

Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad)

Julio L. de Macedo* (PG), Grace F. Ghesti (PG), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: julio@unb.br e scdias@unb.br.

Palavras Chave: Zeólita Beta, Caracterização da Acidez, Calorimetria e Adsorção.

Introdução

A forma protônica da zeólita beta (BEA) é um catalisador bastante ativo para uma variedade de reações. Por causa disso, diversos estudos têm se concentrado em entender a natureza, força e função catalítica de seus sítios ácidos.¹ Este trabalho reporta o estudo da acidez da zeólita beta por Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção), onde a interação de uma molécula prova básica com os sítios ácidos do sólido é calculada pela combinação de medidas calorimétricas e de adsorção. Esse método tem sido aplicado com sucesso na caracterização de materiais zeolíticos.²⁻³ A amostra também foi caracterizada por ICP-AES, DRX, TG/DTA, DRIFTS e RMN de ²⁹Si e ²⁷Al.

Resultados e Discussão

A zeólita beta protônica (HBEA) foi obtida por calcinação da NH₄BEA (Zeolyst International) em mufla (550 °C/8 h). As titulações calorimétricas e os experimentos de adsorção foram realizados em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300 da Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório e em um espectrofotômetro UV/VIS (DU 650 da Beckman), respectivamente.

Os resultados obtidos das análises de ICP-AES e RMN mostraram que a amostra apresenta espécies de Al fora da rede (EFAL). A análise dos dados obtidos por Cal-Ad (Figura 1) mostrou que a zeólita HBEA apresenta dois sítios ácidos (Tabela 1).

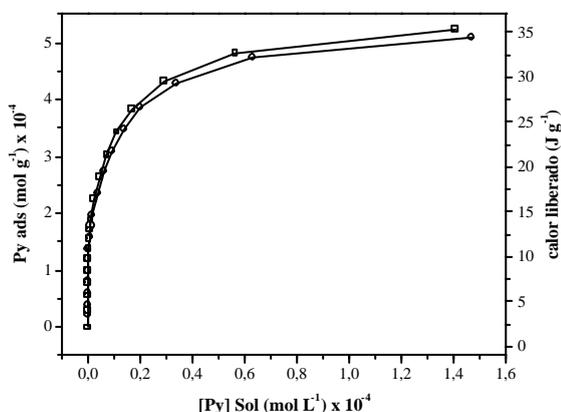


Figura 1. Isoterma (○) e calor de adsorção (●) vs. concentração de Py em solução ajustados para 2 sítios (—).

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos obtidos para reação da zeólita HBEA com piridina.

Parâmetros	HBEA
n_1 (mmol g ⁻¹)	0,1612 ± 0,0005
K_1 (L mol ⁻¹)	(9,63 ± 0,17) × 10 ⁶
- ΔH_1 (kJ mol ⁻¹)	83,6 ± 0,3
n_2 (mmol g ⁻¹)	0,3820 ± 0,0014
K_2 (L mol ⁻¹)	(7,01 ± 0,16) × 10 ⁴
- ΔH_2 (kJ mol ⁻¹)	62,8 ± 0,2

O espectro de DRIFTS após adsorção de piridina (Py) evidenciou bandas relativas a sítios de Brønsted e de Lewis. Calcinações intermediárias por TG/DTA após adsorção de Py seguidas de FTIR mostraram os sítios mais fracos como centros de Brønsted (n_2) e os mais fortes como sítios de Lewis (n_1). Esses resultados sugerem que a 550 °C a zeólita HBEA perde seus sítios de Brønsted mais fortes, gerando sítios de Lewis. De fato, quando ativada a 450 °C por 1h, a amostra apresentou um ΔH máximo de -162,2 kJ mol⁻¹.

Conclusões

A caracterização da acidez de materiais sólidos é um importante campo na área de catálise. Diversas técnicas têm sido utilizadas para obter o melhor conhecimento de um sítio ativo. O método Cal-Ad permite a diferenciação e quantificação de sítios ácidos. A partir dos resultados obtidos foi proposto um modelo de dois sítios para a zeólita beta.

Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IG, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

¹ Jia, C.; Massiani, P. e Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 3659.

² Dias, S.C.L.; Macedo, J.L. e Dias, J.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5574.

³ Macedo, J.L.; Dias, S.C.L. e Dias, J.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 119.