma suspensão de HPW em cicloexano. Antes da modificação o sinal apresentava bastante ruído (Figura 24) e baixo calor de interação ($46,0\text{ kJ mol}^{-1}$). Após a modificação, há uma intensa redução do ruído (Figura 25) e obteve-se um calor de interação correspondente ao relatado na literatura ($129,7\text{ kJ mol}^{-1}$).^{59,60} Além disso, a titulação após modificação rendeu 19 pontos experimentais (vide Figura 26), enquanto que antes da modificação só foi possível medir o calor de interação da 1ª adição, evidenciando que o tipo de agitação do sólido é um fator crítico nessas medições.

Tabela 2: Parâmetros obtidos do calorímetro antes e após a modificação.

Amostras	Parâmetros	Antes	Depois
HPW	$-\Delta H_{1^a\text{ adição}}\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	46,0	129,7
HPW	$-\Delta H_{\text{total}}\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	2,3	102,4
HUSY	$-\Delta H_{\text{total}}\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	72,0	102,6
HBEA	$-\Delta H_{\text{total}}\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	12,6	60,7

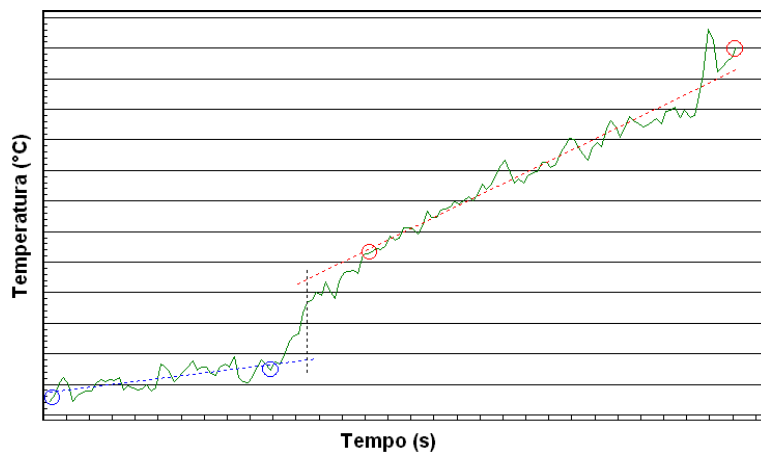


Figura 24: Primeira adição de piridina a uma suspensão de HPW em cicloexano antes da modificação do calorímetro.

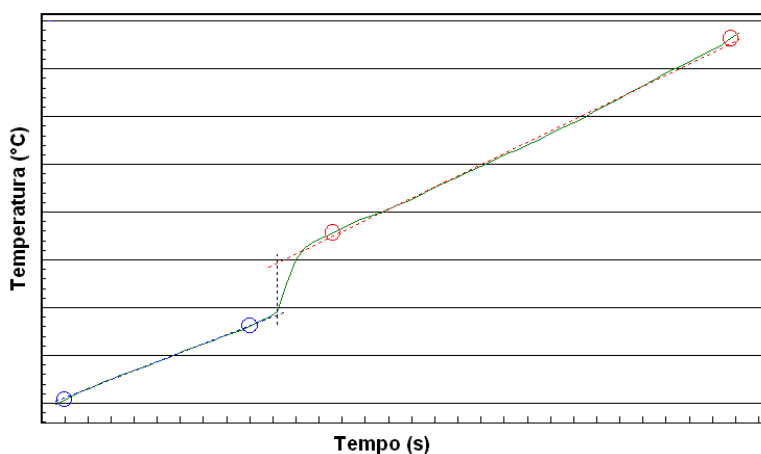


Figura 25: Primeira adição de piridina a uma suspensão de HPW em cicloexano após a modificação do calorímetro.

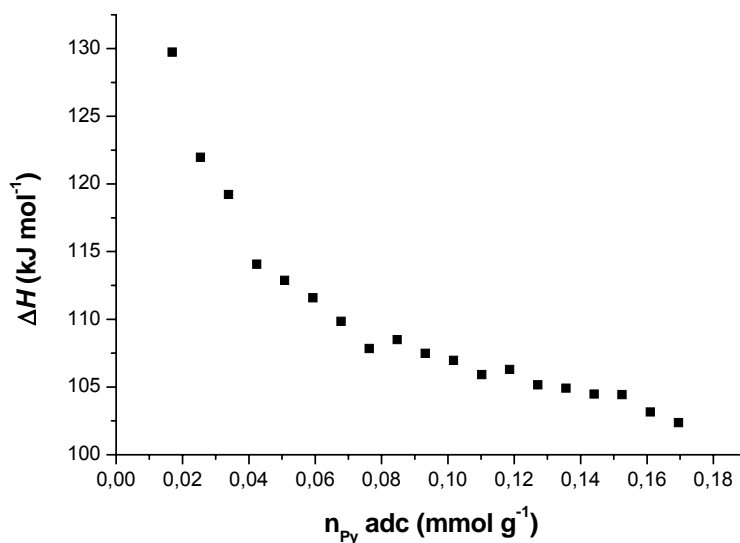


Figura 26: Titulação calorimétrica do HPW após modificação do calorímetro.

Ao utilizar catalisadores menos densos (zeólitas HUSY e HBEA) as corridas calorimétricas antes e após modificação apresentaram grandes diferenças (vide Tabela 2). Para a zeólita HUSY foi possível obter mais pontos experimentais durante a titulação. Enquanto que o calorímetro original forneceu 14 pontos experimentais (com calores variando de 132,7 até 71,4 kJ mol⁻¹),³³ a titulação calorimétrica após modificação rendeu 23 pontos experimentais e calores entre 135,8 e 97,9 kJ mol⁻¹ (Figura 27).

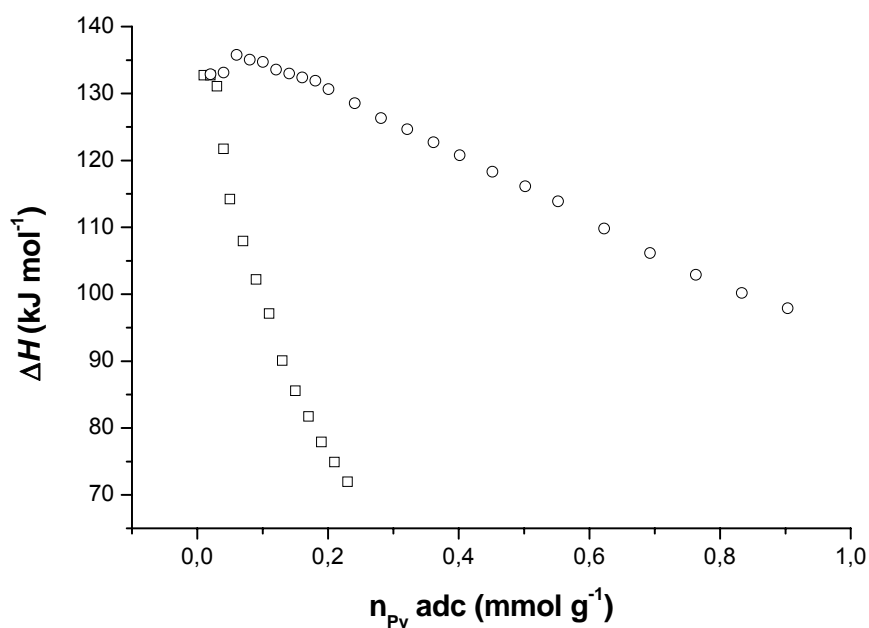


Figura 27: Titulação calorimétrica da zeólita HUSY antes (□) e após (○) modificação do calorímetro.

Já para zeólita HBEA, o catalisador utilizado de menor densidade, foi possível medir uma quantidade igual de pontos experimentais no calorímetro antes e após modificação (21 pontos). No entanto, os valores obtidos no calorímetro original foram bastante inferiores aos obtidos no calorímetro modificado (Figura 28). Enquanto os valores obtidos para o calorímetro sem modificação variaram entre 85,0 e 9,8 kJ mol⁻¹, no calorímetro modificado obteve-se calores de interação variando entre 107,4 e 60,6 kJ mol⁻¹.

Os resultados observados mostraram que a agitação original do calorímetro isoperibol, i.e., agitador de vidro vertical ou impulsor (vide Figura 21), não se mostrou adequada para a caracterização de materiais sólidos. As

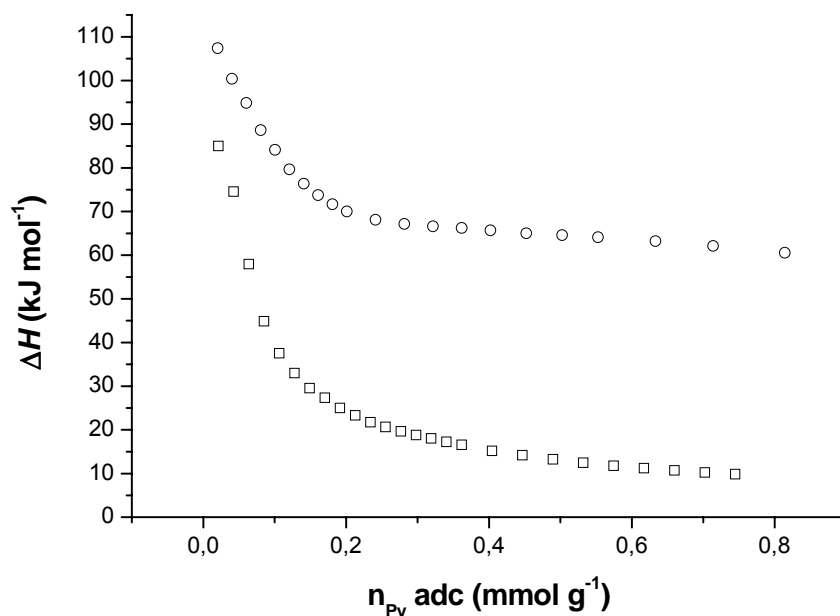


Figura 28: Titulação calorimétrica da zeólita HBEA antes (□) e após (○) modificação do calorímetro.

principais razões observadas foram: (i) a posição descentralizada do impulsor dentro do Dewar, o que não permitiu a construção de impulsores com pás maiores; (ii) o ruído causado pela colisão entre o impulsor e o sensor de temperatura. O motor de agitação e o impulsor eram conectados por uma longa haste de metal que quando sob forte agitação provocava uma grande oscilação do impulsor; e (iii) a velocidade de agitação entre 700 e 800 rpm. Embora o fabricante do aparelho indicasse que a marca de 1000 rpm pudesse ser atingida, o valor máximo alcançado não era suficiente para levantar os materiais sólidos no fundo do Dewar. Resultados na literatura⁸² têm mostrado que diversos parâmetros relacionados ao impulsor (e.g., posicionamento, diâmetro, tamanho e a espessura das pás, etc.) provocam um grande impacto no processo de mistura.

Todos os experimentos calorimétricos realizados para caracterização das zeólitas utilizadas nesta tese, e conseqüentemente para determinação dos parâmetros termodinâmicos pelo método Cal-Ad, foram realizadas com o calorímetro modificado.

2.13 Sistema para adsorção gasosa simultânea de piridina em catalisadores heterogêneos para análises térmicas e espectroscópicas

Curvas TG/DTG possibilitam avaliar as mudanças ocorridas quando materiais são submetidos a variações de temperatura⁸³ e podem ser ferramentas valiosas para caracterizar perfis de TPD (termodesorção programada) de catalisadores sólidos.⁸⁴ Pensando nisso, desenvolveu-se um sistema que permitiu a adsorção simultânea de piridina gasosa em diversos catalisadores heterogêneos para sua posterior análise por TG/DTG e FTIR.

Antes de iniciar o experimento, as amostras foram colocadas separadamente em cadinhos de platina ou alumina (entre 40 e 50 mg de amostra). Os cadinhos contendo as amostras foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e inseridos em um tubo de vidro. O tubo de vidro contendo as amostras foi então adaptado a um forno tubular da Thermolyne (Modelo F21135) e a entrada do tubo conectada a um sistema que permitiu, através de conexões, a passagem direta de N₂ anidro ou que o N₂ passasse primeiramente sobre piridina líquida antes de entrar no tubo. À saída do tubo conectou-se uma armadilha contendo solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl para neutralizar o excesso de base (Figura 29). As amostras foram primeiramente desidratadas a 300 °C sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹) por 1 h. Depois, resfriou-se o sistema para 100 °C onde permitiu-se a passagem do N₂ pela piridina por 1 h e, por fim manteve-se a temperatura a 100 °C por 2 h em fluxo de N₂ para remoção de piridina fisicamente adsorvida. Após o resfriamento do sistema, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.

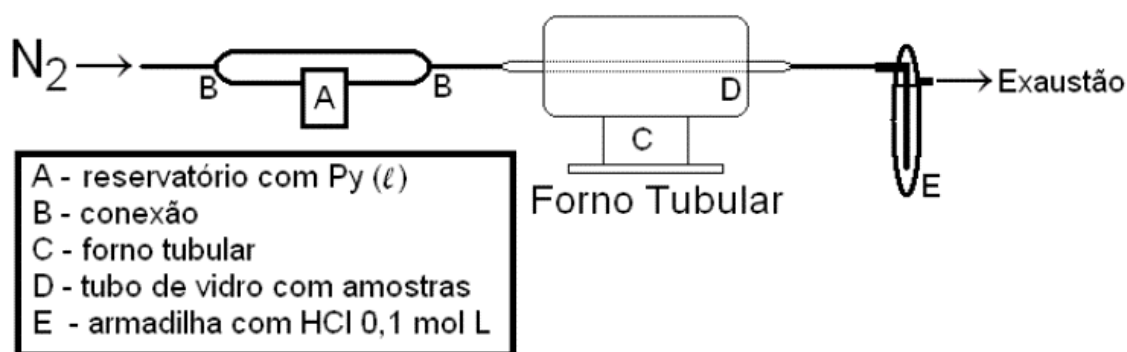


Figura 29: Esquema descrevendo o sistema de adsorção gasosa simultânea.

Os resultados mostraram que a metodologia adotada foi eficiente na obtenção do número total de sítios das amostras e na identificação dos tipos de sítios existentes.⁸⁵ As Figuras 30 e 31 exemplificam uma típica análise por TG/DTG antes e após adsorção de piridina para uma zeólita HY (NH₄Y da Aldrich calcinada a 450 °C em forno tubular por 4 h).⁸⁵

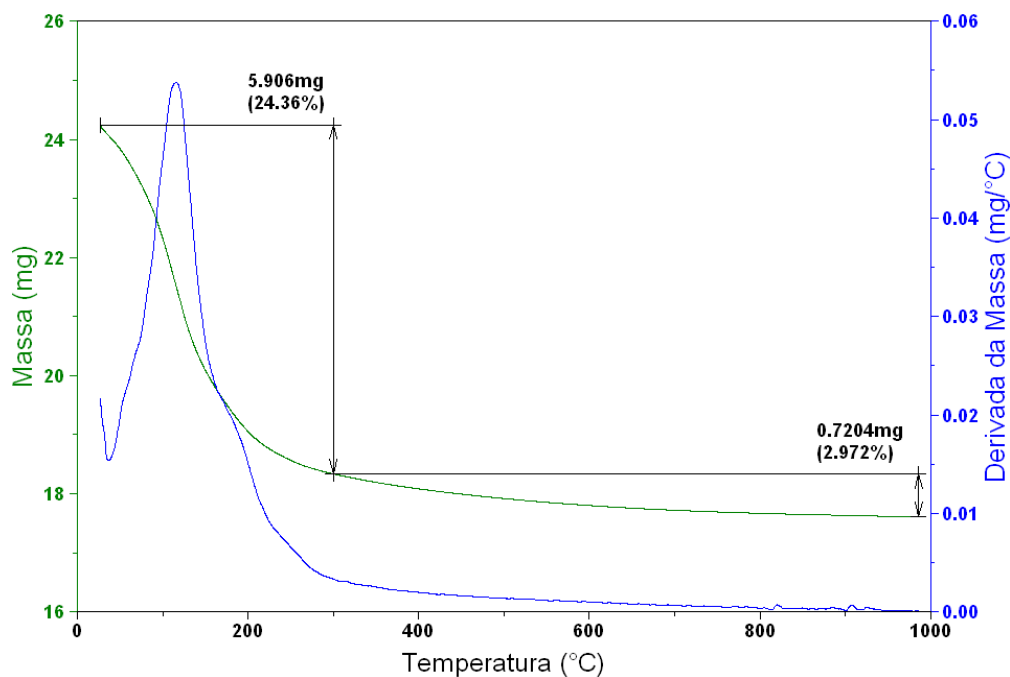


Figura 30: Curva TG/DTG de uma zeólita Y antes da adsorção de piridina.

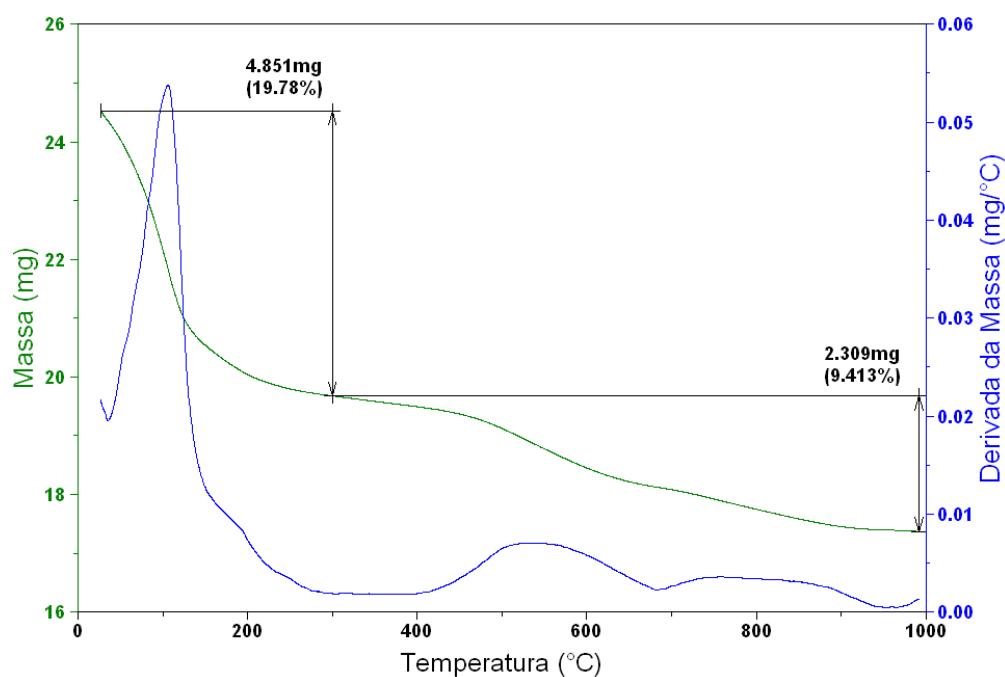


Figura 31: Curva TG/DTG de uma zeólita Y após adsorção de piridina.

A determinação do número total de sítios ácidos foi realizada de acordo com a equação 13: (i) subtrai-se da massa total (m_{total}) de uma amostra analisada por TG/DTG após adsorção de piridina (Amostra_Py), a quantidade de massa perdida entre a temperatura ambiente e 300 °C (m_{300} , normalmente água e/ou piridina adsorvida fisicamente), i.e., obtêm-se a massa de amostra anidra; (ii) a quantidade de massa perdida entre 300 e 1000 °C (m_{1000} , piridina quimicamente adsorvida) é normalizada para um grama ao dividir-se o valor obtido pela massa de amostra anidra; (iii) o mesmo cálculo é realizado para a curva TG/DTG da amostra antes do experimento de adsorção; (iv) o valor normalizado da amostra com piridina é então subtraído do valor normalizado da amostra sem piridina, obtendo-se assim a massa de piridina adsorvida no sólido; e (v) este valor é convertido para mmol de piridina adsorvida usando-se a massa molar da piridina (MM_{Py}). Os dados obtidos desta forma serão comparados com os resultados do método Cal-Ad.

$$n_{Py} (mmol) = \frac{\left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)_{Amostra_Py} - \left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)_{Amostra}}{MM_{Py}} \times 1000 \quad (\text{equação 13})$$

2.14 Ensaio Catalítico I: hidroisomerização-craqueamento de decano

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inoxidável de refluxo interno do tipo Berty (Autoclave Engineers), onde um impulsor tipo turbina posicionado embaixo de uma cela estacionária fixa permite que uma fase gasosa sem gradiente passe pelo catalisador (Figura 32b). A Figura 32a mostra um esquema detalhando a unidade de avaliação utilizada para os testes catalíticos. Todos os catalisadores foram devidamente peletizados e peneirados. As reações foram feitas utilizando um leito de 1 g dos catalisadores (granulometria entre 24 e 42 mesh-tyler) entre duas camadas de 1 g de γ -alumina (24 e 42 mesh-tyler), sob as seguintes condições: rotação = 2000 rpm; temperatura = 300 °C; razão molar hidrogênio/decano (H_2/C_{10}) = 6; pressão total = 15 bar e WHSV (*weight hour space velocity*) = 4 h⁻¹. Antes de iniciar as reações, os catalisadores foram ativados *in situ* a 500 °C por 1 h sob fluxo de

ar (150 mL min^{-1}), depois resfriados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e reduzidos com fluxo de H_2 (500 mL min^{-1}) por 2 h. Os produtos da reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID, modelo GC-17A da Shimadzu) usando uma coluna de metil siloxano da Shimadzu ($100 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,5 \text{ }\mu\text{m}$) nas condições descritas no método ASTM D5134. A identificação dos compostos foi feita com base na análise do padrão de Nafta (Supelco 4-8265-U), utilizando o sistema de índices de retenção de Kováts (vide Anexo B).⁸⁶

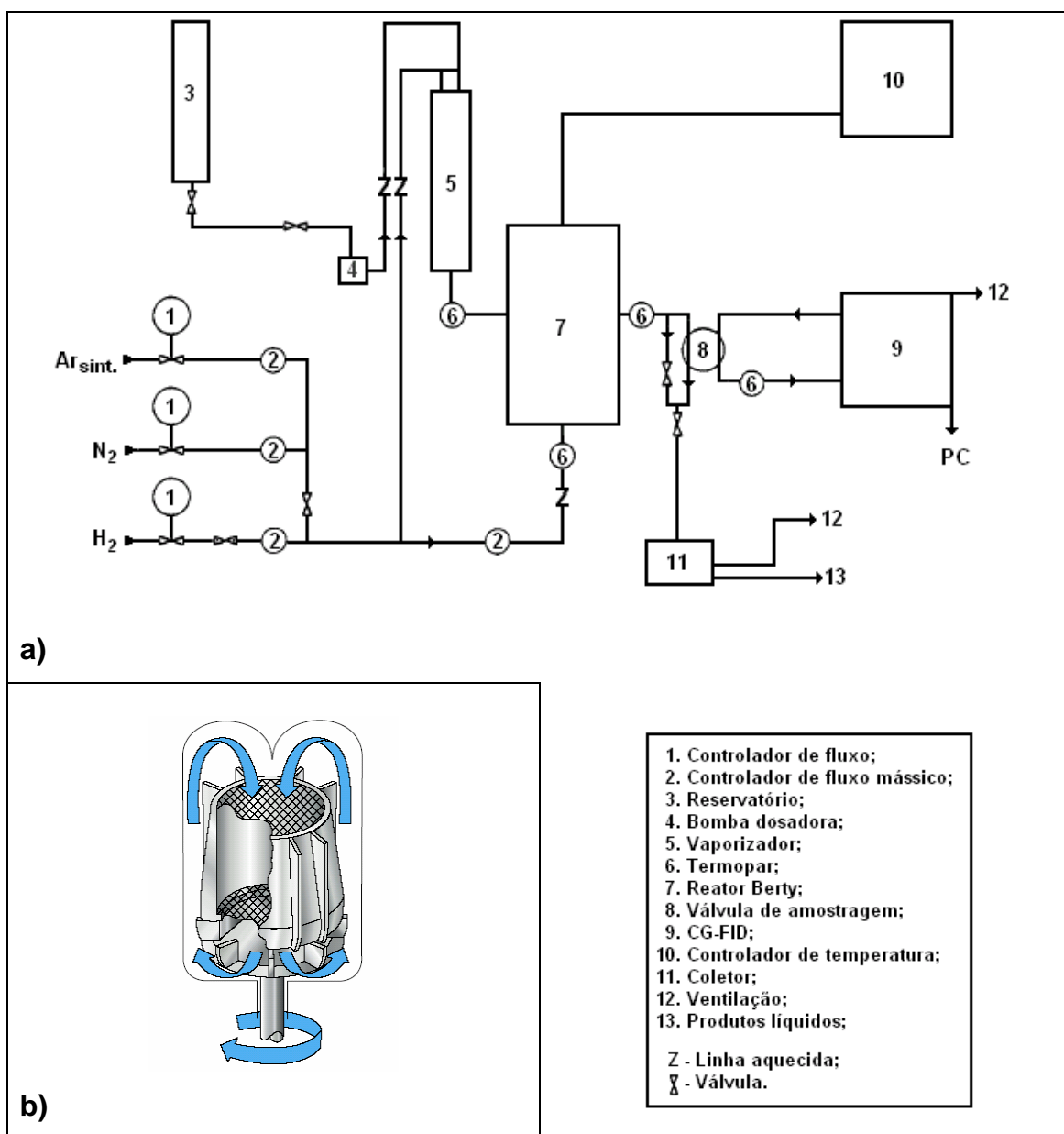


Figura 32: Esquema detalhando a unidade de avaliação utilizada para os ensaios catalíticos (a) e a cela estacionária do reator tipo Berty (b).⁸⁷⁻⁸⁹

2.15 Ensaio Catalítico II: esterificação do ácido oléico com etanol

2.15.1 Preparação de oleato de etila padrão

Oleato de etila foi preparado por esterificação com H_2SO_4 concentrado. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 10,00 g de ácido oléico, 48,93 g de etanol anidro (previamente seco com peneira molecular 3A ativada) e 572 μL de H_2SO_4 (10 % em massa do ácido oléico). O sistema foi mantido sob agitação a 100 °C em condições de refluxo por 4 h. Depois, o produto foi resfriado, neutralizado com solução 10 % de NaHCO_3 , lavado com solução 5 % de NaCl , seco sobre sulfato de magnésio anidro ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ativado em mufla a 300 °C por 4h) e após 24 h colocado em rotoevaporador a 70 °C sob vácuo por 30 min. A pureza do produto foi verificada por RMN de ^1H e ^{13}C , e por cromatografia gasosa (CG-FID).

2.15.2 Curva analítica para determinação de oleato de etila por CG-FID

Para construção da curva analítica de oleato de etila preparou-se cinco soluções padrão de oleato de etila em hexano usando eicosano como padrão interno. As soluções foram colocadas em frascos de 1 mL com septos de silicone e analisadas por CG-FID (GC-17A, Shimadzu) usando uma coluna de poli-dimetil siloxano CBPI PONA-M50-042 da Shimadzu (100 m x 0,25 mm x 0,5 μm). Para cada análise 2 μL de amostra foram injetadas na coluna e a programação de temperatura do forno apresentou as seguintes condições: início a 60 °C por 3 min, seguido de rampa a 5 °C min^{-1} até 180 °C por 5 min e rampa de 10 °C min^{-1} até 250 °C por 25 min. O tempo total de corrida para cada amostra foi de 64 min. Após as análises, integrou-se as áreas referentes ao oleato de etila (A_{OE}) e ao padrão interno (A_{PI}), e plotou-se o quociente desse valor ($A_{\text{OE}}/A_{\text{PI}}$) *versus* o quociente da massa do oleato de etila (m_{OE}) e do padrão interno (m_{PI}) utilizada para preparar as soluções padrão, i.e., $m_{\text{OE}}/m_{\text{PI}}$. A Figura 33 mostra a curva analítica obtida e a reta de regressão linear correspondente ($R^2 = 0,9999$).

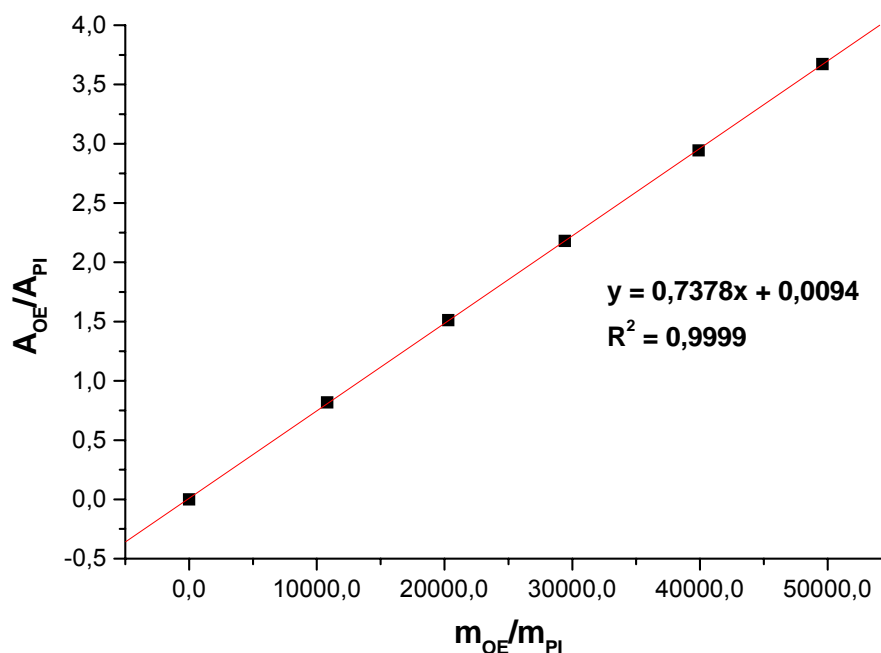


Figura 33: Curva analítica de oleato de etila por CG-FID utilizando eicosano como padrão interno.

2.15.3 Construção de um mini multi-reator de vidro para experimentos sob pressão em pequena escala

Para simular as condições de um reator de batelada convencional, construiu-se um sistema que permitiu que reações sob pressão fossem realizadas em pequena escala. O sistema consiste de frascos de 5 ou 10 mL com uma mini barra de agitação e tampa de borracha. Numa reação típica adotava-se o seguinte procedimento: (i) pesava-se o frasco vazio e logo em seguida o catalisador; (ii) o frasco contendo o material era colocado em uma mufla para ativação do catalisador; (iii) após ativação, o frasco era pesado ainda quente e por diferença a massa de catalisador anidro era determinada; (iv) a quantidade de ácido oléico necessária para reação era então adicionada ao frasco, cobrindo o catalisador; (v) após o frasco e seu conteúdo terem resfriado, a quantidade necessária de etanol era adicionada; (vi) em seguida eram adicionadas ao sistema a mini barra de agitação e a tampa de borracha; e (vii) por fim, o mini reator era posicionado em um sistema que permitia manter a pressão autógena da reação e controlar agitação e aquecimento (vide Figura 34).

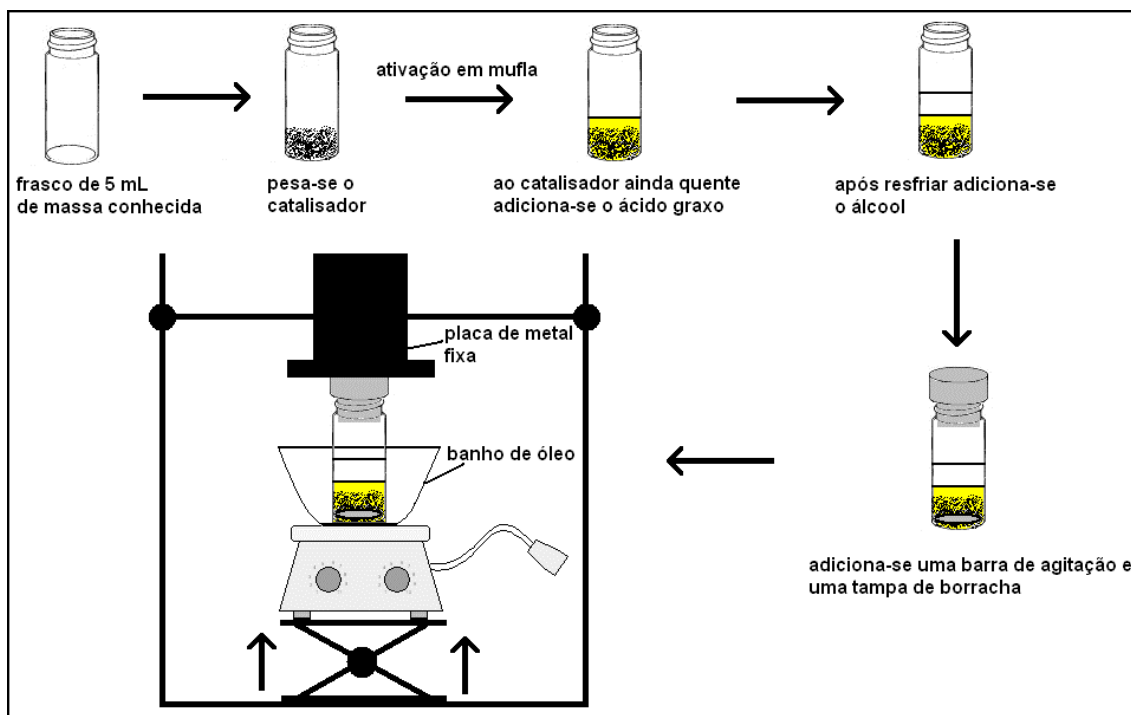


Figura 34: Ilustração do procedimento utilizado nas reações de esterificação do ácido oléico com etanol.

É bom observar que o sistema descrito na Figura 34 é um esquema simplificado para apenas um reator. O sistema construído no laboratório permite que até seis reações sejam realizadas simultaneamente, sem vazamento ou rompimento dos frascos.

As reações de esterificação foram realizadas utilizando-se o sistema descrito acima. Na etapa de ativação dos catalisadores, utilizou-se 200 °C para os heteropoliácidos e 300 °C para as zeólitas. Para cada reação usou-se 1 g de ácido oléico e 0,1 g de catalisador (10 % em massa em relação ao ácido oléico). A quantidade de etanol adicionado variou de forma a obter-se razões molares de ácido oléico para etanol de 1:1, 1:3, 1:6, 1:15 e 1:30. A temperatura reacional foi fixada em 100 °C e o tempo em 4 h. Após a reação, o sistema era resfriado e a parte oleosa da reação isolada (i.e., ácido oléico e oleato de etila) de acordo com o procedimento descrito no item 2.15.1, com exceção para etapa de neutralização com NaHCO_3 que não foi necessária para os catalisadores heterogêneos. Estes foram separados por centrifugação ou filtração. Os produtos das reações foram analisados utilizando o mesmo

procedimento descrito no item 2.15.2 e as medidas de rendimento foram feitas utilizando-se a curva analítica construída no CG-FID.

capítulo

3

R e s u l t a d o s

&

D i s c u s s ã o

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da zeólita USY

3.1.1 Caracterização da estrutura

A estrutura da zeólita Y (também conhecida como faujasita ou FAU) pertence ao sistema cúbico (parâmetro de cela $a = b = c$) e apresenta 192 tetraedros por cela unitária. A estrutura cristalina destas zeólitas pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros (Figura 35): (i) um prisma hexagonal, C_6-C_6 , formado pela união de dois anéis de seis tetraedros (Figura 35a); e (ii) um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecido como caixa β ou caixa sodalita (Figura 35b). A união dos poliedros C_6-C_6 com quatro das faces hexagonais das caixas sodalitas formam uma grande cavidade (Figura 35c), a supercavidade α , com um diâmetro interno de 12,4 Å (Figura 35d).^{18,25,33} A combinação das supercavidades α entre si e com as caixas sodalitas origina a estrutura final da zeólita (Figura 35e), que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados

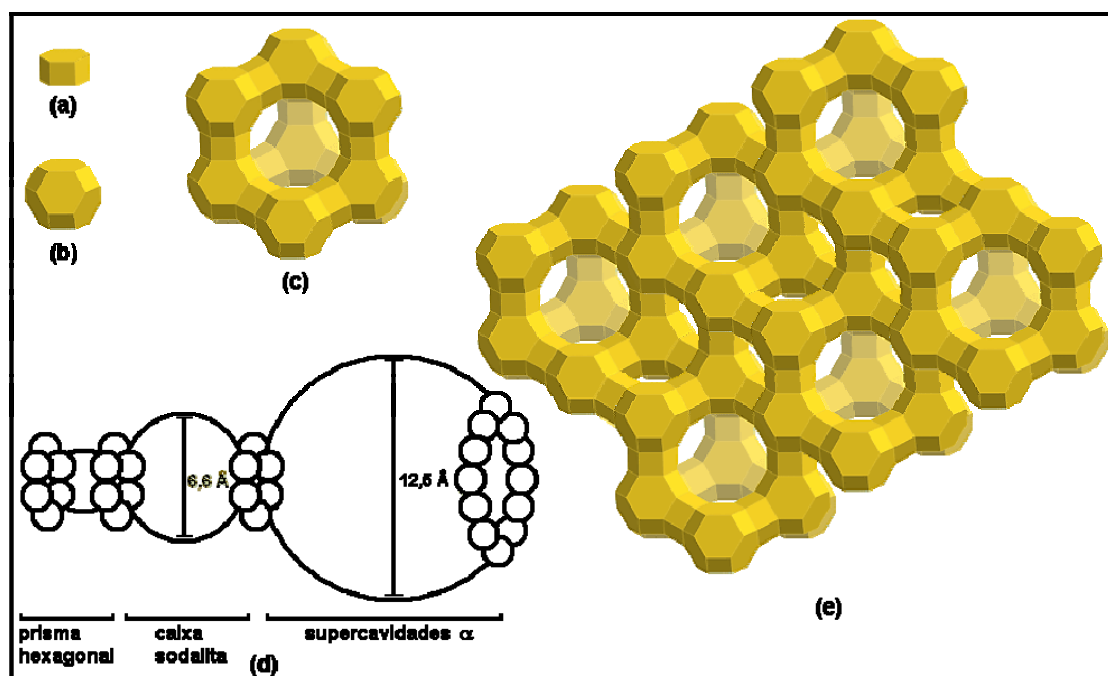


Figura 35: Estrutura da zeólita Y: (a) prisma hexagonal; (b) caixa sodalita ou β ; (c) cela unitária; (d) tamanho das cavidades α e β ; e (e) estrutura tridimensional.^{18,27}

entre si: (i) um sistema formado pela união das supercavidades α , ao qual se tem acesso através de poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 7,4 Å; e (ii) um sistema de canais formados pela conexão alternada de caixas sodalitas e supercavidades α , ao qual se tem acesso por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å.^{18,25,33}

Zeólitas Y não apresentam boa estabilidade térmica devido ao alto conteúdo de Al na rede de suas estruturas (razão Si/Al entre 1,5 e 3).⁹⁰ As Figuras 36 e 37 mostram curvas TG/DTG e DTA em ar sintético, respectivamente, de uma zeólita NH₄Y (Aldrich) com razão Si/Al = 2,6,⁸⁵ onde é possível assinalar perdas de massa com máximos em: (i) 132 °C, atribuída a perda de H₂O física e quimicamente adsorvida (processo endotérmico, Figura 37a);⁹¹ (ii) 282 e 339 °C, atribuída à dessorção de moléculas de NH₃ de sítios contendo o íon NH₄⁺ e gerando sítios ácidos de Brønsted (processo exotérmico, devido à reação de NH₃ com O₂, Figura 37b);^{92,93} (iii) 667 °C, atribuída a dessorção de moléculas de H₂O provenientes da desidroxilação dos sítios ácidos de Brønsted (processo endotérmico, Figura 37c).⁹⁴⁻⁹⁶

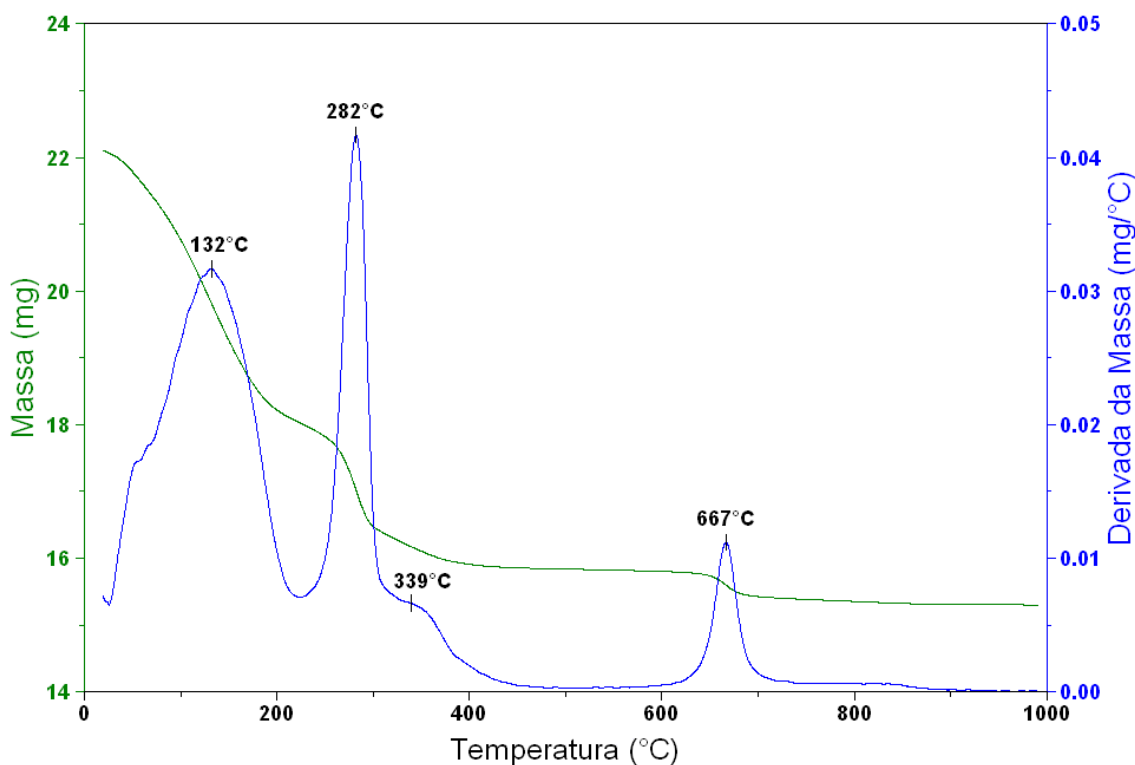


Figura 36: Curvas TG/DTG em ar sintético de uma zeólita NH₄Y.

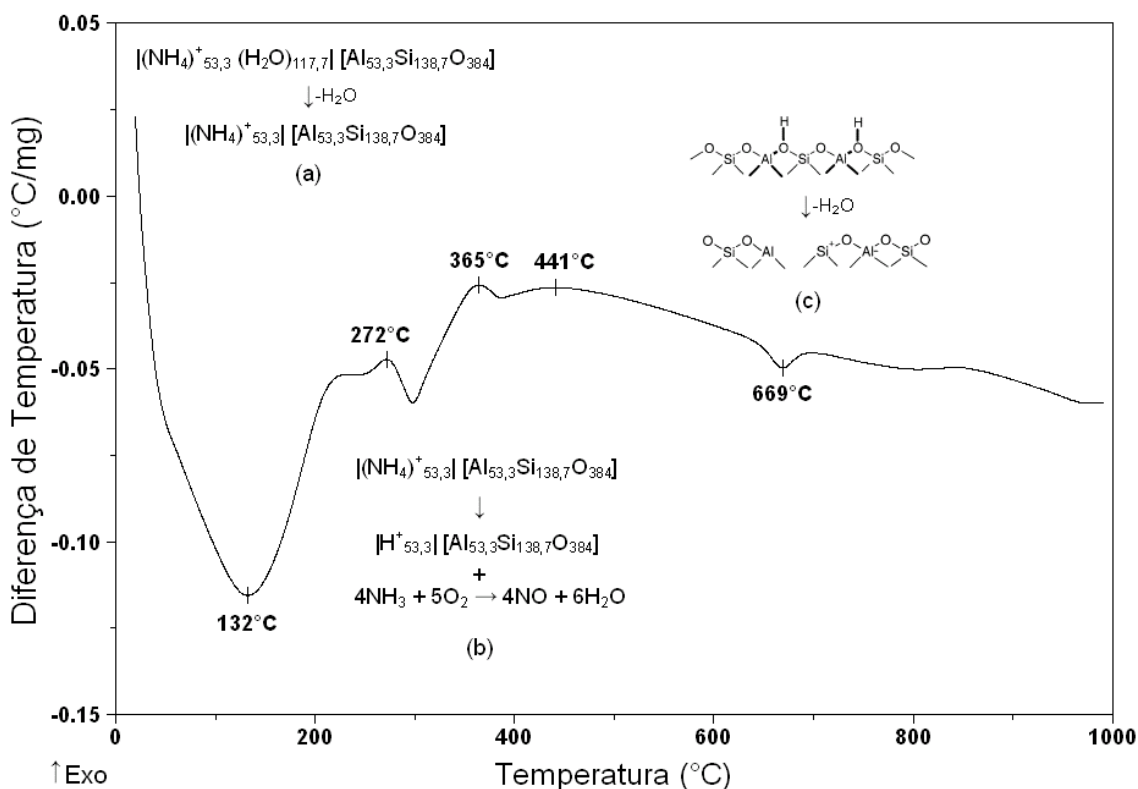


Figura 37: Curva DTA em ar sintético de uma zeólita NH₄Y: (a) dessorção de H₂O, (b) dessorção de NH₃, (c) dessorção de H₂O.⁹⁶

O processo de desidroxilação de sítios de Brønsted de zeólitas descrito acima é normalmente acompanhado pelo rompimento de ligações O-Al-O. Esse processo é conhecido como desaluminização e leva à formação de espécies EFAL (e.g., Al(OH)₃, AlO⁺, etc.).^{97,98} Embora ainda haja discussão na literatura, dois mecanismos para o processo de desaluminização se destacam (Figura 38):

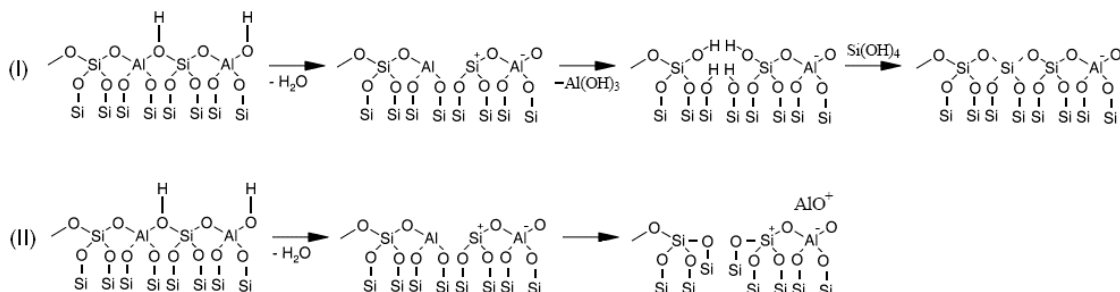


Figura 38: Mecanismos propostos para a desaluminização de pontes Si(OH)Al de zeólitas.

O primeiro, proposto por Kerr,^{97,98} Lohse e Mildebrath,⁹⁹ sugere que a vacância gerada pela remoção do átomo de alumínio é preenchida através da migração de átomos de silício (Figura 38-I). No segundo mecanismo, proposto por Kuehl,¹⁰⁰ a desidroxilação do átomo de alumínio leva à formação de espécies AlO^+ e a vacância gerada sofre um processo de recristalização simultâneo, i.e., formam-se novas ligações Si-O-Si (Figura 38-II).

A desaluminização é um dos métodos empregados para modificar as propriedades das zeólitas e aumentar sua estabilidade térmica.^{2,18,19} Estes métodos envolvem tratamentos por substituição isomórfica do alumínio estrutural por silício proveniente de um agente externo (e.g., SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, etc.),^{2,18,19} ou tratamentos por extração do alumínio estrutural com vapor de água, HCl, EDTA, CCl_4 , etc.^{19,101-103} Dentre estes tratamentos, a desaluminização da zeólita Y em condições de calcinação e na presença de vapor de água (referido como tratamento hidrotérmico), leva a formação de um material de grande estabilidade térmica conhecida como zeólita ultra-estável ou USY. Zeólitas USY se tornaram catalisadores FCC de uso comum, devido a sua estabilidade aos ambientes severos dos reatores e das unidades de regeneração, baixa formação de coque e alta seletividade para alquenos, que resulta numa gasolina de alto número de octanagem.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

A Figura 39 mostra a curva TG/DTG da zeólita NH_4USY , onde é possível observar, quando comparada à curva da zeólita NH_4Y (Figura 36), um aumento da força ácida e da estabilidade térmica após o procedimento de ultra-estabilização. As temperaturas máximas de dessorção de amônia e do processo de desidroxilação são observadas a 371 e 701 °C, respectivamente, enquanto que para zeólita NH_4Y o processo acontece a 338 e 667 °C, respectivamente. A remoção de átomos de Al da estrutura reduz o número de sítios ácidos de Brønsted, mas aumenta a força média dos sítios de Brønsted restantes. Tem sido sugerido^{40-44,106} que esse aumento é devido à perda preferencial de átomos de alumínio com mais de um alumínio na quarta esfera de coordenação, considerados os sítios mais fracos (vide item 1.1.5). No entanto, deve-se ter cuidado ao analisar dados de dessorção de amônia, visto que TPD de amônia tem sido considerada uma técnica não confiável para medir a acidez de catalisadores sólidos devido principalmente a problemas de

readsorção da molécula prova em sítios adjacentes. Além disso, Juskelius e colaboradores¹⁰⁷ mostraram que a amônia pode ser fortemente adsorvida tanto por sólidos ácidos quanto por não-ácidos.

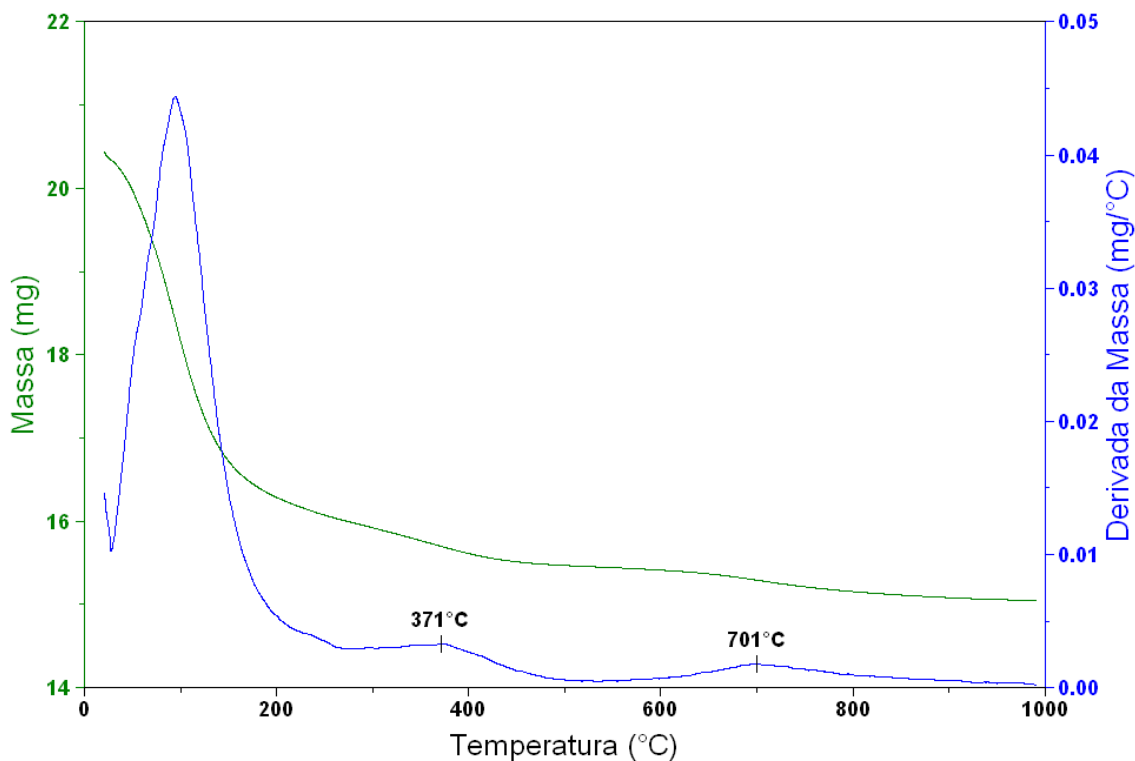


Figura 39: Curvas TG/DTG em ar sintético da zeólita NH_4USY .

A Tabela 3 exibe parâmetros estruturais obtidos para a zeólita USY antes e após calcinação por meio das análises por ICP-AES, AAS, FTIR e DRX. Dados da zeólita NH_4Y (Aldrich) foram incluídos para comparação.⁸⁵

Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos das análises por ICP-AES, AAS, FTIR e DRX.

Amostras	$(Si/Al)_{total}^b$	$(Si/Al)_{rede}^c$	a_o (Å) ^d	% Na_2O (m/m) ^e	$(Si/Al)_{rede}^d$
NH_4Y^a	2,6 ^a	2,6 ^a	-	2,5 ^a	-
NH_4USY	2,2 ± 0,1	3,6	24,64	0,2	3,5
HUSY	2,2 ± 0,1	5,2	24,53	0,2	5,1

- a. Obtido da referência.⁸⁵
b. Calculado por ICP-AES.
c. Calculado por FTIR.
d. Calculado por DRX.
e. Calculado por AAS.

A região do infravermelho entre 570 e 600 cm^{-1} exibe a banda mais sensível à estrutura no espectro de zeólitas Y e pode ser usada para calcular a razão Si/Al da rede.^{18,77} Lutz e colaboradores⁷⁷ mostraram que essa banda, relacionada ao modo de vibração dos anéis duplos, em zeólitas Y desaluminizadas não é influenciada por espécies fora da rede geradas durante o processo de desaluminização. A Tabela 3 mostra as razões Si/Al total e da rede calculadas por ICP-AES e FTIR, respectivamente. O processo de ativação escolhido (calcinação a 550 °C) leva a um aumento na razão Si/Al de 3,6 para 5,2, evidenciando que átomos de Al foram removidos da estrutura zeolítica. A Tabela 3 também reporta razões Si/Al da rede calculadas usando-se os parâmetros de cela unitária determinados por DRX. Os valores obtidos para as zeólitas NH_4USY e HUSY estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR e a contração da cela unitária observada após calcinação é esperada devido à remoção do átomo de alumínio durante a calcinação.

A preservação da estrutura zeolítica depois dos processos de ativação foi evidenciada por DRX (Figura 40). No entanto, a cristalinidade da zeólita HUSY (40 %), calculada usando-se as intensidades normalizadas pelo padrão interno, é bastante reduzida quando comparada a NH_4USY . Este resultado

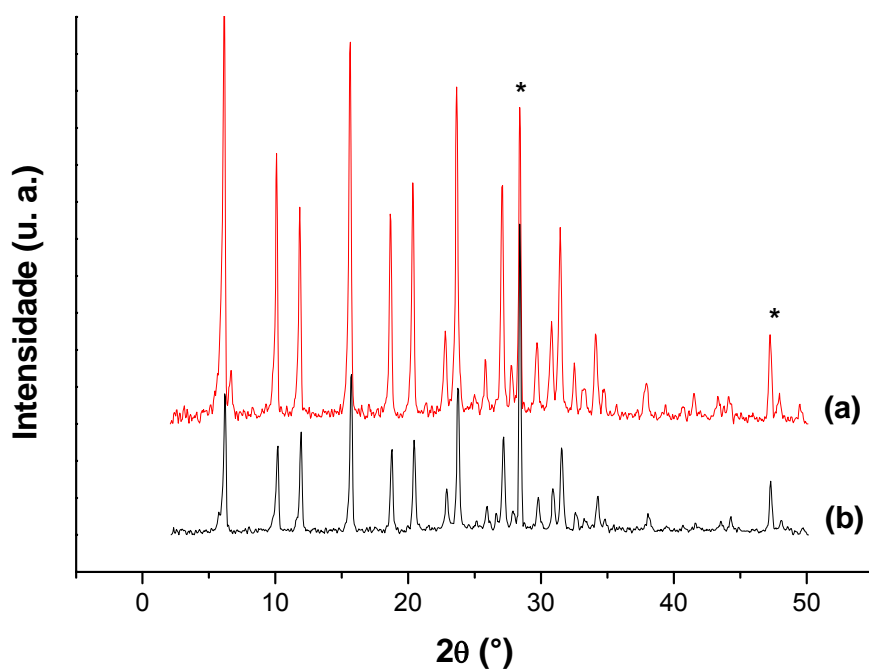


Figura 40: Espectro de DRX das zeólitas NH_4USY (a) e HUSY (b) normalizadas pelo padrão interno (*).

indica que mesmo após o processo de ultra-estabilização a zeólita USY ainda apresenta baixa estabilidade térmica.

Zeólitas Y protônicas regulares apresentam duas bandas bastantes distintas relativas à ponte Si(OH)Al: uma banda de alta frequência em ~ 3640 cm^{-1} (grupos OH localizados nas supercavidades α) e uma banda de baixa frequência em ~ 3550 cm^{-1} (associada a grupos OH localizados nos prismas hexagonais e nas caixas sodalitas).^{93,108} No entanto, o tratamento hidrotérmico aplicado a essa zeólita durante sua ultra-estabilização dá origem a novas espécies OH, além de mudanças na superfície da amostra. A Figura 41 exibe o espectro DRIFTS da zeólita HUSY desidratada na região das hidroxilas. Observa-se: (i) uma banda em 3735 cm^{-1} , relacionada a grupos silanóis livres (i.e., silanóis que não estão interagindo através de ligações hidrogênio, porque estão isolados ou em posições terminais) ou ninhos de hidroxila e grupos silanóis de sílica ou sílica-alumina amorfa;¹⁰⁹ e (ii) uma banda larga e intensa centrada em 3589 cm^{-1} e com ombros em 3642 e 3566 cm^{-1} .

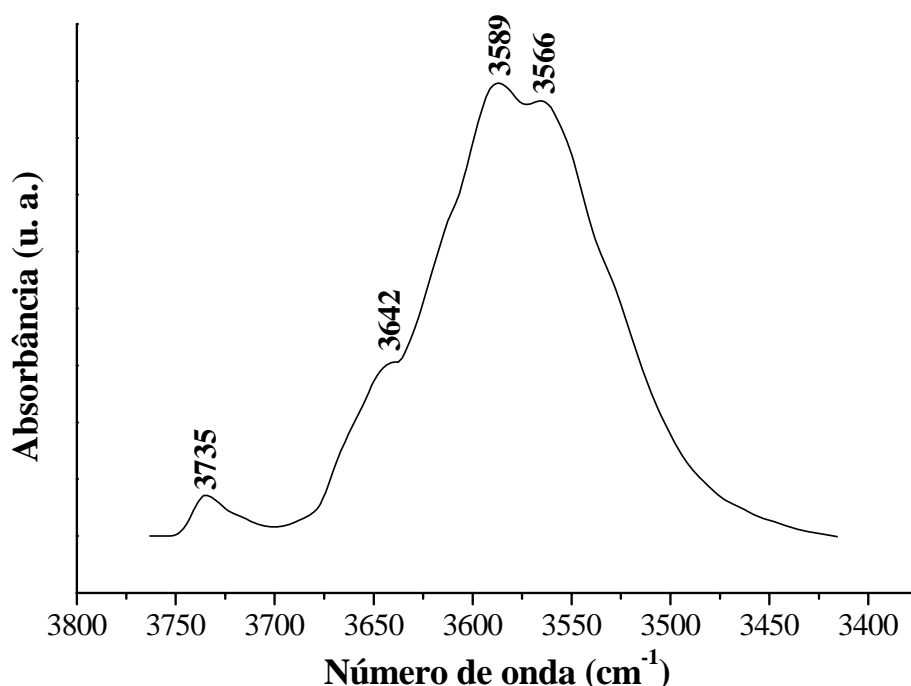


Figura 41: Espectros de DRIFTS na região OH da zeólita HUSY seca.

Diversos autores têm reportado o surgimento de novas bandas na região das hidroxilas de zeólitas Y desaluminizadas. Espécies EFAL em zeólitas USY

têm sido reportadas em $\sim 3606 \text{ cm}^{-1}$.^{93,110} Uma banda controversa entre 3610 e 3595 cm^{-1} tem sido assinalada a diferentes espécies (e.g., grupos OH estruturais não ácidos, pontes Si(OH)Al coordenadas por espécies EFAL, etc.).^{111,112}

Liu e colaboradores¹¹⁰ atribuíram uma banda em 3522 cm^{-1} a grupos Si(OH)Al de uma fase amorfa dentro das cavidades da zeólita. A ultra-estabilização da zeólita Y também gera deslocamentos batocrômicos nos grupos OH das supercavidades α e deslocamentos hipsocrômicos para as hidroxilas nas caixas sodalitas e prismas hexagonais. Isso ocorre devido a interações eletrostáticas mais fracas com os átomos de oxigênio da vizinhança devido à redução do conteúdo de Al na rede. Desse modo, uma descrição exata das bandas dessa amostra não é possível no momento e técnicas e/ou experimentos mais elaborados se fazem necessários.

3.1.2 Caracterização da acidez

O termo acidez, quando usado em relação a sólidos, engloba alguns conceitos subjacentes e complementares: (i) tipos de sítios ácidos; (ii) força ácida dos sítios; e (iii) número de sítios ácidos.¹⁹ Para obter estas informações, diversas técnicas têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, sendo algumas delas já consideradas na literatura^{19,113,114} como inadequadas para a caracterização de sólidos ácidos (e.g., indicadores de Hammett, etc.).

Zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais,^{3,6,115} e.g., craqueamento de hidrocarbonetos,^{116,117} desproporcionamento,¹¹⁸ hidroisomerização de alcanos,¹¹⁹ alquilação de aromáticos,^{120,121} conversão de metanol,¹²² etc. A substituição de catalisadores líquidos ácidos por zeólitas ou outros sólidos ácidos requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas, visto que, a atividade catalítica desses catalisadores depende dos tipos de sítios disponíveis.^{68,123} Diversas técnicas (FTIR,¹²⁴⁻¹²⁶ TPD,^{127,128} RMN,¹²⁹ microcalorimetria em fase gasosa,^{130,131} Cal-Ad (Calorimetria e Adsorção),^{59,60,71,72,132-134} etc.) utilizando diversas moléculas prova (amônia, piridina, monóxido de carbono, isopropilamina, nitrogênio, óxido de trietilfosfina, etc.), têm sido usadas para

determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos.

TPD e FTIR são provavelmente os métodos mais extensivamente usados para caracterizar a acidez de catalisadores.^{135,136} TPD envolve a medida da dessorção térmica, a taxas controladas, de moléculas provas básicas pré-adsorvidas por meio de medidas da perda de massa,¹³⁷ ou da condutividade térmica,¹³⁸ ou da espectrometria de massa.⁶⁸ Por outro lado, FTIR de piridina (Py) adsorvida se tornou rotina em laboratórios de catálise, pois permite diferenciar, simultaneamente, sítios de Brønsted, Lewis e ligação hidrogênio (vide Anexo A).¹³⁹ Por essa razão, piridina também tem sido usada em experimentos de TPD.^{84,127,140,141} Em um trabalho recente, Stevens Jr. e colaboradores¹⁴² mostraram, por TPD acoplado a DRIFTS, que piridina ligada a sítios de Lewis em zircônia sulfatada decompõe-se em CO₂ na faixa de temperatura entre 500 e 550 °C, indicando que TPD de piridina não é uma boa técnica para a caracterização deste catalisador.

Para materiais porosos, como as zeólitas, a dessorção de piridina é limitada pela difusão molecular,¹²⁸ o que torna a análise cinética mais complexa. No entanto, evidências de que piridina é uma molécula prova adequada para medir a acidez da superfície de materiais porosos, e é capaz de fornecer análises quantitativas dos sítios ácidos por TPD são descritas na literatura.^{69,127,128,140,141}

A microcalorimetria de adsorção em fase gasosa tem se tornado uma técnica poderosa para medir a acidez em superfícies sólidas.^{131,143} Nesta técnica, a amostra é mantida a uma temperatura constante (normalmente 200 °C) e calores diferenciais de interação são medidos à medida que doses de uma molécula prova básica são adsorvidas no sólido ácido. Diversos artigos de revisão descrevendo detalhes da técnica e suas aplicações na caracterização de catalisadores ácidos têm sido publicados na literatura.^{131,135,144} Babitz e colaboradores¹⁴³ mostraram, através de medidas microcalorimétricas de CD₃CN, CD₃NH₂ e NH₃ em uma zeólita USY, que o equilíbrio final era atingido apenas com a base mais fraca (CD₃CN) e, portanto, calores diferenciais de adsorção para bases mais fortes não descrevem com precisão a distribuição de força ácida.

Um método relativamente novo, baseado em medidas de calorimetria e adsorção em fase líquida (Cal-Ad), foi proposto por Drago e colaboradores^{71,79} como uma técnica alternativa para caracterizar a acidez de catalisadores heterogêneos. Este método tem sido aplicado com sucesso na descrição de sítios ácidos de diversos sólidos ácidos, tais como, sílica gel,⁷¹ HZSM-5,¹⁴⁵ TS-1,⁸⁰ Y,¹³³ mordenita,¹³⁴ zircônia sulfatada,¹⁴⁶ H₃PW₁₂O₄₀ puro^{59,60,147} e suportado em sílica-gel¹³² ou alumina¹⁴⁸, entre outros sólidos ácidos.⁷²

A Tabela 4 mostra os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo método Cal-Ad para a zeólita HUSY. Um modelo de dois sítios foi melhor ajustado para a amostra.

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação da zeólita HUSY com piridina.

Parâmetros	HUSY
n_1 (mmol g ⁻¹)	0,1385 ± 0,0006
K_1 (L mol ⁻¹)	(2,0 ± 0,1) x 10 ⁸
$-\Delta H_1$ (kJ mol ⁻¹)	134,0 ± 0,6
$-\Delta G_1$ (kJ mol ⁻¹)	47,4 ± 0,1
$-\Delta S_1$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	290 ± 1
n_2 (mmol g ⁻¹)	0,7365 ± 0,0015
K_2 (L mol ⁻¹)	(2,1 ± 0,1) x 10 ⁶
$-\Delta H_2$ (kJ mol ⁻¹)	101,5 ± 0,2
$-\Delta G_2$ (kJ mol ⁻¹)	36,1 ± 0,1
$-\Delta S_2$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	219 ± 1

As Figuras 42 e 43 exibem, respectivamente, a isoterma de adsorção e a curva calorimétrica com os respectivos ajustes matemáticos para dois sítios para a zeólita HUSY. A zeólita HUSY apresenta dois sítios fortes, $n_1 = 0,1385$ mmol g⁻¹ com $\Delta H_1 = -134,0$ kJ mol⁻¹ e $n_2 = 0,7365$ mmol g⁻¹ com $\Delta H_2 = -101,5$ kJ mol⁻¹. De acordo com o espectro de infravermelho após adsorção de piridina, a maioria dos sítios ácidos titulados na zeólita HUSY são de Brønsted (bandas em 1543 e 1489 cm⁻¹), vide Anexo A. Uma pequena banda em

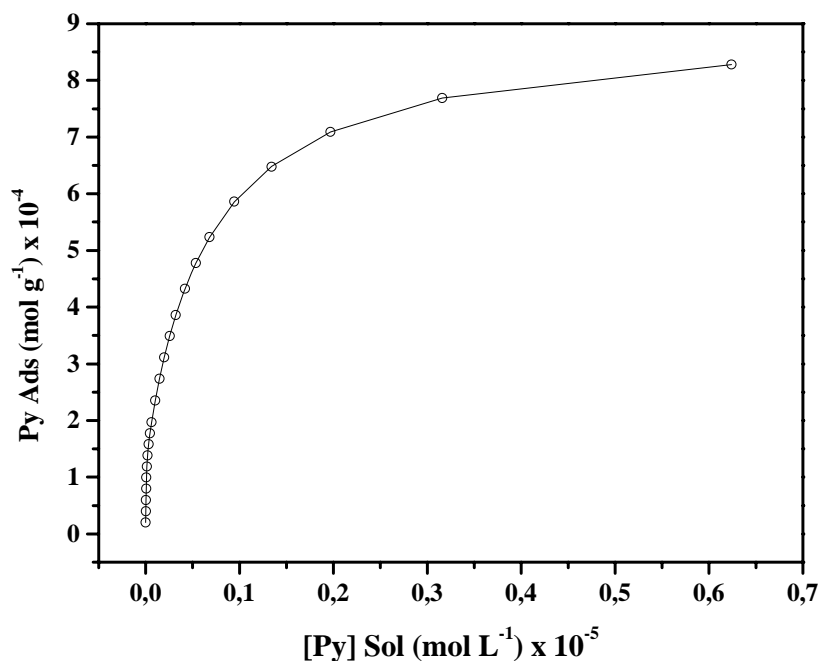


Figura 42: Isotermas de adsorção de piridina vs. concentração de Py em solução para a zeólita HUSY (○) ajustada para dois sítios (–).

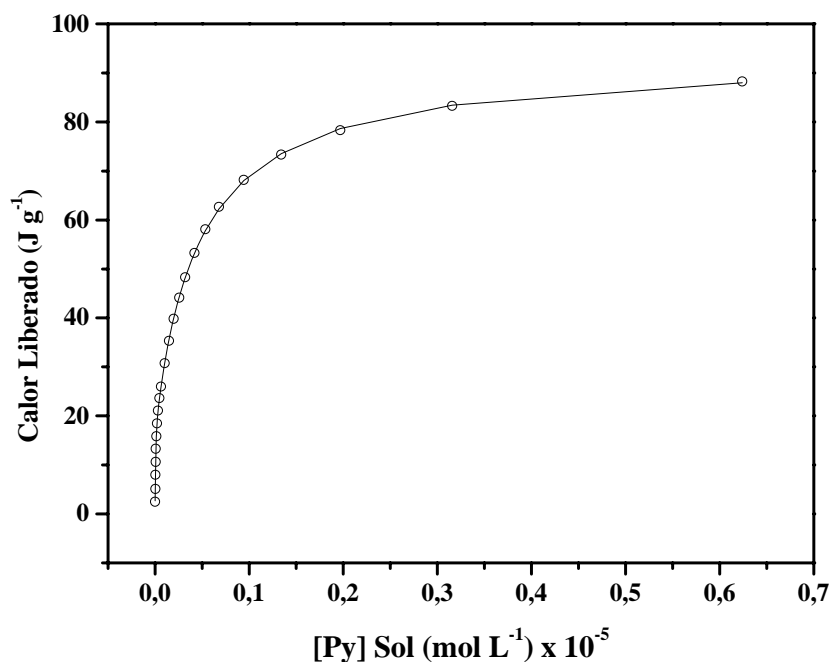


Figura 43: Calor de adsorção vs. concentração de Py em solução para a zeólita HUSY (○) ajustada para dois sítios (–).

1442 cm^{-1} não pôde ser inquestionavelmente assinalada como sítios de Lewis, já que bandas relativas à ligação hidrogênio também aparecem nessa região espectral (Figura 44). Para assinalar corretamente essa banda, um

experimento de adsorção gasosa foi realizado (ver item 2.13) e nenhuma banda relativa a sítios de Lewis ou ligação de hidrogênio foi observada no espectro de FTIR. Portanto, tanto n_1 quanto n_2 na zeólita HUSY correspondem a sítios de Brønsted.

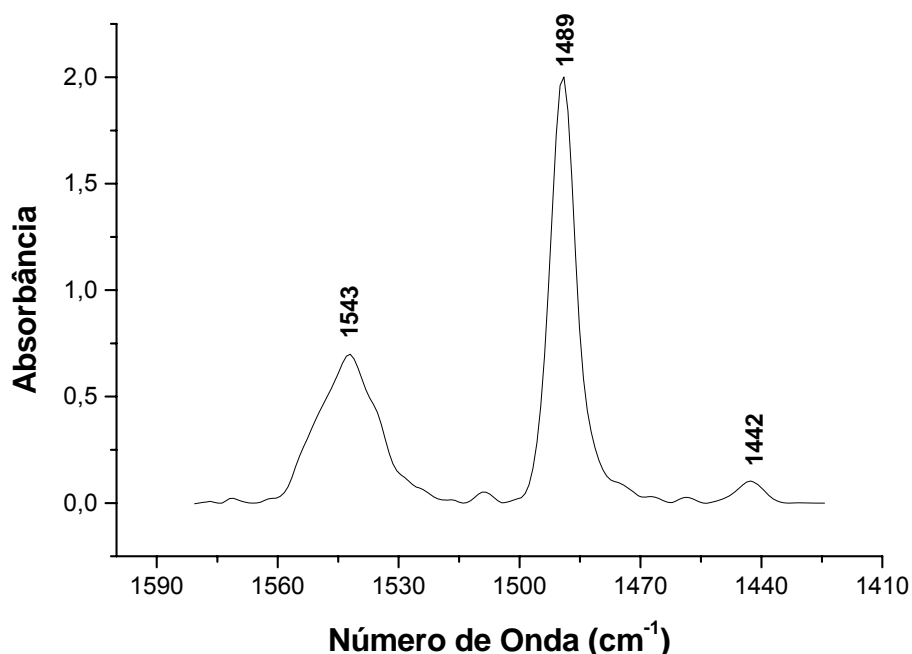


Figura 44: Espectro de FTIR da amostra HUSY após adsorção de piridina.

Em um trabalho já publicado,¹³³ nosso grupo reportou a caracterização completa da zeólita HVUSY (zeólita Y ultra-estável lixiviada com ácido, $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}} = 13,0$) por Cal-Ad usando seis bases diferentes. Para piridina, valores de ΔH iguais a $-142,6$ e $-74,1$ kJ mol^{-1} foram descritos para o sítio 1 (sítios de Brønsted) e sítio 2 (sítios de Brønsted e de Lewis), respectivamente. Isso está de acordo com nossos resultados e suportam a informação de que zeólitas com maior razão Si/Al (i.e., com átomos de Al isolados) apresentam sítios de Brønsted mais fortes.⁶

A razão calculada de piridina adsorvida por Al estrutural para zeólita HUSY é 0,33. Isso está de acordo com a literatura, onde a densidade de sítios ácidos determinada pode ser consideravelmente menor que a densidade de átomos de Al da rede em zeólitas faujasitas. Handy e colaboradores⁹² reportaram valores próximos a 0,40 para diversas zeólitas Y desaluminizadas usando uma molécula prova ainda menor (NH_3). Isso sugere que nem todos os

sítios de alumínio estão disponíveis, independentemente do tamanho ou basicidade da molécula prova. Embora o espectro de RMN de ^{27}Al tenha mostrado um alto conteúdo de espécies EFAL na amostra (35 %), essas espécies parecem não participar, pelo menos diretamente, na distribuição dos sítios mais ácidos do catalisador. Diversos fatores podem contribuir para esses resultados: (i) espécies EFAL podem estar bloqueando poros e/ou sítios ácidos,^{30,149} (ii) o processo de ultra-estabilização pode levar a amorfização e/ou mudanças nos tamanhos de poros,¹⁵⁰ (iii) efeito estérico;^{93,151} e (iv) nem todos os átomos de Al da rede são capazes de produzir sítios fortes de Brønsted.^{92,93,152} Análises pelo método Cal-Ad têm mostrado que espécies EFAL são fracos sítios de adsorção (a ser discutido no item 3.2.2) e que nem todos sítios de Al estruturais são capazes de transferir prótons para moléculas prova básicas.¹⁴⁵ Morin e colaboradores¹⁵³ também evidenciaram que, independentemente da quantidade de espécies EFAL, a maioria dos sítios encontrados em zeólitas Y desaluminizadas são de Brønsted. Kuehne e colaboradores¹⁵⁴ encontraram resultados similares em zeólitas Y desaluminizadas por vapor de água e/ou métodos químicos.

A curva DTG da amostra HUSY após adsorção de piridina (Figura 45) mostra pelo menos duas etapas de dessorção diferentes, com máximos em 622 e 801 °C. A Tabela 5 mostra o número total de piridina determinado por termogravimetria e a comparação com os dados de Cal-Ad. Pode-se observar que para a zeólita HUSY, a titulação calorimétrica titulou os sítios mais fortes do catalisador (dessorção acima de 300 °C).

Tabela 5: Número total de sítios ácidos determinados por TG e Cal-Ad.

Amostra	n_{Py} (mmol g ⁻¹)	n_{Py} (mmol g ⁻¹)	n_{Py} (mmol g ⁻¹)
	TG ^a	TG ^b	Cal-Ad
HUSY	1,05	0,88	0,88

a. Py dessorvida entre 200 e 1000 °C.

b. Py dessorvida entre 300 e 1000 °C.

Os valores de força ácida reportados na literatura por microcalorimetria em fase gasosa e TPD de amônia para os sítios mais fortes de zeólitas Y desaluminizadas variam de -230 a -130 kJ mol⁻¹.^{92,93,131,154-156} No entanto, como

dito anteriormente, essas técnicas apresentam algumas limitações, chegando a apresentar variações de entalpia de $\pm 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ e de temperatura de dessorção de $\pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$ para uma mesma amostra.^{93,154}

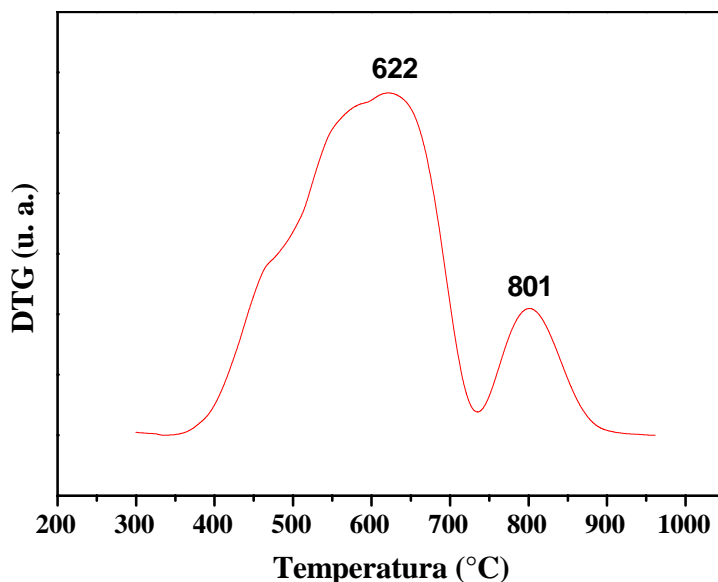


Figura 45: Curva DTG da zeólita HUSY após adsorção de piridina.

3.2 Caracterização da zeólita BEA

3.2.1 Caracterização da estrutura

A estrutura da zeólita beta é desordenada e exibe um intercrescimento defeituoso de duas estruturas distintas, polimorfos A e B¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ (Figura 46). Sua estrutura exibe um sistema de canais em 3D com anéis de 12 membros

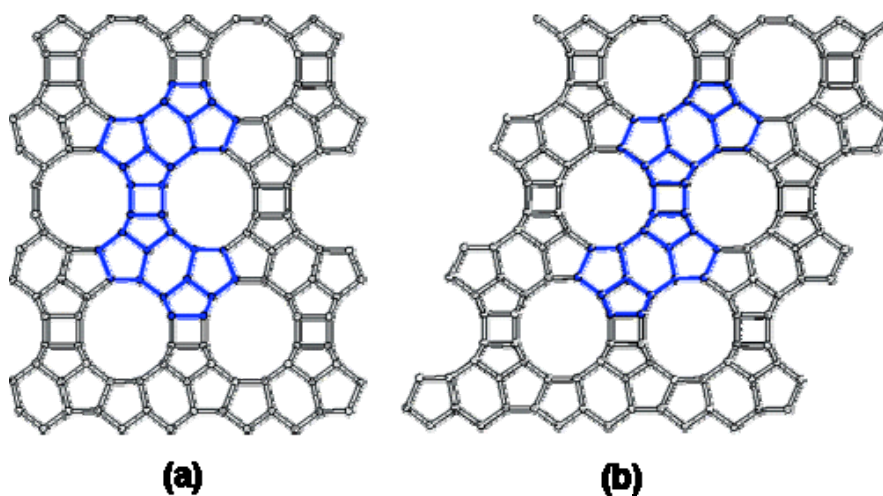


Figura 46: Estrutura da zeólita BEA dos polimorfos A (a) e B (b).¹⁵⁹

capítulo

4

Conclusões

4. CONCLUSÕES

A caracterização ácida de materiais sólidos é uma importante área na pesquisa de catálise. Diversas técnicas têm sido empregadas separadamente ou acopladas para atingir o melhor conhecimento possível sobre a natureza dos sítios ativos.

Os resultados mostraram que a calcinação a 550 °C provoca a desaluminização mesmo da HUSY, zeólita ultra-estabilizada. Os resultados mostraram que os dois sítios encontrados por Cal-Ad para a zeólita HUSY são de Brønsted. O estudo da acidez por TG/DTG após adsorção de piridina e Cal-Ad mostrou que nem todos os sítios de Al estruturais na zeólita USY são acessíveis à molécula de piridina ou são capazes de gerar acidez de Brønsted. Além disso, observou-se que a titulação calorimétrica em fase líquida foi capaz de interagir com os sítios mais fortes da HUSY (sítios capazes de reter piridina acima de 300 °C). Os resultados obtidos por Cal-Ad, análise térmica e FTIR forneceram um modelo de três sítios para a zeólita beta calcinada a 450 °C e de dois sítios para as zeólitas beta calcinadas a 550 e 700 °C. Foi possível mostrar que os sítios mais fortes de Brønsted, observados em temperatura de ativação mais branda (450 °C), são perdidos a 550 °C e que sítios de Brønsted mais fracos se mantêm na estrutura zeolítica. A essa temperatura (550 °C), os sítios mais fortes estão relacionados a sítios de Lewis formados por átomos de Al dentro e fora da rede capazes de reter piridina a 600 °C. Esses resultados mostram que a acidez da zeólita beta é dependente do procedimento de ativação. A análise por Cal-Ad mostrou ser uma técnica promissora e eficaz na quantificação da distribuição da força ácida e número de sítios dos catalisadores. Além disso, foi possível diferenciar famílias de sítios ácidos que são normalmente determinados como um único tipo por outras técnicas. Para todas as zeólitas, obteve-se uma boa correlação entre os dados de TG/DTG e Cal-Ad. Uma relação linear entre os importantes parâmetros termodinâmicos entalpia e entropia também foi reportada.

Os catalisadores Pt/HUSY e Pt/HBEA têm alta atividade para o craqueamento, mas tem seletividade praticamente nula para a isomerização direta do C₁₀. A conversão de C₁₀ nas zeólitas sem Pt foi inferior às correspondentes bifuncionais, mas ambas apresentaram maior seletividade

para isômeros de C₁₀. A presença de Pt nas amostras levou a catalisadores mais resistentes à desativação. Os resultados indicaram que a Pt, ao limitar a formação de coque, torna os sítios ácidos fortes ativos por mais tempo, fazendo com que os isômeros mono-ramificados sejam transformados em di e tri-ramificados e então craqueados mais rapidamente. Apesar da diferença de força dos sítios entre as duas zeólitas, isto não provocou grandes diferenças nas taxas de conversão e na distribuição dos produtos dos catalisadores bifuncionais. A análise das zeólitas sem Pt e dos heteropoliácidos evidenciou que os sítios mais fortes são responsáveis pela etapa de isomerização e que os mais fracos pela etapa de craqueamento. Além disso, os resultados mostraram uma correlação linear entre a conversão do decano e o número de sítios ácidos obtidos por Cal-Ad na caracterização dos catalisadores.

Para a reação de esterificação desenvolveu-se um novo método de análise da conversão baseado em espectroscopia vibracional (FTIR e FT-Raman) e quimiometria. Estabeleceu-se uma boa correlação entre valores reais e previstos. Não foram encontrados relatos na literatura sobre a quantificação ou monitoramento de uma reação de esterificação utilizando-se espectroscopia Raman ou no infravermelho. O resultado dos testes catalíticos mostrou ótimos resultados com os HPA's, onde se obteve valores de conversão similares ao do ácido sulfúrico em diversas razões molares estudadas. As zeólitas apresentaram uma atividade inferior devido à formação de água e desativação dos catalisadores ou a efeitos estéricos, onde a formação de dímeros pelas moléculas do ácido oléico limitaria seu acesso aos sítios ácidos das zeólitas. Os resultados mostraram que a esterificação de ácidos graxos é uma alternativa atraente para obtenção de biodiesel. Não só pelo emprego de catalisadores ácidos, cujo conhecimento na literatura é muito mais amplo que os básicos aplicados à transesterificação, mas também pela menor geração de resíduo, visto que o subproduto da reação é água.

Referências

1. Turro, N. J.; *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1219.
2. Higgins, J. B. In *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*; Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V.; eds.; Book Crafters, Inc.:Washington, D.C., 1994, ch. 15.
3. Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
4. Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5963.
5. Corrêa, M. L. S.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; *Quím. Nova* **1995**, *19*, 43.
6. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
7. Weitkamp, J.; *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
8. Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1.
9. Kerr, G. T.; *Science* **1963**, *140*, 1412.
10. Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J.; *US pat.* 3,308,069 **1967**.
11. Fyfe, C. A.; Strobl, H.; Kokotailo, G. T.; Pasztor, C. T.; Barlow, G. E.; Bragley, S.; *Zeolites* **1988**, *8*, 132.
12. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, 1st ed., Fund. Calouste Gulbenkian:Lisboa, 1987.
13. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *US pat.* 4,410,501 **1983**.
14. Spinacé, E. V.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U.; *J. Catal.* **1995**, *157*, 631.
15. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R.; ed.; 84^a ed., CRC Press:Boca Raton, 2003, ch. 9.
16. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K.; *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4^a ed., John Wiley & Sons:Nova York, 1986.
17. Olson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M.; *J. Catal.* **1980**, *61*, 390.
18. Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1^a ed., Editorial Innovación Tecnológica:Caracas, 1990.
19. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
20. Weisz, P. B.; Frillette, V. J.; *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 382.
21. Csicsery, S. M.; *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 841.
22. Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry, An Introduction*, 1st ed., Chapman & Hall:London, 1992.
23. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 885.
24. Derouane, E. G. In *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Francqui Colloquium*; Derouane, E. G.; ed.; DeBoeck Université:Brussels, 1996, ch. 1.
25. Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5th ed., Elsevier:Amsterdam, 2001.
26. McCusker, L. B.; *Acta Cryst.* **1991**, *A47*, 297.

27. Sítio da base de dados da Comissão de Estrutura da International Zeolite Association. <http://www.iza-structure.org/databases/> (acessado em Julho de 2007).
28. Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M.; *J. Chem. Soc.* **1959**, 1959, 195.
29. Barthomeuf, D.; *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 17, 49.
30. Pieterse, J. A. Z.; *Ph.D. Thesis*, Universiteit Twente, Netherlands, 1999.
31. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Scheler, G.; Hoffmann, J.; Schmitz, W.; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 427.
32. van Santen, R. A.; Kramer, G. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 637.
33. Macedo, J. L. Caracterização da Acidez de Zeólitas por Métodos Térmicos e Espectroscópicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2003.
34. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1st ed., Editora Fundação Calouste Gulbenkian:Lisboa, 2004.
35. Kazansky, V. B.; *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 379.
36. Mirodatos, C.; Barthomeuf, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1981, 39.
37. Shannon, R. D.; Gardner, K. H.; Staley, R. H.; Bergeret, G.; Gallezot, P.; Arnoux, A.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4778.
38. Remy, M. J.; Stanica, D.; Poncelet, G.; Feijen, E. J. P.; Grobet, P.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12440.
39. Bhering, D. L.; Ramírez-Solís, A.; Mota, C. J. A.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4342.
40. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Schwieger, W.; *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 62.
41. Barthomeuf, D.; Beaumont, R.; *J. Catal.* **1973**, 30, 288.
42. Pine, L. A.; Maher, P. J.; Wachter, W. A.; *J. Catal.* **1984**, 85, 466.
43. Janssens, G. O. A.; Toufar, H.; Baekelandt, B. G.; Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14443.
44. Teraishi, K.; Akanuma, K.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1298.
45. Datka, J.; Boczen, M.; Rymarowicz, P.; *J. Catal.* **1988**, 114, 368.
46. Kassab, E.; Seiti, K.; Allavena, M.; *J. Phys. Chem.* **1988**, 82, 6705.
47. Pope, M. T.; *Inorganic Chemistry Concepts Volume 8: Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 1st ed., Springer-Verlag:Berlin, 1983.
48. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysis for Fine Chemical Synthesis Volume 2: Catalysis by Polyoxometalates*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd:Chichester, 2002.
49. Evans Jr., H. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1291.
50. Anderson, J. S.; *Nature* **1937**, 140, 850.
51. Dawson, B.; *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 113.

52. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 51: New Solid Acids and Bases – Their Catalytic Properties*, 1st ed., Elsevier:Amsterdam, 1989.
53. Jeannin, Y.; Fournier, M.; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1529.
54. Jeannin, Y. P.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 51.
55. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
56. Mioč, U. B.; Todorović, M. R.; Davidović, M.; Colombari, Ph.; Holclajtner-Antunović, I.; *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 3005.
57. http://www.res.titech.ac.jp/~kako/yamase_j/hp_naruke/ab-Keggin.html, accessed in June 2006.
58. Mizuno, N.; Misono, M.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199.
59. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7702.
60. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.
61. Moffat, J. B.; *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 385.
62. Klemperer, W. G.; Shum, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3544.
63. Klemperer, W. G.; Shum, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4891.
64. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M.-R.; Bushing, W. R.; Levy, H. A.; *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 1038.
65. Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H.; *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 187.
66. Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; van Bekkum, H.; *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 213.
67. Uchida, S.; Inumaru, K.; Misono, M.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8108.
68. Hunger, B.; Heuchel, M.; Clark, L. A.; Snurr, R. Q.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3882.
69. Selli, E.; Forni, L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 129.
70. Lim, Y. Y.; Drago, R. S.; Babich, M. W.; Wong, N.; Doan, P. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 169.
71. Chronister, C. W.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4793.
72. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 221.
73. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Inorg. Synth.* **2006**, *35*, 210.
74. Sohn, J. R.; DeCanio, S. J.; Lunsford, J. H.; O'Donnell, D. J.; *Zeolites* **1986**, *6*, 225.
75. Fyfe, C. A.; Feng, Y.; Grondy, H.; Kokotailo, G. T.; Gies, H.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1525.
76. Bodart, P.; Nagy, J. B.; Debras, G.; Gabelica, Z.; Jacobs, P. A.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5183.
77. Lutz, W.; Rüscher, C. H.; Heidemann, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.
78. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; *Catal. Today* **1999**, *49*, 441.

79. Drago, R. S.; *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*, 1^a ed., Surfside Scientific Publishers:Gainesville, 1994.
80. Drago, R. S.; Dias, S. C.; McGilvray, M.; Mateus, A. L. M. L.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1508.
81. Macedo, J. L.; Garcia, F. A.; de Souza, A. T. C. P.; Caliman, E.; Ghesti, G. F.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Abstracts of the 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.
82. Nere, N. K.; Patwardhan, A. W.; Joshi, J. B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2661.
83. Rives, V.; *Catal. Today* **2000**, *56*, 357.
84. Parrillo, D. J.; Adamo, A. T.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 107.
85. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Paulo, M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Abstracts of the 13^o Congresso Brasileiro de Catálise e 3^o Congresso de Catálise do Mercosul*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2005.
86. Jennings, W.; *Gas Chromatography with Glass Capillary Columns*, 1^a ed., Academic Press:Nova York, 1978.
87. Steijns, M.; Froment, G.; Jacobs, P.; Uytterhoeven, J.; Weitkamp; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 654.
88. Pontes, L. A. M. Reforma Catalítica do Octano Visando a Produção de Aromáticos. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 1997.
89. Sítio da Autoclave Engineers. <http://www.autoclaveengineers.com/> (acessado em Julho de 2007).
90. Breck, D. W.; *US pat. 3,130,007* **1964**.
91. Salama, T. M.; Ahmed, A. H.; El-Bahy, Z. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 251.
92. Handy, B. E.; Jacobo, A.; Galindo, Ma. G. C.; González, M.; Llanos, Ma. E.; Guzmán, Ma. L.; Hernández, F.; *Top. Catal.* **2002**, *19*, 249.
93. Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1997**, *11*, 275.
94. Hoffmann, J.; Hunger, B.; Schliebs; *Zeolites* **1984**, *4*, 235.
95. Beta, I. A.; Hunger, B.; Böhlmann, W.; Jobic, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 69.
96. Stöcker, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 257.
97. Kerr, G. T.; *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4155.
98. Kerr, G. T.; *J. Catal.* **1969**, *15*, 200.
99. Lohse, U.; Mildebrath, M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 126.
100. Kuehl, G. H.; *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 1259.
101. Scherzer, J.; *J. Catal.* **1987**, *54*, 285.
102. Bosacek, V.; Patzelova, V.; Tvaruzkova, Z.; Freude, D.; Lohse, U.; Schirmer, W.; Stack, H.; Thamm, H.; *J. Catal.* **1980**, *61*, 435.
103. Kerr, G. T.; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2594.

104. Guerzoni, F. N.; Abbot, J.; *Appl. Catal., A* **1995**, *127*, 41.
105. Nery, J. G.; Giotto, M. V.; Mascarenhas, Y. P.; Cardoso, D.; Zotin, F. M. Z.; Souza-Aguiar, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.
106. Blumenfeld, A. L.; Coster, D. J.; Fripiat, J. J.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15181.
107. Juskelius, M. V.; Slanga, J. P.; Roberi, T. G.; Peters, A. W.; *J. Catal.* **1992**, *138*, 391.
108. Bonn, M.; Bakker, H. J.; Domen, K.; Hirose, C.; Kley, A. W.; Van Santen, R. A.; *Catal. Rev.* **1998**, *40*, 127.
109. Souza-Aguiar, E. F.; Camorim, V. L. D.; Zotin, F. M. Z.; Santos, R. L. C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 25.
110. Liu, X.; Truitt, R. E.; Hodge, G. D.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 52.
111. Jacobs, P. A.; Uytterhoeven, J. B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *2*, 373.
112. Fritz, P. O.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* **1989**, *118*, 85.
113. Balikova, M.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**, *2*, 323.
114. Hirschler, A. E.; *J. Catal.* **1963**, *2*, 428.
115. Okuhara, T.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
116. Philippou, A.; Anderson, M. W.; *J. Catal.* **1996**, *158*, 385.
117. Nakao, R.; Kubota, Y.; Katada, N.; Nishiyama, N.; Kunimoria, K.; Tomishige, K.; *Appl. Catal. A* **2004**, *273*, 63.
118. Camiloti, A. M.; Jahn, S. L.; Velasco, N. D.; Moura, L. F.; Cardoso, D.; *Appl. Catal. A* **1997**, *182*, 107.
119. Guisnet, M.; *Polish J. Chem.* **2003**, *77*, 637.
120. Kasture, M. W.; Niphadkar, P. S.; Sharanappa, N.; Mirajkar, S. P.; Bokade, V. V.; Joshi, P. N. *J. Catal.* **2004**, *227*, 375.
121. Llopis, F. J.; Sastre, G.; Corma, A.; *J. Catal.* **2004**, *227*, 227.
122. Bjørgen, M.; Kolboe, S.; *Appl. Catal. A* **2002**, *225*, 285.
123. Rakic, V.; Dondur, V.; Mioc, U.; Jovanovic, D.; *Topics Catal.* **2002**, *19*, 241.
124. Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E.; *Zeolites* **1995**, *15*, 507.
125. Pazé, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Bellussi, G.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4740.
126. Lónyi, F.; Valyon, J.; Pál-Borbély, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 273.
127. Karge, H. G.; Dondur, V.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765.
128. Sharma, S. B.; Meyers, B. L.; Chen, D. T.; Miller, J.; Dumesic, J. A.; *Appl. Catal. A* **1993**, *102*, 253.
129. Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 147.
130. Auroux, A.; Datka, J.; *Appl. Catal. A* **1997**, *165*, 473.
131. Auroux, A.; *Top. Catal.* **2002**, *19*, 205.

132. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; de Souza, A. T. C. P.; *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
133. Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
134. Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
135. Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
136. Ryczkowski, J.; *Catal. Today* **2001**, *68*, 263.
137. Mirodatos, C.; Barthomeuf, D.; *J. Catal.* **1979**, *57*, 136.
138. Lónyi, F.; Valyon, J.; *Thermochim. Acta* **2001**, *373*, 53.
139. Parry, E. P.; *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
140. Gorte, R. J.; *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 1.
141. Zholobenko, V. L.; Plant, D.; Evans, A. J.; Holmes, S. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 793.
142. Stevens Jr., R. W.; Chuang, S. S. C.; Davis, B. H.; *Thermochim. Acta* **2003**, *407*, 61.
143. Babitz, S. M.; Williams, B. A.; Kuehne, M. A.; Kung, H. H.; Miller, J. T.; *Thermochim. Acta* **1998**, *312*, 17.
144. Solinas, V.; Ferino, I.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 179.
145. Drago, R. S.; Dias, S. C.; Torrealba, M.; Lima, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
146. Drago, R. S.; Kob, N. E.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3360.
147. Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Kob, N. E.; *Dalton Trans.* **2001**, *3*, 228.
148. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 816.
149. Lónyi, F.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* **1992**, *136*, 566.
150. Williams, B. A.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Kung, H. H.; *Microporous Mater.* **2000**, *35-36*, 61.
151. Pinto, R. R. C.; Valle, M. L. M.; Sousa-Aguiar, E. F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 439.
152. Makarova, M. A.; Karim, K.; Dwyer, D.; *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 243.
153. Morin, S.; Ayrault, P.; Gnep, N. S.; Guisnet, M.; *Appl. Catalysis A*, **1998**, *166*, 281.
154. Kuehne, M. A.; Babitz, S. M.; Kung, H. H.; Miller, J. T.; *Appl. Catal. A*, **1998**, *166*, 293.
155. Biaglow, A. I.; Parrillo, D. J.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 213.
156. Parrillo, D. J.; Gorte, R. J.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8786.
157. Kanazirev, V.; Price, G. L.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 156.
158. Lenarda, M.; Ros, M. D.; Casagrande, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 195.

159. Wright, P. A.; Zhou, W.; Pérez-Pariente, J.; Arranz, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 494.
160. Jia, C.; Massiani, P.; Barthomeuf, D. J.; *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3659.
161. Bourgeat-Lami, E.; Massiani, P.; Di Renzo, F.; Espiau, P.; Fajula, F.; *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 139.
162. Kunkeler, P. J.; Zuurdeeg, B. J.; van der Wall, J. C.; van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; van Bekkun, H.; *J. Catal.* **1998**, *180*, 234.
163. Miyamoto, Y.; Katada, N.; Niwa, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *40*, 271.
164. Pazè, C.; Zecchina, A.; Spera, S.; Cosma, A.; Merlo, E.; Spanó, G.; Girotti, G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2627.
165. Kuehl, G. H.; Timken, H. K. C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 521.
166. Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th ed., Elsevier:Amsterdam, 2001.
167. Bourgeat-Lami, E.; Fajula, F.; Anglerot, D.; des Courières, T.; *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 237.
168. Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, 1st ed., John Wiley & Sons:New York, 1987.
169. Zaiku, X.; Jiaqing, B.; Yiqing, Y.; Qingling, C.; Chengfangy, Z.; *J. Catal.* **2002**, *205*, 58.
170. Gilson, J.-P.; Edwards, G. C.; Peters, A. W.; Rajagopalan, K.; Wormsbecher, R. F.; Rober, T. G.; Shatlock, M. P.; *Chem. Commun.* **1987**, *1987*, 91.
171. Menezes, S. M. C.; Camorim, V. L.; Lam, Y. L.; San Gil, R. A. S.; Bailly, A.; Amoureux, J. P.; *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 367.
172. Meier, W. M.; Groner, M. J.; *Solid State Chem.* **1981**, *37*, 204.
173. Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Lavalley, J. C.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 286.
174. Kiricsi, I.; Flego, C.; Pazzuconi, G.; Parker, W. O.; Millini, R.; Perego, C.; Bellusi, G.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4672.
175. Trombetta, M.; Busca, G.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Casagrande, M.; Zambon, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3529.
176. Pérez-Pariente, J.; Sanz, J.; Fornés, V.; Corma, A.; *J. Catal.* **1990**, *124*, 217.
177. van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; van Bekkun, H.; Kentgens, A. P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12842.
178. Rhee, K. H.; Rao, U. S.; Stencel, J. M.; Melson, G. A.; Crawford, J. E.; *Zeolites* **1983**, *3*, 337.
179. Tsutsumi, K.; Nishiyama, K.; *Thermochim. Acta* **1989**, *143*, 299.
180. Auroux, A.; Taarit, Y. B.; *Thermochim. Acta* **1987**, *122*, 63.

181. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 27.
182. Daniell, W.; Topsøe, N.-Y.; Knözinger, H.; *Langmuir* **2001**, *17*, 6233.
183. Creighton, E. J.; Gane-shie, S. D.; Downing, R. S.; van Bekkum, H. In *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First francqui Colloquium*; Derouane, E. G.; ed.; DeBoeck Université: Brussels, 1996, ch. 9.
184. Robb, G. M.; Zhang, W.; Smirniotis, P. G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 307.
185. Ino, T.; Al-Khattaf, S.; *Appl. Catal. A* **1996**, *142*, 5.
186. Yang, C.; Xu, Q.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1675.
187. Omega, A.; Vasic, M.; van Bokhoven, J. A.; Pirngruber, G.; Prins, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 447.
188. Jentys, A.; Mukti, R. R.; Tanaka, H.; Lercher, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 284.
189. van Santen, R. A. In *Advanced Zeolite Science and Applications, Studies in Surface Science and Catalysis*; Jansen, J. C.; Stöcker, M.; Karge, H. G.; Weitkamp; eds.; Elsevier: Amsterdam, 1994, ch. 9.
190. Webster, C. E.; Osegovic, J. P.; Scott, B. J.; Dias, S. C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 205.
191. Nozari, M. S.; Drago, R. S.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 281.
192. Nozari, M. S.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6877.
193. Drago, R. S.; Ferris, D. C.; Wong, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8953.
194. Bowker, M.; *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed., Oxford University Press: Oxford, 1998.
195. Marcilly, M.; *J. Catal.* **2003**, *216*, 47.
196. Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Catal. Today* **1997**, *36*, 477.
197. Comelli, R. A.; Canavese, S. A.; Querini, C. A.; Fígoli, N. S.; *Appl. Catal. A* **1999**, *182*, 275.
198. Weisz, P. B.; *Adv. Catal.* **1962**, *13*, 137.
199. Ward, J. W.; *Fuel Process. Technol.* **1993**, *35*, 55.
200. Alvarez, F.; Ribeiro, F. R.; Pérot, G.; Thomazeau, C.; Guisnet, M.; *J. Catal.* **1996**, *162*, 179.
201. Weitkamp, J.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*, 550.
202. Taylor, R. J.; Petty, R. H.; *Appl. Catal. A* **1994**, *119*, 121.
203. Simões, V.; Jordão, M. H.; Valencia, E.; Montes, A.; Cardoso, D.; *Abstracts of the 10^o Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, Brazil, 1999.
204. Hosoya, H.; *Croat. Chem. Acta* **2002**, *75*, 433.
205. Van Leeuwen, J. A.; Jonker, R. J.; Gill, R.; *Chemometrics Intelligent Lab. Systems* **1994**, *25*, 325.

206. Van Veen, J. A. R. In *Catalytic Science Series Volume 3: Zeolites for Cleaner Technologies*; Guisnet, M.; Gilson, J.-P., eds.; Imperial College Press: London, 2002, ch. 6.
207. Elangovan, S. P.; Hartmann, M.; *J. Catal.* **2003**, *217*, 388.
208. Pérot, G.; Lemberon, V.; Guisnet, M.; *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 1657.
209. Guisnet, M.; Alvarez, F.; Giannetto, G.; Pérot, G. *Catal. Today* **1987**, *1*, 415.
210. Parera, J. M.; Grau, J. M.; *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 17.
211. Wang, X.; Gu, W.; Lu, L.; Yang, X.; Hua, W.; Song, Q.; *Thermochim. Acta* **1990**, *157*, 321.
212. Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; *Zeolites* **1986**, *6*, 334.
213. Zhang, W.; Smirniotis, G. P.; *J. Catal.* **1999**, *182*, 400.
214. Corma, A.; Martinaz, A.; Pergher, S.; Peratello, S.; Perego, C.; Bellusi, G.; *Appl. Catal., A* **1997**, *152*, 107.
215. Chareonpanich, M.; Zhang, Z-G.; Tomita, A.; *Energy Fuels* **1996**, *10*, 927.
216. Bittencourt, R. C. P. In *Escola de Catálise do 6º Encontro Norte-Nordeste de Catálise*; Araújo, A. S.; Ramos, A. L. D.; Pontes, L. A. M., eds.; 2006, ch. 8.
217. Giannetto, G.; Perot, G.; Guisnet, M.; *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* **1986**, *25*, 481.
218. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M.; *J. Mol. Cat.* **1992**, *74*, 247.
219. Na, K.; Iizaki, T.; Okuhara, T.; Misono, M. In *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Franconi Colloquium*; Derouane, E. G.; ed.; DeBoeck Université: Brussels, 1996, ch. 8.
220. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technol.* **1999**, *70*, 1.
221. Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 795.
222. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1207.
223. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Produção de Biodiesel por Transesterificação e Esterificação Catalisada por Ácidos de Lewis Ambientalmente Corretos. Br. Pat. PI 0701850-9, 2007.
224. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric identification of Organic Compounds*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2005.
225. Knothe, G.; *Trans. ASAE* **2001**, *44*, 193.
226. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Braga, V. S.; Souza, A. T. C. P.; Parente, V. C. I.; Figuerêdo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 597.
227. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2475.

A n e x o A

A.1 FTIR

Tabela A.1: Região das bandas de IR ($1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) de piridina adsorvida em sólidos ácidos.¹¹⁰

Ligação Hidrogênio	Ligação Coordenada	Íon Piridínio
1400-1477	1447-1460	
1485-1490	1488-1503	1485-1500
		1540
1580-1600	~1580	
	1600-1633	
		~1640

A.2 RMN de ^{29}Si e ^{27}Al

Os espectros de RMN de ^{29}Si apresentam um máximo de 5 picos razoavelmente bem resolvidos que correspondem as 5 possíveis distribuições dos átomos de Si e Al em torno de um núcleo de Si em um centro tetraédrico SiO_2 . A faixa de deslocamento químico onde ocorrem os picos de ressonância são característicos da composição da segunda esfera de coordenação (Figura A.1) e os espectros podem ser usados para se conhecer a distribuição Si/Al da rede cristalina de zeólitas usando-se a equação 6 (item 2.7).^{75,168}

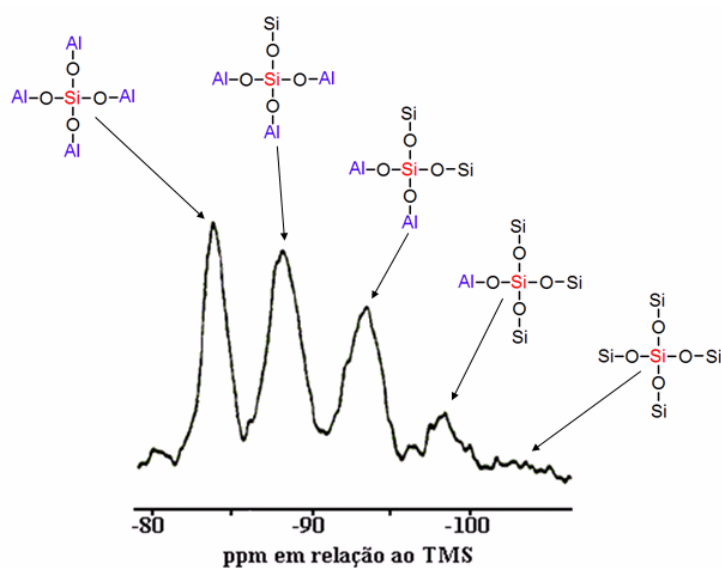


Figura A.1: Espectro de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita analcita.

O espectro de RMN de ^{27}Al de zeólitas mostra em geral um único ambiente químico $\text{Al}(4\text{Si})$ e, portanto a principal informação fornecida pelo espectro é o estado de coordenação deste núcleo na amostra, i.e., Al em coordenação tetraédrica (aproximadamente 54 ppm) e em coordenação octaédrica (aproximadamente 0 ppm) (Figura A.2).⁷⁶

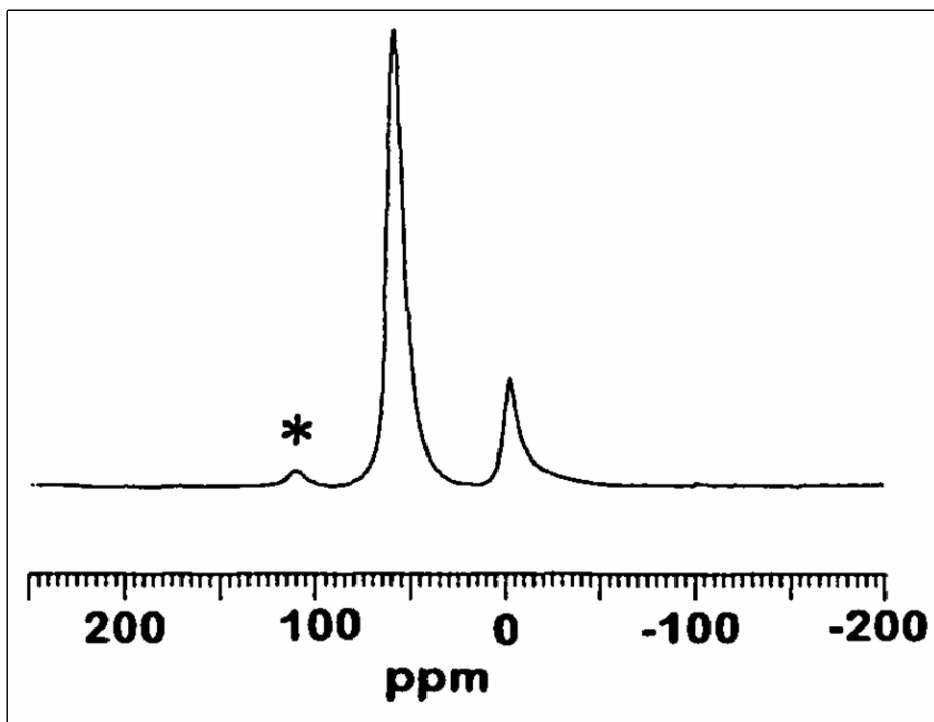


Figura A.2: Espectro de MAS RMN de ^{27}Al de uma zeólita, o * indica bandas laterais.

A n e x o B

B.1 Índice de Kováts

O sistema índice de retenção proposto por Kováts descreve o comportamento de retenção de um composto como equivalente àquele de uma hipotética n-parafina. Por definição, o índice I_A de uma substância A é dado por:

$$I_A = 100N + 100n(\log t'_{R(A)} - \log t'_{R(N)}) / (\log t'_{R(N+m)} - \log t'_{R(N)}) \quad (\text{equação B.1})$$

onde $t'_{R(N+m)}$ e $t'_{R(N)}$ são os tempos de retenção ajustados de n-parafinas com números de carbono M e $(N + m)$ que são respectivamente menor e maior que $t'_{R(A)}$, i.e., o tempo de retenção ajustado de A. Por definição, os índices de retenção de n-parafinas são $100N$, e.g., para hexano $I = 600$, para decano $I = 1000$, etc. A Tabela B.1 mostra a planilha utilizada para identificar os componentes obtidos num típico cromatograma (Figura B.1) de uma reação de hidroisomerização-craqueamento.

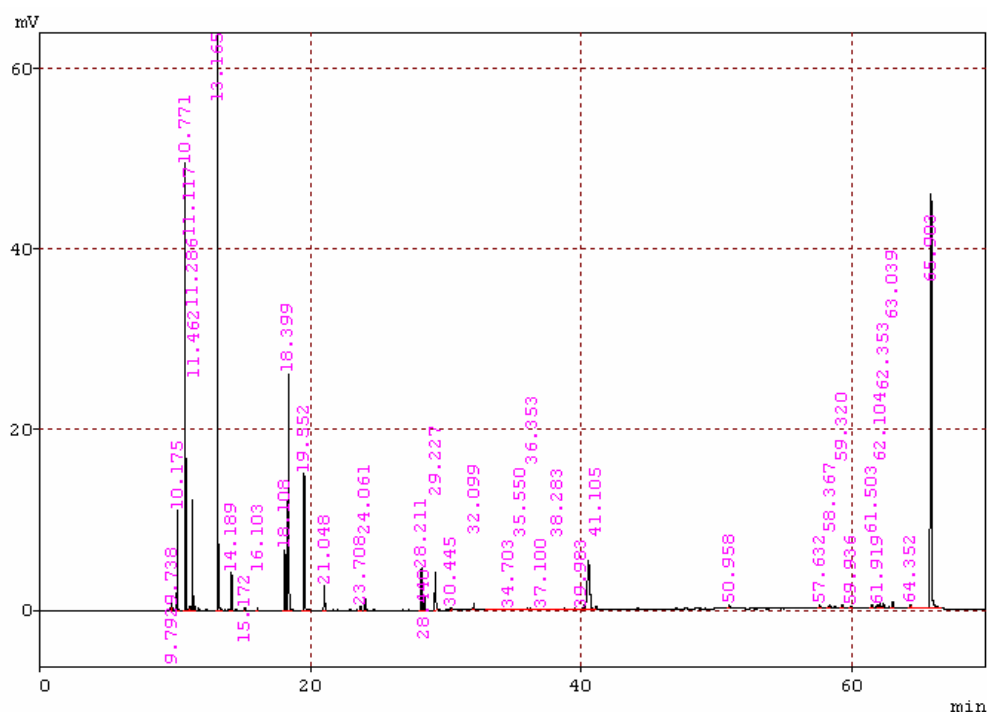


Figura B.1: Cromatograma obtido após uma reação de hidroisomerização-craqueamento do decano.

Tabela B.1: Planilha reduzida do índice de Kováts (I_A) utilizado pra identificar os componentes de um cromatograma após uma reação de hidroisomerização-craqueamento.

I_A	Composto	#C	t' (min)	Área
100	Metano	C1	9,739	2688
200	Etano	C2	9,793	1642
300	Propano	C3	10,176	7305
400	Butano	C4	10,775	27011
414,3	2,2-Dimetilpropano	C5	11,118	1723
475,6	Isopentano	C5	11,288	6885
500	Pentano	C5	13,171	60395
537,7	2,2-Dimetilbutano	C6	14,192	4550
567,2	2,3-Dimetilbutano	C6	18,114	13780
570	2-Metilpentano	C5	18,403	49442
583,9	3-Metilpentano	C6	19,557	31162
600	Hexano	C6	21,051	6436
619,4	2,2-Dimetilpentano	C7	22,983	1228
625	2,4-Dimetilpentano	C7	23,709	1894
631,5	2,2,3-Trimetilbutano	C7	24,066	4607
668,3	2-Metilexano	C7	28,211	22626
671,5	3-Metilexano	C7	28,442	8457
682,8	3-Etilpentano	C6	29,228	20636
732,1	2,5-Dimetilexano	C8	30,442	1816
768,3	3,4-Dimetilexano	C8	32,101	3629
782,7	2,2,5-Trimetilexano	C9	34,703	2751
806,3	2,4,4-Trimetilexano	C9	35,551	3207
818,8	2,2-Dimetil-3-etilpentano	C9	36,353	3147
839,9	2,5-Dimetileptano	C9	38,283	3808
849,2	2,6-Dimetileptano	C9	39,982	14285
856	2,3,3,4-Tetrametilpentano	C9	41,116	10062
860,4	2,3-Dimetileptano	C9	41,530	1234
867	4-Metiloctano	C9	44,242	2798
870,7	2-Metiloctano	C9	47,073	1772
873	3-Etileptano	C9	47,795	1718
875,5	3-Metiloctano	C9	47,930	1062
880,3	3,3-Dietilpentano	C7	48,574	3525
882,7	2,2,4-Trimetileptano	C10	48,697	3208
887,9	2,2,5-Trimetileptano	C10	50,037	1570
900	Nonano	C9	50,995	10985
900,7	4-Metiloctano	C9	51,082	14130
903,9	2,2-Metiletilexano	C9	51,822	10931
910,9	3,3-Metiletilexano	C9	52,594	7335
914,0	2,3-Metiletilexano	C9	53,195	8107
1000	Decano	C10	67,349	581273

A n e x o C

Acidity measurements of zeolite Y by adsorption of several probes

Sílvia Cláudia Loureiro Dias,* Julio Lemos de Macedo and José Alves Dias

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Caixa Postal 04478, 70919-970, Brazil. E-mail: scdias@umb.br; Fax: +55 61 368 6901; Tel: +55 61 307 2162

Received 6th May 2003, Accepted 15th October 2003

First published as an Advance Article on the web 11th November 2003

Acid strength distribution measurements of zeolite Y by a combined analysis of calorimetric and adsorption data, Cal-ad, for the reaction of zeolite Y with pyridine, 2,6-lutidine, 2,6-di-*tert*-butylpyridine, quinoline, tetrahydrothiophene and benzonitrile show the presence of three families of acid sites. The strongest sites (heats above $-29 \text{ kcal mol}^{-1}$) contain a significant number of Brønsted sites ($n = 0.1 \text{ mmol g}^{-1}$), which are located inside the large cages. The sites of intermediary strength (heats around $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$) are of Lewis and Brønsted types and the weaker sites (heats below $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$) contain significant hydrogen bonding. The strength of these sites is probably due to mutual interaction between Lewis and Brønsted sites. The accessibility on zeolite and the size of the probe molecules play fundamental role on the determination of acid site distribution. Application of the electrostatic-covalent model (ECW) to this acid provides quantitative parameters for determination of donor-acceptor contributions based on electrostatic (E_A) and covalent (C_A) intrinsic characters to each chemical bonding. The results demonstrate that zeolite Y has a stronger covalent character with $E_A = 5.25$, $C_A = 6.89$ ($C_A/E_A = 1.31$) consistent with softness properties suggested in the literature.

Introduction

Zeolites are enjoying tremendous interest from both the scientific and industrial world. They are used on a large industrial scale for a great variety of processes, from simple drying to complicated catalysis reactions.¹ Zeolites are also well known as environmentally friendly catalysts. In the last decade, green chemistry has been recognized as a new approach to scientifically based environmental protection, and catalysis has manifested its role as a fundamental tool in pollution prevention.² Synthetic faujasites (zeolites X and Y) have been studied extensively because of their catalytic applications in the cracking of large hydrocarbons,³ in the design of chemical products and processes,⁴ and in the replacement of traditional corrosive catalysts (e.g., HF, H₂SO₄).² Due to the spread application at which these catalysts are used, considerable research has been focused on the characterization of catalyst acidity,⁵ a key property for catalysis applications.

The correlation of reactivity to acidity is required since it is known that different site acid strengths are needed according to acid catalyzed reactions.^{6,7} Various methods have been reported to measure the acidity of solids. The most conventional procedures for study of zeolites acidity involve thermogravimetric analysis (TGA),⁸ differential scanning calorimetry (DSC),⁹ and temperature-programmed desorption (TPD).¹⁰ These techniques measure the interaction of gaseous molecules with a solid surface. The equilibrium data include contributions from donor-acceptor, dispersion and non-specific polar interactions of the adsorbate with the surface of the solid. In addition, IR spectroscopy has been widely used successfully to characterize acidity of zeolites and other solid acids.^{11–13}

This article presents the results from calorimetric and adsorption (Cal-ad) studies¹⁴ for zeolite Y. Reactions with different base solutions have been investigated to determine the influence of the base on the coordination towards this zeolite. The electrostatic-covalent model (ECW),¹⁵ based on enthalpies

values, has been applied to correlate the tendency of each acid (or base) to undergo electrostatic (E) and covalent (C) bonding. Thus, the enthalpies of donor-acceptor interactions and E_B and C_B values for the donors were substituted into the ECW equation¹² (vide eqn. 3) to produce a series of equations that was solved for E_A and C_A of zeolite Y. These parameters provide a better interpretation of the influence of electrostatic, covalent and steric effects in reactions of zeolite Ys. By studying the acidity of the solid towards pyridine, 2,6-lutidine, and 2,6-di-*tert*-butylpyridine, proton sites can be distinguished from metal centred sites. In order to avoid specific interactions between the solvent and the catalyst surface, a non-polar solvent was used.¹⁶ The Cal-ad method has been successfully applied for calculation of K , n , and ΔH for various solid acids, such as silica gel,¹⁷ HZSM-5,¹⁸ TS-1,¹⁹ sulfated zirconia,²⁰ pure H₃PW₁₂O₄₀,^{21,22} and supported on silica-gel,²³ among other solid acids.

Experimental

Materials

Pyridine (Fisher) was distilled over CaH₂ using a 12 in. Vigreux column. 2,6-lutidine (Aldrich, 97%), 2,6-di-*tert*-butylpyridine (Aldrich, 97%), benzonitrile (Aldrich, 99%), quinoline (Aldrich, 98%), and tetrahydrothiophene (Aldrich, 99%), were used as supplied. Hexane (Aldrich, 99%) was distilled over P₂O₅ (Aldrich) and stored over 4 Å molecular sieves (Aldrich) right before the experiments were performed.

Basic analysis of zeolite Y

Sample CBV 712 (very ultrastable zeolite Y) in the ammonium form was obtained from PQ Corporation with the following characteristics provided by the vendor: Si/Al = 10.6, 0.05% of sodium content, unit cell size = 24.35 Å and surface

Multiple adsorption process description of zeolite mordenite acidity

Julio L. de Macedo, Sílvia C.L. Dias *, José A. Dias

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 4478, Brasília, DF 70919-970, Brazil

Received 3 February 2004; received in revised form 6 April 2004; accepted 6 April 2004

Available online 1 June 2004

Abstract

Sodium and protonic exchanged mordenite zeolites were characterized by XRPD, ICP-AES, TGA/DTA, ^{29}Si and ^{27}Al solid-state NMR, FTIR, DRIFTS, and Cal-Ad (calorimetric and adsorption studies of pyridine interaction with the solid in cyclohexane slurry). To describe the acidic site of $|\text{H}|\text{[Al-Si-O]-MOR}$, a two site adsorption process showed the best results: 0.081 mmol g^{-1} of Brønsted sites ($\Delta H_1 = -82.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) and 0.422 mmol g^{-1} of Lewis sites ($\Delta H_2 = -36.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). These results were confirmed by FTIR experiments. In the protonic sample, only 18% of tetrahedral Al were assigned as Brønsted sites, while 56% of the sites (Brønsted and Lewis) are located in the main channels. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra showed the presence of silanol groups and ^{27}Al MAS NMR spectra showed the presence of non-framework penta-coordinated Al species and/or non-framework amorphous silica-alumina. These species probably caused an overestimation of framework Si/Al calculation by ^{29}Si MAS NMR. The framework Si/Al ratio was calculated using ICP-AES and ^{27}Al MAS NMR, and the dealumination process was observed by both ^{29}Si CP/MAS and ^{27}Al MAS NMR.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Mordenite zeolite; Adsorption; Calorimetry; Acidity; Cal-Ad

1. Introduction

Mordenite zeolites are well known catalysts for cracking and hydroisomerization [1] and their protonic forms are used in catalytic industrial processes [2]. This zeolite has shown several advantages as a catalyst due to intrinsic characteristics of this class of compounds [3]. Mordenite is comprised of two channel types: (i) larger channels, also called main channels, accessible through twelve member oxygen rings with an opening of $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$, and (ii) smaller channels, often referred to as side-pockets, which include eight member oxygen rings with $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ [4]. These channels allow three-dimensional diffusion for small molecules (e.g., N_2 , CO , NH_3 , etc.) and mono-dimensional for larger molecules (e.g., Xe , C_3H_8 , pyridine, etc.) [5–7]. Hence, mordenite zeolite is susceptible to deactivation, because

of coke blockage of channels during acid catalyzed reactions [8]. Post-syntheses treatments, such as dealumination, can extend the catalyst life, changing the deactivation process, activity, selectivity, and acidity [3].

The catalytic activity of zeolites depends on the number and type of available acid sites (Brønsted or Lewis). This requires determination of acidic properties of zeolites. However, despite the efforts that have been done to measure acidity in solid acids, the role of these parameters and their correlation with chemical catalytic conversion are still key problems in heterogeneous catalysis that need investigation.

This article deals with acidity studies of mordenite zeolites using XRPD, ICP-AES, TGA/DTA, ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning (MAS) solid-state NMR spectroscopy with cross-polarization (CP/MAS), FTIR, DRIFTS, and Cal-Ad (calorimetry-adsorption). This method has been successfully applied to describe the acid sites of several solid acids, such as silica gel [9], HZSM-5 [10], TS-1 [11], HY [12], sulfated zirconia [13], pure $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [14,15], and supported on silica gel [16], among other solid acids.

* Corresponding author. Tel.: +55-61-307-2162; fax: +55-61-368-6901.

E-mail address: scdias@unb.br (S.C.L. Dias).

Calorimetric studies of the association of chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate

Alexandre G.S. Prado*, Julio L. Macedo, Sílvia C.L. Dias, José A. Dias

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70919-970 Brasília, Distrito Federal, Brazil

Received 11 September 2003; received in revised form 17 February 2004; accepted 18 February 2004

Abstract

The interaction of hydrophobic chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate (SDS) has been studied by titration calorimetry at 298.15 K. The nature of interaction of the surfactant and biopolymers was followed by enthalpy interaction profiles. The mixing enthalpy curves were determined by mixing SDS solutions above their critical micelle concentration with chitin and chitosan suspensions in different concentrations. The Gibbs free energy of aggregation values were -23.21 , -22.71 and -21.53 kJ mol^{-1} for chitin in 0.02, 0.05 and 0.1% concentration, respectively, and 28.30, 24.38 and 24.20 kJ mol^{-1} for chitosan in 0.02, 0.05 and 0.1% concentration, respectively. The critical aggregation concentration (cac) obtained by calorimetric data gave 6.32, 7.07 and 9.14 mmol kg^{-1} in 0.02, 0.05 and 0.1% concentration, respectively, for chitin and 2.09, 4.91 and 5.11 mmol kg^{-1} for chitosan in 0.02, 0.05 and 0.1% concentration, respectively.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Chitin; Chitosan; Calorimetry

1. Introduction

Chitosans are a family of linear cationic polymers obtained by deacetylating the biopolymer chitin, which is natural biopolymer, biodegradable and nontoxic polysaccharide and is found in the skin or shell of arthropods, as represented in Fig. 1 [1–3]. Chitosan is formed as the degree of deacetylation (DD) of chitinous material exceeds 50%. Chitosan is water-soluble in acidic pH and there are numerous applications in industry, pharmacy and biotechnology for this compound. This biopolymer is polycationic, positively charged at $\text{pH} < 6$, due to the fact that the amino groups dispersed on the structure are protonated [2].

The interaction between polymers and surfactants in aqueous solutions has been a very interesting subject of intensive research for widespread applications as well as basic scientific studies [4–6]. In the aqueous solutions, the copolymers show a complex solubility and aggregation behavior that has been the topic of many scientific and technological studies [4–6]. The regions of intermolecular hydrophobic association represent areas of high affinity for surfactant interac-

tion, and consequently, the addition of surfactant has been observed to have a dramatic effect on the structural, dynamic and rheological features of solutions containing hydrophobically associating polymers. This has been driven by the important role of such systems in applications for pharmaceuticals, cosmetics, agricultural, and industrial sectors. In addition, there is a need to be able to tailor, to control and to manipulate those substances [7,8].

Knowledge of the interaction mechanism requires further studies, although it is usually accepted that the main driving force for association in polymer–surfactant aqueous solution is the hydrophobic interaction [9]. On the other hand, hydrophobically polymers, which exhibit hydrophobic side groups, consist in long alkyl chains, present a great variety of unusual properties and display a specific pattern of interactions with surfactants. In this sense, the association between surfactants and polymers results in increasing of the degree of polymer solubility in aqueous solution.

The chitosan has been applied on industrial wastewater treatment, in recovery of feed-grade material from food-processing plants and dietary [10]. Furthermore, chitosan has been used as an excellent adsorbent for sorption of phenols [11], polychlorinated biphenyls [12], proteins [13], and heavy metal ions [14–17].

* Corresponding author. Tel.: +55-61-307-2166;

fax: +55-61-273-4149.

E-mail address: agsprado@unb.br (A.G.S. Prado).

Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂–Al₂O₃: Preparation and Structural Characterization

Valdeilson S. Braga, José A. Dias,* Sílvia C. L. Dias,* and Julio L. de Macedo

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa Postal 04478,
Brasília-DF, 70919-970, Brazil

Received August 11, 2004. Revised Manuscript Received November 8, 2004

Supported niobium pentoxide materials have been effective catalysts for a variety of acid and redox reactions (e.g., dehydration of alcohols, esterifications, etc.). To the best of our knowledge, there are no reports about Nb₂O₅ supported on silica–alumina. Catalysts of Nb₂O₅/SiO₂–Al₂O₃ were prepared with 2, 5, 10, 15, 20, and 25 wt % of Nb₂O₅ by aqueous solution impregnation using ammonium niobium oxalate on silica–alumina. The materials, after being dried at 100 °C, were calcined at 800 °C and characterized by several methods. Investigation through X-ray diffraction showed the typical patterns of crystalline Nb₂O₅, which were composed of mixtures of orthorhombic and monoclinic phases (T, M, and H, respectively) present in the materials with content higher than 10 wt %. DTA curves displayed an exothermic peak at 1356 °C (average) without mass loss (confirmed by TG), which may be ascribed to a phase transition (H phase formation) of Nb₂O₅ supported on silica–alumina. Pure Nb₂O₅·nH₂O showed a transition from amorphous to hexagonal or orthorhombic phase (TT or T, respectively) at 567 °C. FTIR and DRIFTS results confirmed the reaction of the niobium oxide with the hydroxyl functionality of silica–alumina. The formation of surface niobium pentoxide species over the support through selective and progressive consumption of hydroxyl groups from the support and the appearance of characteristic niobium hydroxylated species on the surface were demonstrated. Raman spectra attested a two-dimensional overlayer of niobium pentoxide on silica–alumina at contents below 10 wt %. At higher concentrations, the absorptions characterize the formation of phases T and H of bulk Nb₂O₅.

Introduction

Niobium pentoxide is an interesting catalyst because of its high acidity and water-tolerant properties.^{1,2} There are many roles for this oxide acting in catalysis, such as promoter, support, acid catalyst, and redox material.³ Niobium oxide-based materials have lately been pointed out as effective catalysts for many processes (e.g., dehydration of alcohols, oxidative dehydrogenation, esterification, alkylation, polymerization, etc.).^{3,4} The catalytic behavior of niobium materials has recently been reviewed, showing the special properties of this element.^{5,6}

Niobium pentoxide is the most studied oxide of Nb, and it has been supported on a variety of matrixes (e.g., SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂). Those niobium oxides supported on silica and alumina are the most studied.^{7–18} Different surface

species are produced according to the support properties and the niobium content. These species control the structural characteristics of the active sites, and, therefore, the surface species influence the selectivity in the reactions catalyzed by these materials.

Many surface species have been identified on supported Nb₂O₅, mostly by Raman and FTIR spectroscopies. For example, the alumina-supported system revealed the presence of NbO₄ and NbO₆ species, which are dependent on the surface coverage.¹⁹ On the other hand, the silica-supported catalysts showed only isolated NbO₄ surface species at very low coverage.^{4–19}

Now, to the best of our knowledge, there are no reports about Nb₂O₅ supported on SiO₂–Al₂O₃. Silica–alumina is an important industrial catalyst for different applications (e.g., support, complement for FCC process, etc.). Therefore, the goal of this work is to prepare and characterize the structure of Nb₂O₅ supported on silica–alumina using X-ray diffrac-

* Corresponding authors. Phone: 55-61-307-2162. Fax: 55-61-368-6901. E-mail: jdias@unb.br or scdias@unb.br.

- (1) Tanabe, K. *Catal. Today* **1990**, *8*, 1.
- (2) Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
- (3) Nowak, I.; Ziolk, M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
- (4) Wachs, I. E.; Jehng, J. M.; Deo, G.; Hu, H.; Arora, N. *Catal. Today* **1996**, *28*, 199.
- (5) Ziolk, M. *Catal. Today* **2003**, *78*, 47.
- (6) Tanabe, K. *Catal. Today* **2003**, *78*, 65.
- (7) Ziolk, M.; Lewandowska, A.; Renn, M.; Nowak, I.; Decy, P.; Kujawa, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 366.
- (8) Pereira, M. M.; Pereira, E. B.; Lam, Y. L.; Schmal, M. *Catal. Today* **2000**, *57*, 291.
- (9) Burke, P. A.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1991**, *129*, 38.
- (10) Ichikuni, N.; Iwasawa, Y. *Catal. Today* **1993**, *16*, 427.
- (11) Yoshida, H.; Tanaka, T.; Yoshida, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S. *Catal. Today* **1996**, *28*, 79.

- (12) Beutel, T.; Siborov, V.; Tesche, B.; Knözinger, H. *J. Catal.* **1997**, *167*, 379.
- (13) Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 369.
- (14) Datka, J.; Turek, A. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1992**, *135*, 186.
- (15) Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1993**, *16*, 417.
- (16) Tanaka, T.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Aratani, H.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1996**, *28*, 71.
- (17) Mendes, F. M. T.; Perez, C. A.; Soares, R. R.; Noronha, F. B.; Schmal, M. *Catal. Today* **2003**, *78*, 449.
- (18) da Silva, C. L. T.; Zotin, J. L.; Camorim, V. L. L.; Faro, A. D., Jr.; Rocco, M. L. M. *Quim. Nova* **2000**, *21*, 157.
- (19) Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1990**, *8*, 3.

Application of Raman Spectroscopy to Monitor and Quantify Ethyl Esters in Soybean Oil Transesterification

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo*, Valdeilson S. Braga,
Antonio T.C.P. de Souza, Vicente C.I. Parente, Esdras S. Figuerêdo,
Inês S. Resck, José A. Dias, and Sílvia C.L. Dias*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brazil

ABSTRACT: Biodiesel (FA esters) has become very attractive as an alternative diesel fuel owing to its environmental benefits. Transesterification is the most usual and important method to make biodiesel from vegetable oils. This article investigates the potential for using Raman spectroscopy to monitor and quantify the transesterification of soybean oil to yield ethyl esters. The differences observed in the Raman spectra of soybean oil after transesterification were a peak at 2932 cm^{-1} (ν_{CH_2}), the displacement of the $\nu_{\text{C=O}}$ band from 1748 to 1739 cm^{-1} , and the bands at 861 ($\nu_{\text{R-C=O}}$ and $\nu_{\text{C-C}}$) and 372 cm^{-1} ($\delta_{\text{CO-O-C}}$). Uni- and multivariate analysis methods were used to build several analytical curves and then applied in known samples, treated as unknowns, to test their ability to predict concentrations. The best results were achieved by Raman/PLS calibration models (where PLS = partial least squares regression) using an internal normalization standard ($\nu_{\text{C-H}}$ band). The correlation coefficient (R^2) values so obtained were 0.9985 for calibration and 0.9977 for validation. Univariate regression analysis between biodiesel concentration and the increasing intensity of ν_{CH_2} band or $\nu_{\text{C=O}}$ displacement showed R^2 values of 0.9983 and 0.9742, respectively. Although spectroscopic methods are less sensitive than chromatographic ones, the data obtained by spectroscopy can be correlated with other techniques, allowing biodiesel yield and quality to be quickly assessed.

Paper no. J11295 in *JAACS* 83, 597–601 (July 2006).

KEY WORDS: Biodiesel, ethyl esters, multivariate analysis, partial least squares, quantification, Raman spectroscopy, soybean oil, transesterification.

Monoalkyl esters of long-chain FA (biodiesel) derived from renewable resources, such as animal fats and vegetable oils, have become more and more attractive owing to their environmental benefits (1). Biodiesel is biodegradable, nontoxic, has low emission profiles, and is potentially an alternative fuel to be used either pure or blended with petroleum-derived diesel fuel (1,2).

Transesterification (also called alcoholysis) is the most widespread and important method to make biodiesel from vegetable oils (1). It consists of the reaction between an animal fat or vegetable oil [e.g., soybean (3–5), peanut (5), rapeseed (1), palm (6), etc.] and an alcohol [e.g., methanol (5,6), ethanol

(3–5)] to form esters and glycerol. A base [e.g., NaOH (4,5), KOH (6)], an acid [e.g., H_2SO_4 (5)], or an enzyme [e.g., lipase (7)] is usually used to improve kinetics and yield (8).

Although the development and optimization of methods for the production of biodiesel have motivated a great number of publications (5,9), several studies have focused on the development of analytical methods for monitoring biodiesel production and quality (10). The analytical procedures reported in the literature include chromatographic methods [GC (11), HPLC (12), gel permeation chromatography (GPC) (10), and size exclusion chromatography (SEC) (3)], and spectroscopic methods [^1H NMR (4,13), NIR spectroscopy (2), and FTIR (3)]. Good agreement between NIR and ^1H NMR spectroscopic methods (correlated by simple equations) was also reported (14).

Vibrational spectroscopic techniques are fast and can more easily be adapted to routine process analysis (10) than time-consuming and expensive methods, such as GC. They also allow nondestructive measurements of the samples (15). For example, Raman spectroscopy has been used in pharmaceutical (16) and polymer industries (17), and its application in industrial process control is growing quickly (18). Raman spectra present well-defined peaks, the intensity of which depends directly on the substance concentration (19). Since the development of NIR laser sources, many of the problems related to fluorescence in Raman spectroscopy have been overcome (20). Furthermore, the light-scattering nature of the Raman process allows the design of simple, inexpensive, efficient, and stable fiber-optic probes (18).

Uni- and multivariate analyses have been widely used to develop calibration models based on Raman spectroscopic data. Cooper and co-workers (21) determined octane numbers and Reid vapor pressures of commercial petroleum fuels using FT-Raman and partial least squares (PLS) regression. Yu and co-workers (22) reported a univariate linear fit between the C=O vibrational band of the Raman spectrum and the degree of O-esterification in isolated acetylated soy protein. Ampiah-Bonney and Walmsley (23) used Raman spectroscopy to monitor the acid-catalyzed esterification of ethanol by acetic acid and principal component analysis (PCA) to extract the pure Raman signal.

Multivariate analyses were applied in spectroscopy to overcome limitations of univariate calibrations. Their advantages rely on the possibility of analyzing spectral features (e.g., overlapping bands, broad peaks, etc.) over wide ranges (24). A clear

*To whom correspondence should be addressed at Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil.
E-mail address: julio@unb.br or scdias@unb.br.

Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Vicente C.I. Parente, José A. Dias, Sílvia C.L. Dias *

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

Received 15 May 2006; received in revised form 29 September 2006; accepted 2 October 2006
Available online 16 November 2006

Abstract

USY (ultrastabilized Y) and Ce/USY (5 wt.% supported) zeolite acidities were characterized by microcalorimetric and adsorption studies of pyridine using liquid phase (Cal-Ad), thermogravimetry, and infrared analysis. The average adsorption enthalpies determined by microcalorimetry were $-125.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ for USY and $-97.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ for Ce/USY. A heterogeneous distribution of acid sites with heats of adsorption ranging from -134.0 (maximum heat value for USY) to -73.5 (minimum heat value for Ce/USY) kJ mol^{-1} was found for both zeolites. A two-site model was best fitted by the Cal-Ad method for HUSY ($n_1 = 0.1385 \text{ mmol g}^{-1}$ with $\Delta H_1 = -134.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $n_2 = 0.7365 \text{ mmol g}^{-1}$ with $\Delta H_2 = -101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) and Ce/HUSY ($n_1 = 0.0615 \text{ mmol g}^{-1}$ with $\Delta H_1 = -117.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $n_2 = 0.7908 \text{ mmol g}^{-1}$ with $\Delta H_2 = -83.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). DRIFTS measurements after pyridine adsorption showed that USY zeolite possesses only Brønsted acidity and that cerium impregnation leads to the appearance of Lewis sites. Based on these results, three families of acid strength were distinguished: (i) strong Brønsted sites ($\Delta H > -130 \text{ kJ mol}^{-1}$); (ii) Brønsted sites with intermediate strength ($-100 < \Delta H < -130$); and (iii) weak Brønsted and Lewis sites ($\Delta H < -100$). Thermogravimetric analysis showed that the strongest sites were able to retain pyridine up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ and that cerium incorporation leads to a more stable zeolite. A loss of strength was observed after impregnation. The total number of sites desorbed after gas adsorption (0.88 and 0.95 mmol for HUSY and Ce/HUSY, respectively) supports the Cal-Ad results (0.88 and 1.19 mmol for HUSY and Ce/HUSY, respectively) and indicates that not all Al sites are available to pyridine. The methodology used in this work for solid acid characterization (Cal-Ad) proved to be efficient in the evaluation of acid strength, total number and distribution of acid sites. XRPD, ICP-AES, ^{27}Al NMR, and FTIR were used for additional structural characterization.
© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: USY zeolite; Cerium; Liquid phase calorimetry; Cal-Ad; Acidity

1. Introduction

Zeolites are important catalysts for numerous commercial processes [1–3]. Rare-earth dealuminated Y zeolites have been used extensively as fundamental catalytic components of FCC catalysts [4,5]. The replacement of liquid acid catalysts by zeolites or other solid acids requires thorough knowledge of the acidic properties of the catalyst [6,7]. Several techniques (e.g., FTIR [8–10], TPD [11–13], NMR [14], gas adsorption microcalorimetry [15,16], the

Cal-Ad method (Calorimetry-Adsorption) [17–19], etc.) and several probe molecules (NH_3 , pyridine, CO, isopropylamine, N_2 , triethylphosphine oxide, etc.) have been used to determine the nature, number, strength and distribution of active acid sites in heterogeneous catalysts.

Temperature-programmed desorption (TPD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) are the most widely used techniques to evaluate catalyst acidity [20,21]. The former involves thermal desorption of pre-adsorbed basic probe molecules at controlled rates and measurement of base evolution at various temperatures by weight changes [22], thermal conductivity [23] or mass spectrometry [7]. The TPD of ammonia has not been

* Corresponding author. Tel.: +55 61 33684278; fax: +55 61 33686901.
E-mail address: scdias@unb.br (S.C.L. Dias).

Articles

FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with ^1H NMR Spectroscopy Methods

Grace Ferreira Ghesti,* Julio Lemos de Macedo, Inês Sabioni Resck, José Alves Dias, and Sílvia Cláudia Loureiro Dias*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

Received December 29, 2006. Revised Manuscript Received May 29, 2007

Biodiesel fuel (fatty acid esters) has become more and more attractive due to its environmental benefits. Transesterification is the most common and important method for making biodiesel from vegetable oils or animal fats. Several studies have focused on the development and improvement of analytical methods for monitoring biodiesel production and determining the fuel quality. Analytical procedures reported in the literature include chromatographic methods (e.g., gas chromatography, high-performance liquid chromatography, gel permeation chromatography, etc.) and spectroscopic methods [e.g., ^1H and ^{13}C NMR, near infrared, Fourier transform infrared spectroscopy, and recently, Fourier transform (FT)-Raman]. The study presented in this paper expands our previous research, in which FT-Raman spectroscopy combined with partial least squares (PLS) multivariate analysis was successfully applied to the quantification of soybean oil/ethyl ester mixtures. The FT-Raman/PLS methods developed by our group were used to monitor and quantify a transesterification reaction process involving soybean oil and ethanol to produce fatty acid ethyl esters (biodiesel) over 22 h catalyzed by a heterogeneous Lewis acid catalyst. The results were successfully correlated with two ^1H NMR spectroscopic methods reported in the literature and a new ^1H NMR method proposed in this work that can be easily extended to other vegetable oils. The correlation coefficients (R^2) obtained from the linear fit between FT-Raman measurements and the above ^1H NMR methods were 0.9974, 0.9847, and 0.9972, respectively.

1. Introduction

Biodiesel is defined by the American Society for Testing and Materials (ASTM) as a fuel comprised of monoalkyl esters of long-chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats meeting the requirements of ASTM D 6751.^{1,2} Biodiesel has distinct advantages when compared to petroleum-derived diesel fuel (petrodiesel). It is derived from renewable resources; is biodegradable; is nontoxic; has low emission profiles, a higher

flash point, and excellent lubricity; and can be used either pure or blended with petrodiesel fuel.^{1,3,4}

The use of vegetable oils as fuel has been known since the Paris Exposition in 1900.⁴ However, due to its higher molecular mass and kinematic viscosity, its direct use in diesel engines resulted in several operational problems (e.g., poor atomization, carbon deposits due to incomplete combustion, oil ring sticking, lubricating problems, etc.).^{1,4,5} To solve these problems, four possible solutions were investigated in literature: transesteri-

* Corresponding authors. Phone: 55-(61)-3307-2162. Fax: 55-(61)-3368-6901. E-mail: scdias@unb.br (S.C.L.D.) and grace@unb.br (G.F.G.).

(1) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.

(2) ASTM D 6751-03a. *Annu. Book ASTM Stand.* **2005**, *05.04*, 609–614.

(3) Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 795–800.

(4) *The Biodiesel Handbook*; Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Eds.; American Oil Chemists' Society Press: Champaign, IL, 2005.

(5) Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248–268.