

Efeitos do teor de alumínio sobre a força ácida de zeólita Y.

Alex P. A. dos Santos (PG)¹, Cláudio J. A. Mota (PQ)¹, Nilton Rosenbach Jr. (PG)¹ Marcelo Franco (PQ)¹.

1 – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ)

Palavras Chave: Zeólita, Acidez, ONIOM

Introdução

A atividade catalítica das zeólitas é atribuída aos sítios ácidos de Brønsted distribuídos aleatoriamente em sua superfície. De acordo com a literatura, os sítios ácidos isolados apresentam maior acidez. Por outro lado, a acidez decresce quando o número de átomos de alumínio próximos ao sítio ácido aumenta; porém, os átomos de alumínio mais afastados não afetam a força ácida.

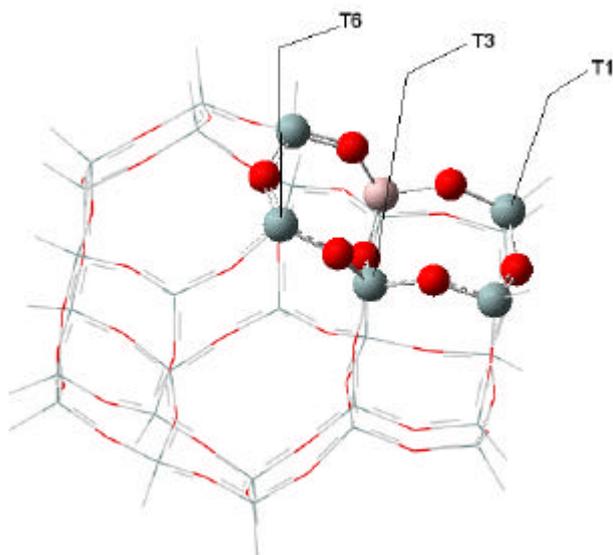


Figura 1 – Estrutura do modelo T₃₀ (em destaque os átomos da camada alta) determinada em ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p): MNDO).

Neste trabalho, o efeito do teor de alumínio sobre a força ácida de um modelo que representa a estrutura cristalina da zeólita Y foi investigado, utilizando-se o método ONIOM. Os átomos do sítio ácido (camada alta) foram descritos pelo funcional PBE1PBE e função de base 6-31G(d,p), enquanto os demais átomos (camada baixa) foram descritos pelo método semi-empírico MNDO.

Resultados e Discussão

As energias correspondentes à desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃ ocupados simultaneamente estão relacionadas na tabela 1, considerando-se as duas situações indicadas: átomos de Al em posições próximas (T₁ e T₃) ou afastadas (T₁ e T₆). As energias correspondentes à 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

desprotonação dos sítios ácidos em O₁ e O₃ isolados também estão relacionadas nessa tabela. De acordo com os valores, a energia de desprotonação do sítio ácido em O₃ aumenta cerca de 10 kcal.mol⁻¹, quando o sítio ácido em O₁ encontra-se também ocupado, considerando a proximidade dos átomos de Al (T₁ e T₃). Porém, se houver a possibilidade do sistema molecular estabilizar a base conjugada, a acidez não diminui; ao contrário, aumenta. Comparando-se a energia de desprotonação entre o sítio em O₁ isolado e próximo ao sítio O₃, observa-se uma redução de aproximadamente 8 kcal.mol⁻¹. O aumento da acidez pode ser atribuído à maior estabilidade da base conjugada, em razão da ligação hidrogênio que se forma entre os átomos de oxigênio O₃. Por outro lado, esse efeito não é observado quando os átomos de Al se encontram em posições mais afastadas (T₁ e T₆). O decréscimo da força ácida é praticamente desprezível, considerando a desprotonação do sítio ácido de Brønsted que possibilita uma ponte de hidrogênio entre os átomos de oxigênio O₃.

Tabela 1 – Energias correspondentes à desprotonação dos sítios O₁ e O₃ determinadas em ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).**

Posição relativa dos átomos de Alumínio	Sítio	ΔH(kcal.mol ⁻¹)
T ₁ e T ₃	O ₁	298,1 (306,5)
T ₁ e T ₃	O ₃	320,4 (308,9)
T ₁ e T ₆	O ₁	306,1 (306,5)
T ₁ e T ₆	O ₃	306,9 (308,9)

*Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

** Entre parênteses os valores de referência (sítio isolado).

Conclusões

Os resultados mostram que a acidez de zeólitas Y diminui com o aumento da SARem zeólita, pode ter um valor maior que o esperado, dependendo do sítio que está envolvido na desprotonação, quando temos mais de um sítio ácido próximos, ou seja mais de um Alumínio próximos na rede cristalina.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e ANP pelo apoio.

¹Reactivity Theory of Zeolitic Brønsted Acidic Sites R. A. van Santen, G. J. Kramer *Chem. Rev.*, **1995**; 95(3); 637-660.