

Caracterização e atividade catalítica de argila pilarizada e ativada com ácido trifílico na esterificação de ácido salicílico

Anderson C.O. Silva¹ (PG), Rosane A.S. San Gil^{1*} (PQ), Marcos A. Silva² (TC), Lídia C. Dieguez² (PQ)

rsangil@iq.ufrj.br

1. Lab. LASICAT e LABRMNSOLIDOS, Instituto de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

2. Núcleo de Catálise, PEQ/COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: argila pilarizada, adsorção de NH_3 , esterificação, RMN-MAS ^{29}Si , RMN-MAS ^{27}Al , superácidos

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de argilas naturais é uma linha de pesquisa em desenvolvimento em nosso laboratório. Argilas pilarizadas podem apresentar acidez de Brønsted e de Lewis, em função das condições de síntese.¹ Por outro lado, o ácido trifluorometanossulfônico (ácido trifílico, TfOH) é um ácido prótico, líquido, com H_0 de -14,1 e portanto um superácido. O objetivo desse trabalho foi preparar argilas ácidas, a partir da ativação de uma argila brasileira pilarizada com Al, com emprego de TfOH como agente ativante. A acidez do catalisador obtido foi determinada por adsorção com NH_3 e ensaios com indicadores de Hammett, enquanto a atividade foi avaliada na esterificação do ácido salicílico com álcool isoamílico, citada na literatura como reação teste em fase líquida para sítios superácidos em zircônia sulfatada.²

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por adsorção de NH_3 (método frontal) estão indicados na Tabela I. Pode-se constatar que a argila pilarizada com Al e ativada com ácido trifílico, material inédito na literatura, apresentou acidez superior a das amostras de argila natural, argila tratada com TfOH, argila ácida comercial K10[®], argila pilarizada com Al e também de uma amostra de zeólita ZSM-5, usadas para comparação.

Tabela I. Avaliação de acidez por adsorção de NH_3 (método frontal*)

catalisador	Quant. NH_3 adsorvida ($\mu\text{mol/g}$)
Arg	155
Arg/Tf	532
K10 [®]	833
ArgPilAl	1113
ArgPilAl/Tf	5678
ZSM-5	2893

(*) medida da fração irreversível

Por outro lado, pode-se constatar que os resultados obtidos com o emprego de indicadores de Hammett não foram satisfatórios: foram titulados 2 mmoles/g

de sítios ácidos com n-butilamina, com o indicador vermelho de metila ($H_0=+4,8$). Isso pode ser devido a problemas de acessibilidade do indicador aos sítios ácidos presentes no material. Foi observado por RMN-MAS de ^{29}Si (aparelho Bruker DRX300, sonda 4mm) que a argila pilarizada com Al e tratada com TfOH apresentou modificação parcial na estrutura do material, com formação de sítios SiOH. O espectro de RMN-MAS de ^{27}Al mostrou sinais correspondentes a Al^{VI} da lamela, assim como Al^{VI} coordenados ao radical triflato, tanto do pilar quanto da lamela do argilomineral.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos estão indicados na Tabela II, para os catalisadores homogêneos H_2SO_4 (nas cond da ref. 2) e TfOH e para a argila modificada. Ficou evidenciada a atividade do material preparado, que foi similar aos relatados na literatura para uma zircônia sulfatada.²

Tabela II. Resultados da reação de ácido salicílico com álcool isoamílico*, em função do catalisador e do tempo de reação.

Tempo reação (min)	Conversão (%)		
	catalisador		
	H_2SO_4^*	TfOH [†]	ArgPilAl/Tf ^Δ
5	8	16	1
25	58	67	9
50	78	90	15
100	92	100	23
150	100	100	30

(*) [ácido/álcool]=0.25; temp. 130°C.

([†]) conc. 12% molar em relação ao ácido salic.(ref. 2).

(^Δ) conc. 0,6% molar [H^+] em relação ao ácido salicílico.

Conclusões

Foram preparadas argilas ácidas pilarizadas com Al e ativadas com ácido trifílico. Esse material apresentou alta acidez medida por adsorção de NH_3 , e atividade comparável a de zircônias sulfatadas, na esterificação do ácido salicílico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (bolsa DSc., A.C.O. Silva) e ao CNPq (bolsa de Produtividade, L.C. Dieguez).

¹ Guerra, S.R.; Merat, L.M.O.C.; San Gil, R.A.S.; Dieguez, L.C. *Catal. Today* **2008**, 133-135, 223.

² Jiang, T.; Zhao, Q.; Li, M.; Yin, H. *Journal of Hazardous Mater.* **2008**, 159, 204.