

Influência da Temperatura de Calcinação na Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita Beta

Joina A. da S. de Souza (IC), Flávia C. G. de Mattos (IC), Ana B. do A. Cotrim (IC), Maria G. L. da Silva (IC), Libna A. P. Santos (IC), Grace F. Ghesti (PG), Julio L. de Macedo (PQ)*, José A. Dias (PQ), Sílvia C. L. Dias (PQ)*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, e-mail: ilmacedo@gmail.com e scdias@unb.br.

Palavras Chave: Zeólita beta, acidez, sítios de Lewis, calorimetria e adsorção, esterificação, borra ácida.

Introdução

A forma protônica da zeólita beta (BEA) apresenta promissoras propriedades catalíticas. Neste trabalho, teve-se como objetivo estudar a influência da temperatura de ativação na natureza, força e atividade catalítica dos sítios ácidos da zeólita beta. A caracterização da acidez foi realizada por calorimetria e adsorção (Cal-Ad), termodesorção programada (TPD-TG) e reflectância difusa (DRIFTS). Já para o estudo da atividade catalítica utilizou-se a esterificação do ácido oléico como reação modelo.

Resultados e Discussão

A zeólita NH₄BEA (Zeolyst) foi calcinada em mufla a 450, 550 e 700 °C (HBEA-450, HBEA-550 e HBEA-700, respectivamente). Para os estudos da acidez, todas as amostras foram secas a 300 °C em reator de vidro.¹ Em seguida, as amostras foram analisadas por Cal-Ad, TPD-TG e DRIFTS.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos dados encontrados por Cal-Ad, TPD-TG e DRIFTS, onde um modelo de dois sítios foi encontrado para a HBEA-550 e de três sítios para HBEA-450 e HBEA-700. Todas as amostras mostraram, após adsorção de piridina, bandas relativas a sítios de Brønsted (1545 e 1491 cm⁻¹) e de Lewis (1491 e 1451 cm⁻¹).

Tabela 1. Parâmetros obtidos para a reação das zeólitas beta com piridina.

Parâmetros	HBEA-450	HBEA-550	HBEA-700
n ₁ (mmol g ⁻¹)	0,05 (B)	0,16 (L)	0,08 (L)
ΔH ₁ (kJ mol ⁻¹)	- 227	-84	-129
n ₂ (mmol g ⁻¹)	0,12 (B)	0,38 (B)	0,07 (B)
ΔH ₂ (kJ mol ⁻¹)	-93	-63	-68
n ₃ (mmol g ⁻¹)	0,33 (L+B)	-	0,36 (B)
ΔH ₃ (kJ mol ⁻¹)	-80	-	-27

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos das zeólitas betas aplicadas à reação de esterificação do ácido oléico com etanol. Dentre elas, a ativada em maior temperatura mostrou melhor atividade na reação, HBEA-700 > HBEA-550 > HBEA-450. Este resultado parece indicar que a formação de sítios de Lewis fortes no catalisador está diretamente

relacionada com o aumento da atividade dos mesmos na reação de esterificação. Esses sítios foram assinalados a átomos de Al parcialmente hidrolisados conectados à rede por duas ou três ligações com átomos de oxigênio.³ Essas espécies foram identificadas pelas análises dos espectros de DRIFTS das zeólitas, onde observou-se, a partir de 550 °C, a formação de bandas em 3777 e 875 cm⁻¹. Após adsorção de piridina ou água, ambas as bandas desaparecem, indicando a presença de acidez no grupo OH ligado ao Al di- ou tri-coordenado e/ou que a adsorção de piridina ou água induz um rearranjo do átomo de Al à simetria tetraédrica.

Tabela 2. Conversão de ácido oléico em oleato de etila obtido para as zeólitas beta.

Amostras	Conversão (%) ^a
HBEA-450	22,1
HBEA-550	23,2
HBEA-700	32,1
	78,1 ^b

^aRazão molar 1:6, 100 °C, 4h. ^b200 °C.

Tem sido demonstrado, que essas espécies de Al estruturais são sítios bastante ativos e altamente seletivos para a reação de redução de cetonas, conhecida como Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV).

Conclusões

Através dos resultados obtidos por Cal-Ad, TPD-TG e DRIFTS, observou-se que sítios fortes de Brønsted (observados a 450 °C) são perdidos a 550 °C. A partir desta última temperatura, os sítios mais fortes estão relacionados a sítios de Lewis ativos na reação de esterificação. Esses resultados mostram que a acidez da zeólita beta é dependente do procedimento de ativação.

Agradecimentos

Ao MCT/CNPq, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra, UnB-IQ.

¹ Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A. e Dias, S. C. L., *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 100, 27.