

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

LUIZA SANAE SHINE

**REVISÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS PARA ESTUDO DE PROPRIEDADES  
ÁCIDO-BASE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

SÃO CARLOS

2022

LUIZA SANAE SHINE

**REVISÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS PARA ESTUDO DE PROPRIEDADES  
ÁCIDO-BASE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientadora: Prof. Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS

2022

## AGRADECIMENTOS

À minha família e amigos pelos momentos de alegria que trouxeram leveza ao meu dia-a-dia e contribuíram imensamente para que esse ciclo fosse concluído com êxito. Em especial, agradeço ao meu companheiro pelo carinho e paciência durante a minha trajetória, por todas as conversas e risadas e por tê-lo em minha vida.

À Janaina Fernandes Gomes por todo o apoio e incentivo desde a Iniciação Científica até os últimos momentos da minha graduação.

À Cássia Sidney Santana por ter me acompanhado e me guiado durante minha trajetória em Catálise.

Aos docentes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos por me guiaram durante a graduação e forneceram as ferramentas necessárias para o meu desenvolvimento profissional.

À Universidade Federal de São Carlos por todas as lembranças vividas no Departamento de Engenharia Química, nas salas de aula, nas quadras e no refeitório.

## RESUMO

Atualmente, em torno de 85% a 90% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias são catalíticos. A inserção de etapas catalíticas torna o processo ambientalmente mais sustentável, já que leva à formação do produto desejado em menos tempo, com menor utilização de recursos e gerando menos resíduos. O catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, diminuindo sua energia de ativação, sem ser consumido. Quando o catalisador é sólido e os reagentes líquidos ou gasosos, a catálise é heterogênea. As propriedades físico-químicas do material catalítico influenciam o seu desempenho durante a reação. Uma dessas propriedades é o caráter ácido-base. Para determinar a acidez e basicidade de um catalisador sólido, existem diversas técnicas. O método dos indicadores de Hammett é o mais simples, indicando a presença de sítios ácidos ou básicos através da mudança de coloração da solução. Foi inicialmente desenvolvido para soluções aquosas e posteriormente estendido para sólidos. A dessorção de molécula-sonda a temperatura programada (TPD) e a microcalorimetria são técnicas baseadas na medição de calor de dessorção e de adsorção, respectivamente. A quantidade de calor liberado é associada à força dos sítios ativos. A espectroscopia se baseia na medição da energia de transição entre dois níveis, a depender do comprimento de onda utilizado. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mede a mudança de *spin*, enquanto a espectroscopia na região do infravermelho (IR) mede a mudança de vibração. As duas técnicas fornecem informações sobre as espécies adsorvidas, tipos e forças dos sítios ativos. As reações-modelo levam à formação de diferentes produtos em meios ácidos ou básicos, então a análise dos produtos formados permite quantificar os sítios ativos ácidos ou básicos. O objetivo deste trabalho é revisar criticamente estas técnicas e apontar suas vantagens e desvantagens, associadas ao tempo, custo, simplicidade, aplicação e detalhamento das características superficiais do material, e apresentar uma possível associação de técnicas para um estudo mais completo das propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos.

**Palavras-chave:** catalisador, catálise heterogênea, propriedades ácido-base, técnicas.

## ABSTRACT

Currently, around 85% to 90% of all petrochemical and chemical industrial processes in large industries are catalytic. The insertion of catalytic steps makes the process more environmentally sustainable, as it leads to the formation of the desired product in less time, with less use of resources and generating less waste. A catalyst is a substance that increases the speed of a chemical reaction, decreasing its activation energy, without being consumed. When the catalyst is solid and the reactants are liquid or gaseous, the catalysis is heterogeneous. The physicochemical properties of the catalytic material influence its performance during the reaction. One of these properties is the acid-base character. To determine the acidity and basicity of a solid catalyst, there are several techniques. The Hammett indicators method is the simplest, indicating the presence of acidic or basic sites by the changing the color of the solution. It was initially developed for aqueous solutions and later extended to solids. Temperature programmed probe molecule desorption (TPD) and microcalorimetry are techniques based on the measurement of heat of desorption and heat of adsorption, respectively. The amount of heat released is associated with the strength of the active sites. Spectroscopy is based on the measurement of the transition energy between two levels, depending on the wavelength used. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy measures the change in spin, while infrared spectroscopy (IR) measures the change in vibration. Both techniques provide information on adsorbed species, types and strengths of active sites. Model reactions lead to the formation of different products in acidic or basic medium, so the analysis of the products formed allows the quantification of acid or basic active sites. The objective of this work is to critically review these techniques and point out their advantages and disadvantages, associated with time, cost, simplicity, application and detailing of the surface characteristics of the material, and to present a possible association of techniques for a more complete study of acid-base properties of heterogeneous catalysts.

**Keywords:** catalyst, heterogeneous catalysis, acid-base properties, techniques.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação esquemática do mecanismo de reação na presença de um catalisador.....	15
<b>Figura 2</b> - Representação da energia potencial de uma reação catalítica heterogênea..	17
<b>Figura 3</b> - Esquema de um processo catalítico heterogêneo.....	18
<b>Figura 4</b> - Caracterização de catalisadores heterogêneos .....	20
<b>Figura 5</b> - Mecanismo de reação para produção de hidrocarbonetos a partir do etanol	22
<b>Figura 6</b> - Formação de sítios ácidos de Brønsted em aluminossilicatos .....	24
<b>Figura 7</b> - Exemplo de reação com sítio básico de Brønsted .....	26
<b>Figura 8</b> - Exemplo de reação com sítio básico de Lewis .....	26
<b>Figura 9</b> - Estrutura da amônia .....	32
<b>Figura 10</b> - Adsorção de amônia na superfície de um óxido.....	32
<b>Figura 11</b> - Estrutura da molécula de CO <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 12</b> - Interação ácido-base do CO <sub>2</sub> com a superfície de um óxido metálico .....	33
<b>Figura 13</b> - Esquema de um equipamento para análise de DTP.....	34
<b>Figura 14</b> - Perfil de dessorção de uma molécula-sonda.....	35
<b>Figura 15</b> - DTP de CO <sub>2</sub> de catalisadores de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> promovidos por metais alcalinos-terrosos .....	36
<b>Figura 16</b> - DTP de NH <sub>3</sub> de catalisadores de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> promovidos por metais alcalinos-terrosos .....	37
<b>Figura 17</b> - Curva típica do calor diferencial de adsorção de molécula-sonda pela quantidade de moléculas adsorvida n <sub>a</sub> .....	40
<b>Figura 18</b> - Regiões de uma típica curva de calor diferencial de adsorção em zeólitas por quantidade de espécies adsorvidas .....	40
<b>Figura 19</b> - Recorte do espectro eletromagnético.....	44
<b>Figura 20</b> - Sistema de coordenadas de interação entre dois prótons.....	47
<b>Figura 21</b> - Esquema da técnica de MAS .....	48
<b>Figura 22</b> - Elementos básicos de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear .....	48
<b>Figura 23</b> - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da fenilacetona .....	49
<b>Figura 24</b> - (a) Curva DIL dos hidrogênios na acetona no domínio do tempo; (b) aparência do DIL quando se remove o decaimento; (c) frequência da onda senoidal no domínio da frequência .....	51
<b>Figura 25</b> - Sítio ácido de Brønsted em zeólita .....	52

<b>Figura 26</b> - Estrutura de uma zeólita com destaque na unidade de sodalita.....	52
<b>Figura 27</b> - Modos de movimento vibracional .....	55
<b>Figura 28</b> - Esquemas de espectrômetros (a) dispersivos e (b) de Transformada de Fourier (FT).....	58
<b>Figura 29</b> - Espectro IR típico de piridina adsorvida em catalisador ácido (H-FAU)...	60
<b>Figura 30</b> - Tipos de vibração do benzeno .....	61
<b>Figura 31</b> - Espécies de carbonato em óxidos metálicos identificados por espectro IR	61
<b>Figura 32</b> - Esquema da reação de MBOH em catalisadores ácido-base .....	63
<b>Figura 33</b> - Rotas de síntese de carbonato de propileno.....	65
<b>Figura 34</b> - Reação de alcoólise da ureia com propilenoglicol formando carbonato de propileno.....	66
<b>Figura 35</b> - (a) Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> de MgAlO e SMgAlO-y; (b) Curvas de DTP-CO <sub>2</sub> de MgAlO e SMgAlO-y .....	68
<b>Figura 36</b> - Espectros da análise Py-IR de MgAlO e SMgAlO-y .....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características das adsorções física e química .....	19
<b>Tabela 2</b> - Métodos utilizados para investigar propriedades físico-químicas de catalisadores sólidos .....	21
<b>Tabela 3</b> - Alguns ácidos e bases duros e moles.....	27
<b>Tabela 4</b> - Indicadores usados para a medição de propriedades básicas .....	30
<b>Tabela 5</b> - Indicadores usados para medição de propriedades ácidas.....	30
<b>Tabela 6</b> - Comparação de tipos de espectroscopia .....	44
<b>Tabela 7</b> - Moléculas-sonda aplicadas à caracterização de sítios ácidos de Brønsted...	53
<b>Tabela 8</b> - Moléculas-sonda mais usadas para identificação de sítios ácidos.....	56
<b>Tabela 9</b> – Resultado do método de indicadores de Hammett .....	69



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. METODOLOGIA .....	12
3. CATÁLISE E CATALISADORES .....	13
3.1. Catálise: um breve histórico .....	13
3.2. Fundamentos da Catálise .....	15
3.3. Catálise Heterogênea .....	17
3.4. Catalisadores: visão geral .....	19
4. ACIDEZ E BASICIDADE DE CATALISADORES .....	22
4.1. Ácidos de Brønsted-Lowry .....	23
4.2. Ácidos de Lewis .....	24
4.3. Bases .....	25
4.4. Ácidos e Bases de Pearson .....	26
5. CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS	
28	
5.1. Método dos indicadores de Hammett .....	28
5.2. Moléculas-sonda para a investigação de propriedades ácido-base .....	31
5.3. Dessorção a Temperatura Programada (DTP) .....	33
5.4. Microcalorimetria .....	38
5.5. Espectroscopia: uma visão geral .....	43
5.5.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	46
5.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) .....	54
5.6. Reações catalíticas teste .....	63
6. ESTUDOS DE CASO .....	65
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o século XVIII, os cientistas sabem que algumas reações são possibilitadas pela presença de uma substância que permanece inalterada. Em 1836, Berzelius foi o primeiro a usar o termo “catálise” para definir essas reações. A palavra “catálise” vem do grego *katalysis* (*kata* + *lyein*), da junção de “completamente” e “soltar”. Posteriormente, Ostwald, em 1895, descreveu o catalisador como uma substância ou mistura de substâncias que aceleram uma reação química, sem afetar a posição de equilíbrio e sem serem consumidas pela reação (HAGEN, 2015). Nos anos seguintes, a Catálise se tornou um ramo de pesquisa, como uma área da Cinética Química, que se dedica ao estudo dos catalisadores e dos processos catalíticos. Essa área pode ser dividida em catálise homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática. A catálise homogênea estuda meios reacionais nos quais os reagentes e o catalisador estão na mesma fase, enquanto na catálise heterogênea o catalisador se encontra em uma fase diferente da que estão os reagentes. Já a catálise enzimática pode ser considerada um caso especial de catálise heterogênea, na qual as reações são catalisadas por proteínas e enzimas.

A catálise provocou uma revolução na indústria a partir de 1930 com a substituição do carvão pelo petróleo. Atualmente, entre 85% e 90% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias são catalíticos (QUEIROZ, 2022). A grande vantagem associada às etapas catalíticas em processos industriais é a possibilidade de altas taxas de produção com menor utilização de recursos, gerando menos resíduo, o que torna o processo ambientalmente mais sustentável. Em um período de conscientização ambiental, a procura por rotas catalíticas tem aumentado, o que implica em uma necessidade de aprofundar o conhecimento sobre os catalisadores para que o seu desempenho seja otimizado.

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química, diminuindo sua energia de ativação, sem serem consumidas. Além disso, para que seja uma escolha adequada para um processo químico, o catalisador deve ser seletivo ao produto desejado, com desempenho estável por longos períodos reacionais e alta produtividade (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008; QUEIROZ, 2022). As propriedades físico-químicas do material influenciam o seu desempenho durante o processo catalítico. Portanto, o estudo dessas propriedades é essencial para entender o seu comportamento, visando atingir o melhor desempenho catalítico. As propriedades físicas estão associadas ao aspecto físico do material, como a área de superfície, concentração e dispersão de sítios ativos, tamanho e distribuição de poros. Já as propriedades químicas

são aquelas que estão relacionadas à estrutura química do material, como a composição química, estado de oxidação e acidez e basicidade.

O caráter ácido-base de um catalisador é de extrema importância, já que determinadas reações podem gerar produtos distintos em diferentes meios reacionais, ou seja, uma reação em meio ácido leva à formação de um determinado produto, enquanto que a mesma reação em meio básico, formaria um produto completamente distinto. Em sólidos, a determinação dos sítios ácidos e básicos não é tão simples, já que a interação com as moléculas de reagentes pode provocar mudanças nas estruturas cristalinas e, por consequência, isso pode impactar no caráter ácido-base dos sítios. Para determinar a acidez e basicidade de um catalisador sólido, existem diversas técnicas partindo de princípios químicos mais simples, como a titulometria, até de maior complexidade, como a dessorção de moléculas-sonda a temperatura programada e espectroscopia.

O objetivo deste trabalho é revisar criticamente técnicas empregadas para investigar as propriedades ácido-base de catalisadores sólidos e apontar suas vantagens e desvantagens, associadas ao tempo, custo, simplicidade, aplicação e detalhamento das características superficiais do material, e apresentar uma possível associação de técnicas para um estudo mais completo.

## **2. METODOLOGIA**

Para identificar as principais técnicas empregadas em estudos das propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos, foram feitas análises de 3 apostilas e materiais de aula, 7 trabalhos de graduação, trechos de 13 livros e 38 artigos publicados desde 1928 até 2020. O levantamento foi fundamentado em artigos encontrados no Google Acadêmico, assim como capítulos de livros pertinentes ao tema, páginas eletrônicas e materiais didáticos. A partir da leitura dos materiais, 5 técnicas foram escolhidas para serem exploradas com mais detalhes neste trabalho, além de estudos de caso para exemplificar como as técnicas podem ser aplicadas para analisar as características ácidas e básicas de um catalisador sólido.

### 3. CATÁLISE E CATALISADORES

#### 3.1. CATÁLISE: UM BREVE HISTÓRICO

A catálise está presente na história da humanidade desde seus primórdios com a produção de álcool, através da conversão de açúcares, como glicose, frutose e sacarose, em etanol e dióxido de carbono pela atuação de micro-organismos. Tal processo é conhecido como fermentação alcoólica. Na Idade Média, os alquimistas já tinham conhecimento da necessidade de adição de certas substâncias para que ocorresse uma determinada reação. A primeira referência conhecida ao uso de catálise inorgânica é de 1552, quando Valerius Cordus usou ácido sulfúrico para catalisar a conversão de álcool em éter (LINDSTRÖM, 2003). O período alquímico foi marcado pela procura de “catalisador mágico”, chamado de pedra filosofal, que poderia transformar materiais comuns em metais nobres.

No final do século XVIII, as principais características da catálise foram apresentadas por Fulhame, quando sugeriu que a presença de pequenas quantidades de água era necessária para a oxidação de monóxido de carbono e que a água permanecia inalterada pela reação química, agindo como catalisador na reação. Em 1817, Sir Humphry Davis sugeriu que gases combustíveis, quando misturados com oxigênio, poderiam explodir se fossem expostos a platina aquecida a temperaturas abaixo da temperatura de ignição. As descobertas de Lavoisier relacionadas à natureza da combustão e composição da água e o aparecimento da teoria atômica de Dalton forneceram a base científica para interpretar os fenômenos catalíticos.

Mitscherlich, em 1834, reportou que, quando álcool entra em contato com ácido sulfúrico diluído a 140 °C, éter e água poderiam ser destilados dessa mistura. Ele introduziu o termo “contato” para descrever essas ações e resumiu um número de reações que são causadas por contato – formação de éter, oxidação de etanol a ácido acético, fermentação de açúcar, produção de açúcar a partir de amido por ebulição de ácido sulfúrico, hidrólise de acetato de etila por uma base e formação de eteno a partir de etanol por aquecimento com ácido. No ano seguinte, Berzelius analisou o trabalho de Mitscherlich e apresentou a seguinte analogia em sua publicação de 1836:

Mostra-se, então, que vários corpos simples e compostos, solúveis e insolúveis, têm a propriedade de exercer sobre outros corpos uma ação muito diferente da afinidade química. O corpo que efetua as mudanças não participa da reação e permanece inalterado ao longo da reação. Este corpo desconhecido age por meio de uma força interna, cuja natureza é desconhecida. [...]. Vou, portanto, chamá-la de “Força Catalítica” das

substâncias e a decomposição dos corpos por essa força de “Catálise”. (LINDSTRÖM, 2003, tradução nossa)

Durante os 50 anos após a definição de catálise por Berzelius, pouco progresso foi feito sobre seu entendimento. A catálise era uma ciência baseada em tentativa e erro, entretanto, com os avanços no conhecimento sobre química, surgiram diversos conceitos de catálise. O químico e filósofo Wilhelm Ostwald estudou a aceleração de reações homogêneas com ácidos e acreditava que o ácido, agindo como catalisador, não participava da reação química que influenciava, mas sim agia através do contato. No final do século XIX, Ostwald descreveu a catálise como “a aceleração de uma reação química, que ocorre lentamente, pela presença de uma substância estrangeira. [...] após o final da reação, o corpo estrangeiro pode ser separado novamente do campo da reação.” (DAVIS, 2008, tradução nossa).

Com o início do século XX, teve-se o início da catálise moderna. Ostwald ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1909 em reconhecimento à sua contribuição para a catálise. Além de sua contribuição teórica, Ostwald trabalhou no processo catalítico de produção de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio, e ácido nítrico a partir da oxidação de amônia. Em 1915, Irving Langmuir apresentou sua teoria sobre isotermas de adsorção, além de propor que as moléculas de gás eram adsorvidas em uma monocamada na superfície do catalisador e que as forças que as seguravam eram as mesmas que seguravam átomos metálicos na rede cristalina. Langmuir também é creditado pelo desenvolvimento da Dessorção à Temperatura Programada. Brunauer, Emmet e Teller desenvolveram o método BET baseado em isotermas de adsorção de nitrogênio em 1938, que permitiria calcular a área superficial de um catalisador. A partir de 1970, com o desenvolvimento de técnicas analíticas como cromatografia gasosa, espectroscopia de emissão e absorção atômica, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), a ciência da catálise evoluiu consideravelmente e essas técnicas ajudaram a esclarecer um grande número de mecanismos reacionais (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008).

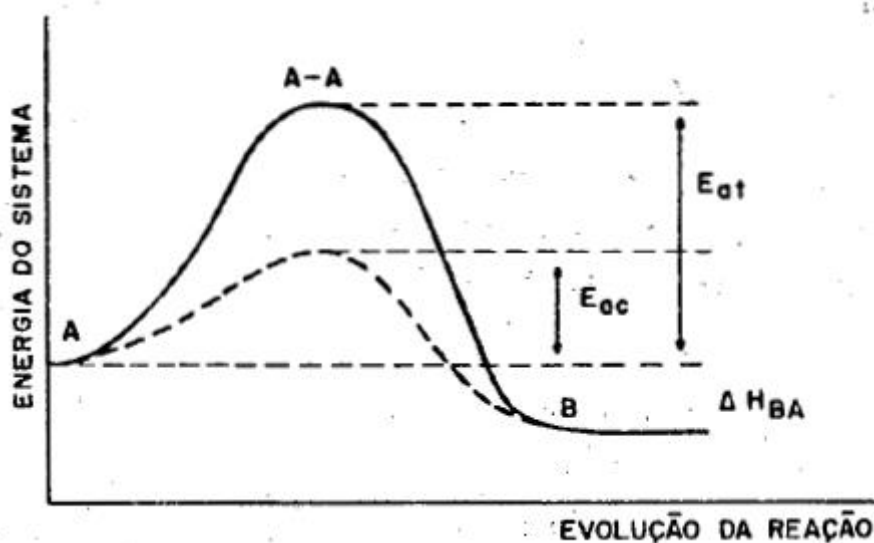
Atualmente, cerca de 85 – 90% dos processos químicos industriais incluem pelo menos uma etapa catalítica no seu processo de fabricação, como a produção de metanol, de fármacos, refino de petróleo e outros insumos consumidos diariamente (QUEIROZ, 2022). A grande motivação nos dias de hoje que impulsiona a catálise é a preocupação com o meio ambiente. A inserção de etapas catalíticas em rotas químicas industriais resultaria em processos ambientalmente sustentáveis, levando à formação do produto

desejado em menos tempo, ou seja, altas taxas de produção, e menor utilização de recursos, gerando menos resíduos (ALSAWALHA, 2004).

### 3.2. FUNDAMENTOS DA CATÁLISE

A Catálise constitui uma área da Cinética Química que estuda o uso de catalisadores e os processos catalíticos. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação química, sem serem consumidos (HAGEN, 2015). Na etapa inicial do mecanismo de reação, o catalisador reduz a energia de ativação, mostrando um caminho alternativo, através da formação de um complexo ativado. Ao conduzir a reação por uma rota energeticamente mais favorável, aumenta-se a velocidade de reação (SOARES, 2017). A Fig. 1 esquematiza a energia potencial de uma mesma reação com e sem a presença de catalisador.

**Figura 1** - Representação esquemática do mecanismo de reação na presença de um catalisador



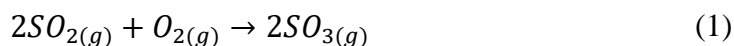
Fonte: CARDOSO, 1987

O catalisador não altera a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de uma reação, já que esta depende exclusivamente da identidade dos reagentes e dos produtos, porém a energia de ativação da reação é menor na presença de um catalisador, como pode ser observado na Fig. 1.

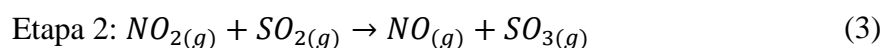
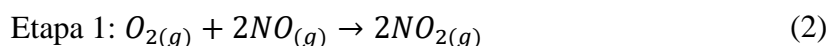
A catálise pode ser dividida de acordo com a fase em que se encontram reagentes e catalisadores e também com o tipo de catalisadores utilizados. Os pesquisadores desse campo de trabalho, tradicionalmente, segmentam em três grandes áreas: catálise

homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008; SOARES, 2017; QUEIROZ 2022).

Na catálise homogênea, o catalisador opera na mesma fase que os reagentes. Um exemplo desse processo é a oxidação do dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) a trióxido de enxofre ( $SO_3$ ) na presença de óxido de nitrogênio (NO), que ocorre inteiramente em fase gasosa (SILVA, RODRIGUES e NONO, 2008). A equação global da reação é:



Quando não catalisada, essa mesma reação é muito lenta, já que uma das etapas da reação possui energia de ativação muito alta. Na presença de NO, a velocidade da reação aumenta consideravelmente, através da formação de um complexo intermediário, mostrado pelas seguintes etapas:



As principais vantagens da catálise homogênea são: uso de quase todas as moléculas de catalisador durante a ação catalítica, alta seletividade em algumas reações e facilidade de controle dos parâmetros reacionais, como temperatura e pressão. Entretanto, a catálise homogênea apresenta também certas desvantagens, como a necessidade de processos dispendiosos para separação e recuperação do catalisador, corrosão provocada pelo emprego de ácidos como catalisadores e uma possível contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo catalítico (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008).

A catálise heterogênea engloba reações catalíticas que envolvem mais de uma fase no sistema reacional. Geralmente, o catalisador é sólido enquanto os reagentes estão em fase líquida ou gasosa. A reação começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador através de um fenômeno físico, denominado de forças de van der Waals, ou químico, chamada, então, de quimissorção (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008). O funcionamento da catálise heterogênea será explorado com mais detalhes na seção seguinte. A maioria das reações heterogêneas é de extrema importância para a indústria, por exemplo, a hidrogenação de óleos vegetais na presença de níquel para a fabricação de margarinas. Diferente da catálise homogênea, a catálise heterogênea tem como vantagem a facilidade de separação do catalisador do meio reacional, além de eliminar problemas de corrosão e de tratamento de efluentes (SOARES, 2017). Em contrapartida, possui algumas desvantagens, como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008; SOARES, 2017).

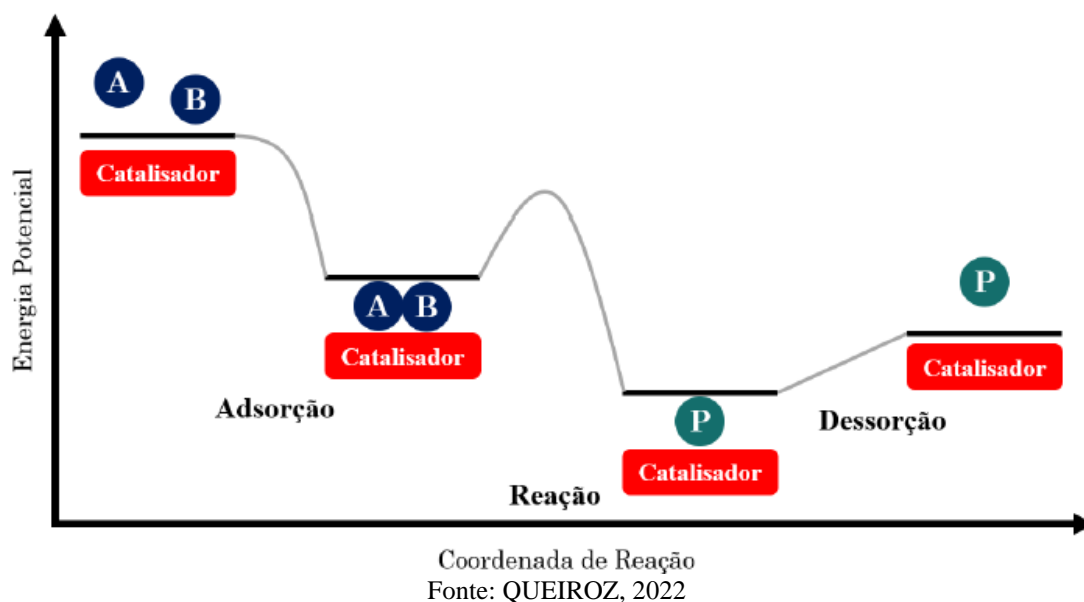


Por fim, a catálise enzimática é considerada um caso especial de catálise heterogênea, no qual são utilizadas proteínas e enzimas para catalisar reações químicas.

### 3.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Na catálise heterogênea, o catalisador se encontra em uma fase diferente do meio reacional. Em sua maioria, são transformações químicas que ocorrem na presença de um catalisador em fase sólida, enquanto os reagentes e produtos envolvidos na reação estão em fase líquida ou gasosa (FOGLER, 2016). A reação se inicia com a adsorção das moléculas de reagentes na superfície do catalisador, onde haverá quebra ou enfraquecimento das ligações intramoleculares. Em seguida, as espécies adsorvidas reagem na superfície do material catalítico, formando o produto. Na última etapa, esse é desorvido da superfície, retornando a outra fase do meio reacional, e regenerando os sítios ativos do catalisador, que pode iniciar um novo ciclo catalítico (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008; SOARES, 2017; QUEIROZ, 2022). A Fig. 2 representa um esquema da energia potencial das etapas envolvidas no mecanismo de um processo catalítico heterogêneo.

**Figura 2** - Representação da energia potencial de uma reação catalítica heterogênea

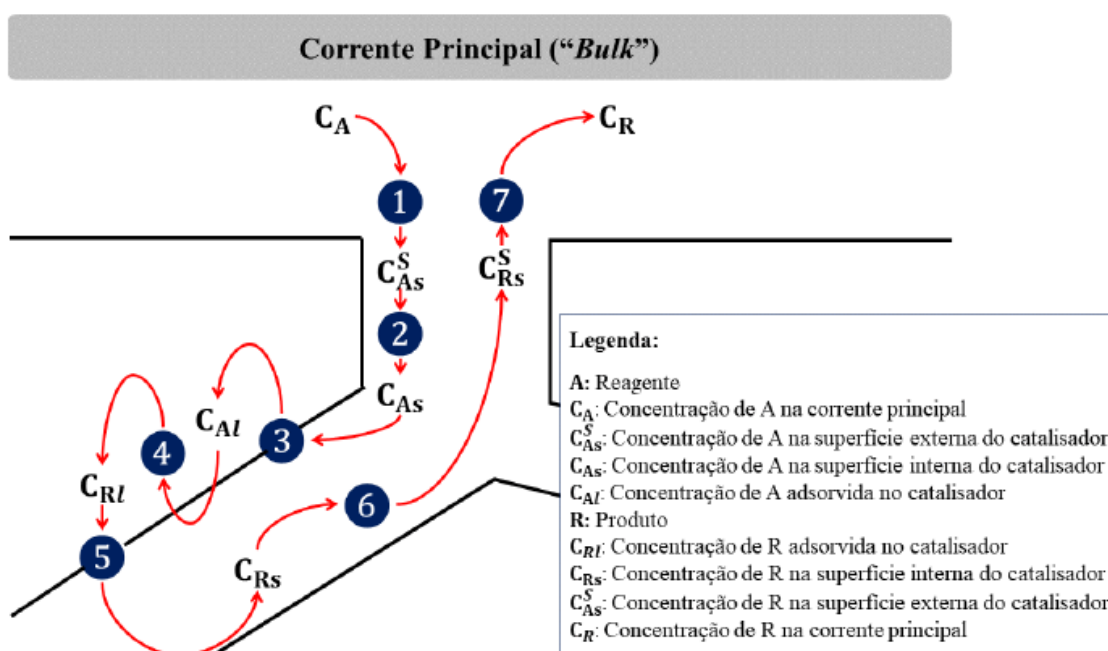


O progresso de reações catalíticas heterogêneas consiste não somente na transformação química, mas também em etapas de transferência de calor e de massa relacionadas ao transporte dos reagentes até o catalisador e as interações entre o fluido e

o sólido. Hagen (2017), Fogler (2016) e Froment *et al.* (2011) apontam sete etapas distintas para um processo catalítico heterogêneo, ilustradas na Fig. 3, sendo elas:

- i. Transporte dos reagentes da corrente principal (*bulk*) para a superfície do catalisador;
- ii. Transporte dos reagentes nos poros do catalisador;
- iii. Adsorção de reagentes na superfície do catalisador;
- iv. Reação química na superfície do catalisador;
- v. Dessorção dos produtos na superfície do catalisador;
- vi. Difusão dos produtos dos poros de volta à superfície do catalisador;
- vii. Difusão dos produtos da superfície para o fluxo principal (*bulk*).

**Figura 3** - Esquema de um processo catalítico heterogêneo



Fonte: QUEIROZ, 2022

A adsorção da molécula na superfície do catalisador pode ser química ou física. Quimissorção, como é denominada a adsorção química, se caracteriza pelo alto grau de interação gás-sólido, gerando uma entalpia na mesma ordem de grandeza que uma reação química, e pela existência de uma energia de ativação. Logo, a quimissorção ocorre a altas temperaturas, em monocamadas na superfície do catalisador, na maioria dos casos é irreversível e é específica, ou seja, depende do sólido. A adsorção física, de van der Waals, ou fisissorção apresenta baixo grau de interação gás-sólido com pequena variação de entalpia, portanto ocorre a baixas temperaturas, é reversível, não é específica, ou seja, ocorre com todos os gases e com qualquer tipo de sólido, e pode formar multicamadas

(CARDOSO, 1987). Como a adsorção química libera maior quantidade de calor, é possível medir a diferença entre os dois tipos de adsorção. A Tabela 1 resume as características dos dois tipos de adsorção.

**Tabela 1** - Características das adsorções física e química

<b>Característica</b>	<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
<b>Tipo de sólido</b>	Todos os sólidos	Depende do gás
<b>Tipo de gás</b>	Todos os gases	Depende do sólido
<b>Temperatura</b>	Próxima a $T_e$ do gás	Muito maior que $T_e$
<b>Cobertura</b>	Geralmente multicamada	Monocamada
<b>Reversibilidade</b>	Reversível	Nem sempre reversível
<b>Energia de ativação</b>	Nula	Maior que zero
<b><math>\Delta H_s</math></b>	-0,5 a -5 kcal/mol	-10 a -100 kcal/mol
<b>Aplicação</b>	Determinação de área específica total e distribuição do raio dos poros	Determinação de sítios ativos e transformação catalítica

Fonte: Adaptado de CARDOSO, 1987

### 3.4. CATALISADORES: VISÃO GERAL

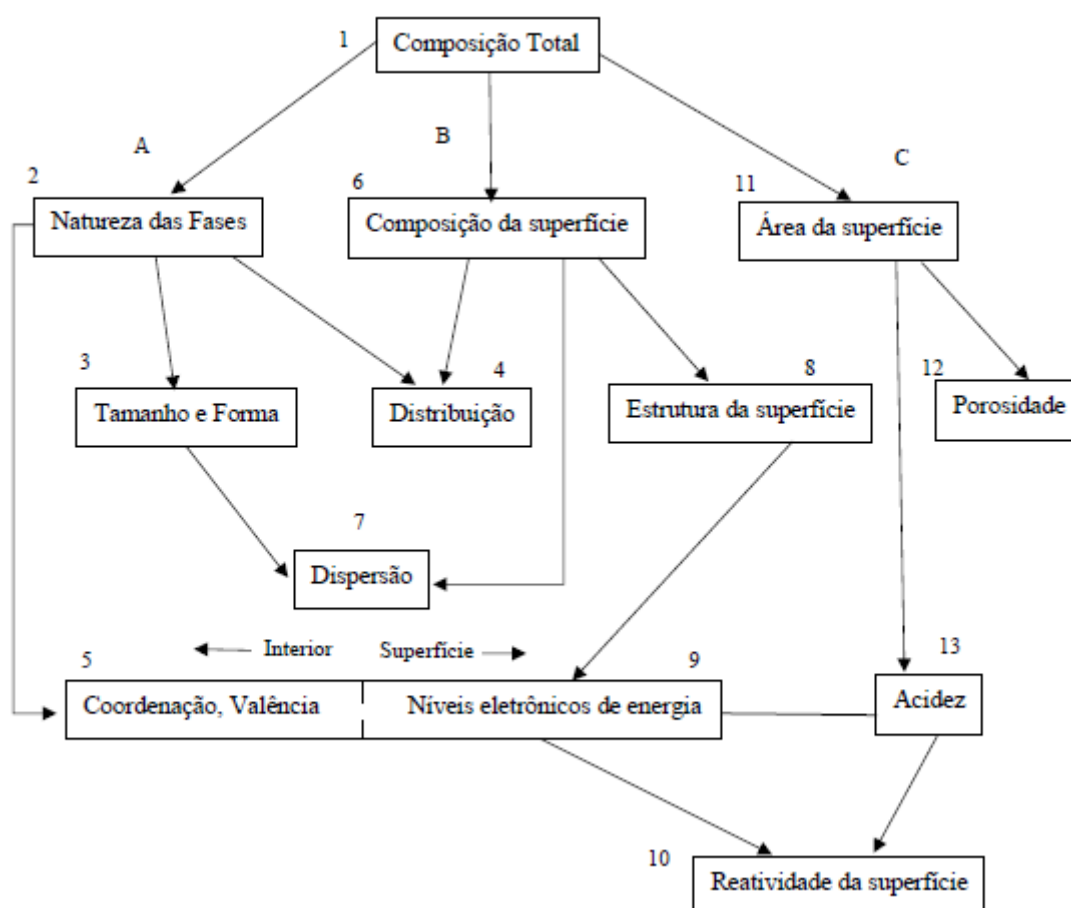
O catalisador heterogêneo, além de fornecer um caminho energeticamente favorável para a reação desejada, deve atender a outros requisitos para que o mecanismo ocorra com produção significativa, como seletividade para produtos desejados, produção mínima de produtos indesejáveis, desempenho estável em condições reacionais por longos períodos ou regeneração em curto intervalo de tempo após sua desativação e apresentar boa acessibilidade de reagentes e produtos aos sítios ativos do catalisador (ERTL *et al.*, 2008).

A eficiência catalítica de um catalisador heterogêneo está associada às suas propriedades físico-químicas e, por isso, o estudo destas é importante, já que permite escolher o catalisador mais adequado para um determinado processo (SMITH, 2010; QUEIROZ, 2022). As propriedades físicas do material catalítico dizem respeito ao aspecto físico do próprio e, dentre elas, estão o tamanho da partícula, densidade, volume de poro, tamanho e distribuição de tamanho de poro, área superficial BET, concentração de sítio ativo e sua dispersão no catalisador. Já as propriedades químicas são aquelas que estão relacionadas à estrutura química do catalisador, como acidez e basicidade, composição química, estado de oxidação da fase catalítica e arranjo cristalino. As características físico-químicas dos catalisadores influenciam as propriedades catalíticas do mesmo, como atividade, seletividade, estabilidade e frequência de rotatividade, logo

impactam no desempenho catalítico do material (SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008; SOARES, 2017; QUEIROZ, 2022).

A Fig. 4 tenta resumir as diversas características investigadas em um material catalítico, junto a uma sugestão de procedimento para estudar os sólidos. Conhecendo a composição química do sólido (1), deve-se descobrir a natureza das fases (2), que pode ser determinada junto ao tamanho e forma das partículas de cada fase (3) e distribuição das fases dentro do sólido (4). O caminho A, referente à natureza das fases, estuda a composição interna do sólido, ou seja, a distribuição dos átomos e as características das fases. Essa etapa pode ser caracterizada macroscopicamente pelas estruturas cristalinas ou pela reatividade e ser realizada juntamente com a caracterização microscópica e estado químico dos átomos individuais (5).

**Figura 4** - Caracterização de catalisadores heterogêneos



Fonte: Adaptado de SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008

A rota B investiga a natureza da superfície do sólido, então a primeira etapa é a análise da composição de superfície (6), que está ligada com a distribuição da composição

da superfície (4). Conhecendo ambas as composições, interior e superfície, determinam-se a dispersão das fases que constituem o catalisador, especialmente a fase ativa (7). Além disso, deve-se estudar os arranjos atômicos, como a estrutura cristalina da superfície (8), ligações químicas existentes e o estado químico dos átomos na superfície (9). Isso pode ser realizado através de estudos da interação da superfície com moléculas específicas, onde se analisa a reatividade de superfície (10), como a quimissorção e a redução à temperatura programada. Na parte C, encontra-se uma série de características que, geralmente, são consideradas separadamente, embora não sejam completamente independentes das anteriores, como a área específica (11), forma e distribuição dos poros (12) e os sítios ácidos e básicos na superfície (13).

A Tabela 2 resume alguns dos métodos mais utilizados para estudar as propriedades físico-químicas dos materiais catalíticos.

**Tabela 2** - Métodos utilizados para investigar propriedades físico-químicas de catalisadores sólidos

<b>Propriedades</b>	<b>Métodos</b>
<b>Composição química elementar</b>	Fluorescência de raio X, espectrometria de emissão, adsorção atômica, espectrometria de chama
<b>Natureza e estrutura cristalina das fases químicas dos catalisadores</b>	Difração de raios X, difração de elétrons, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, espectroscopia ultravioleta e visível, métodos magnéticos, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial
<b>Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)</b>	Método BET, porosimetria, fisissorção, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, métodos magnéticos, métodos químicos, microsonda eletrônica
<b>Superfície ativa</b>	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho
<b>Propriedades eletrônicas</b>	Ressonância paramagnética eletrônica, condutividade e semi-condutividade

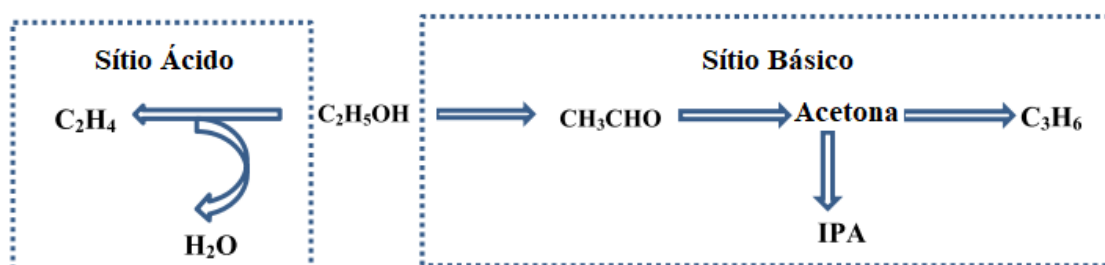
Fonte: Adaptado de SILVA, RODRIGUES E NONO, 2008

#### 4. ACIDEZ E BASICIDADE DE CATALISADORES

Diversas reações, especialmente em química orgânica, são catalisadas de forma heterogênea por sólidos ácidos ou básicos. Alguns dos exemplos mais relevantes são as alquilações de Friedel-Crafts como craqueamento de parafinas sobre sílica/alumina e zeólitas e a desidratação de álcoois sobre alumina. A catálise heterogênea com ácidos e bases sólidas está presente em diversos processos nas indústrias de refino de petróleo, petroquímica, farmacêutica, agroquímica e de fragrâncias (KARGE, 2008). As vantagens da aplicação de ácidos e bases sólidos em processos industriais incluem a facilidade de separação e reuso, gerando menos custos de produção, maior segurança e facilidade de manuseio na escala industrial quando comparado a catalisadores homogêneos de mesma finalidade que podem ser extremamente corrosivos e provocar danos nos equipamentos (SHELDON, ARENDS e HANEFELD, 2007).

O caráter ácido-base de um material catalítico é de extrema importância no desenvolvimento de novos catalisadores ou no estudo da influência de catalisadores em processos químicos (KARGE, 2008; SMITH, 2010; QUEIROZ, 2022). Certas reações podem gerar diferentes produtos em meios reacionais distintos, ou seja, quando catalisada em meio ácido, a reação leva à formação de um certo produto, enquanto que, em meio básico, a mesma reação forma um produto distinto. Um exemplo é a conversão do etanol. Xia *et al.* (2017) relatou que, em meio ácido, ocorre a desidratação do etanol, produzindo etileno ( $C_2H_4$ ) e, na presença de materiais catalíticos com sítios ativos básicos, ocorre a desidrogenação do etanol, formando acetaldeído ( $CH_3CHO$ ), acetona – que pode ser hidrogenada a 2-propanol (IPA) – e propileno ( $C_3H_6$ ), como ilustrado na Fig. 5.

**Figura 5** - Mecanismo de reação para produção de hidrocarbonetos a partir do etanol



Fonte: Adaptado de XIA *et al.*, 2017

A determinação do caráter ácido ou básico dos sítios ativos dos catalisadores sólidos é de grande interesse para o controle e predição do comportamento catalítico, já que influencia a conversão e a seletividade de uma reação química, não somente pela

natureza dos sítios ativos e sua ocorrência, mas também pela sua densidade (quantidade de sítios ativos) e a força dos sítios ativos ácidos e básicos do material catalítico (GERVASINI e AUROUX, 1991; KARGE, 2008).

Na literatura, existem duas principais definições de ácidos e bases: a de Brønsted-Lowry e a de Lewis. A partir dessas, pode-se classificar três tipos de sítios ativos de catalisadores ácido-base: sítios ácidos de Brønsted-Lowry, sítios ácidos de Lewis e sítios básicos.

#### 4.1. ÁCIDOS DE BRØNSTED-LOWRY

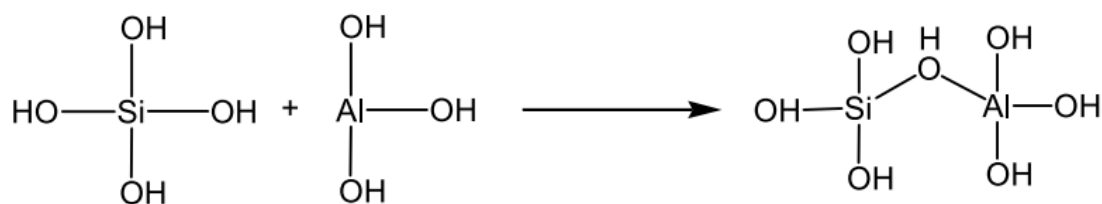
Em 1923, os químicos Johannes Nicolaus Brønsted e Thomas Martin Lowry propuseram, independentemente, uma nova concepção de acidez e basicidade, na qual um ácido é toda espécie química capaz de doar prótons, enquanto uma base seria toda espécie química capaz de receber prótons, representados pelo cátion  $H^+$  (BRØNSTED, 1928). Seguindo essa teoria, uma reação ácido-base é a simples transferência de um próton da molécula ácida (AH) para a base (B):



Seguindo essa teoria, a força ácida pode ser definida como a tendência de doar um próton e a força básica como a tendência de aceitar um próton. Logo, a força de um ácido aumenta com o aumento da eletronegatividade de A, com o aumento da estabilidade de  $A^-$  e com a habilidade de  $A^-$  (base conjugada) de espalhar carga negativa pelo meio, ou seja, o tamanho do íon (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998).

Os sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*) são indicados pela presença de um grupo doador de prótons, geralmente representado por grupos hidroxilas (-OH) em superfícies de óxidos. A acidez de Brønsted é marcante em mecanismos importantes na indústria do refino de petróleo, como o craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Um exemplo de catalisador heterogêneo com BAS são os aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. As zeólitas são formadas a partir de tetraedros de silicato ( $SiO_4$ ), que são conectados através de seu átomo de oxigênio de canto. Em seu estado puro, as zeólitas são eletricamente neutras. Um tetraedro eletricamente negativo é formado na estrutura cristalina pela substituição de átomo de silício, que tem carga +4, por um átomo com carga +3, como o alumínio, resultando em uma carga negativa, que é balanceada por um próton, gerando grupos hidroxilas ou cátions metálicos (LERCHER, JENTYS e BRAIT, 2008), ilustrado na Fig. 6.

**Figura 6** - Formação de sítios ácidos de Brønsted em aluminossilicatos

Fonte: LERCHER, JENTYS e BRAIT, 2008

Nas zeólitas, a quantidade de sítios ácidos está relacionada à razão de átomos de silício por átomos de alumínio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, logo, maior o número de sítios ácidos. Entretanto, como a geração dos sítios ácidos está relacionada com o desbalanceamento de cargas, a presença em abundância de alumina diminui a força dos sítios e pode comprometer a estrutura da rede cristalina do material (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Os sítios ácidos de Brønsted-Lowry também podem ser removidos, por exemplo, pelo aquecimento do material em uma corrente inerte de gás ou vácuo, ou seja, pelo processo de desidroxilação (KARGE, 2008).

#### 4.2. ÁCIDOS DE LEWIS

O modelo de Brønsted e Lowry, apesar do significativo avanço, não considerava as reações entre ácidos e bases sem a transferência de prótons, já que parte de uma visão protônica. Esta deficiência foi remediada por Gilbert N. Lewis, que partiu de um conceito eletrônico. Na sua definição, ácido é qualquer substância que atua como receptor de um par de elétrons, enquanto a base opera como doador de um par de elétrons (LEWIS, 1938). Na prática, o próton pode ser entendido como um ácido de Lewis, uma vez que pode se ligar a um par de elétrons, portanto todo ácido segundo a definição de Brønsted-Lowry é também um gerador de ácido de Lewis. A força ácida de Lewis depende da natureza da base, que influencia na tendência da substância de receber um par de elétrons. Considerando um ácido  $\text{MX}_n$  e se todo o resto se mantiver constante, a força ácida aumenta com a diminuição do raio de M, com o aumento do caráter eletronegativo de X e a acidez máxima é obtida para os compostos no qual o  $n$  é mínimo (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998).

A teoria eletrônica de Lewis permitiu que diversas substâncias, outrora sem classificação quanto à acidez, pudessem ser compreendidas como tal, e o mesmo se aplica



a reações químicas que passaram a ser entendidas pelo conceito de ácido e base de Lewis (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). Uma reação ácido-base de acordo com a teoria de Lewis pode ser exemplificada pela equação a seguir, no qual A é um ácido e B uma base:

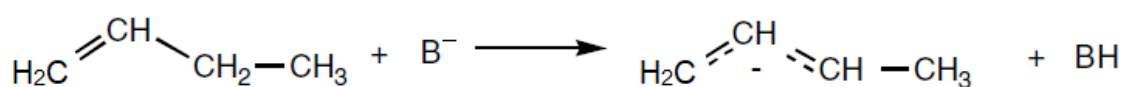


A partir da definição de ácido-base de Lewis, um sítio ácido de Lewis ou LAS (*Lewis acid site*) é um local disponível para reação dentro do catalisador ácido-base que apresenta um grupo acceptor de elétrons. Nos ácidos sólidos, essa acidez está associada aos sistemas não próticos, ou seja, que não envolvem os prótons  $H^+$ , resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição, através dos seus orbitais *d* incompletos, que são capazes de receber elétrons (QUEIROZ, 2022).

Um exemplo de sistemas ácido-base de Lewis é o processo Haber para a obtenção de amônia, a partir da hidrogenação de nitrogênio ( $N_2$ ), publicado por Fritz Haber em 1905. Essa reação é catalisada por ferro obtido pela redução da magnetita ( $FeO.Fe_2O_3$  ou  $Fe_3O_4$ ) a altas temperaturas, formando um sólido cujo desempenho é aprimorado pela adição de promotores ( $SiO_2$ ,  $MgO$ , etc.). O ferro metálico possui orbitais *d* vazios, o que lhe conferem um caráter ácido de Lewis, nos quais as moléculas de nitrogênio e hidrogênio são adsorvidas. Nesta quimissorção, ocorre uma transferência de carga das moléculas de  $H_2$  e  $N_2$  para o ferro metálico, o que enfraquece as ligações intramoleculares de H-H e N-N, possibilitando o rearranjo a formação de amônia ( $NH_3$ ). Em seguida, para a dessorção da amônia, ocorre a transferência da carga do ferro, que atua como uma base de Lewis, para a amônia, seu ácido conjugado (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

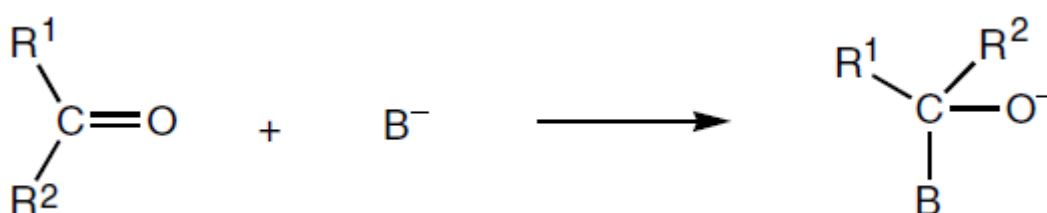
#### 4.3. BASES

Os sítios básicos são os centros específicos na superfície do sólido que apresentam um grupo com caráter básico, definido de acordo com Brønsted-Lowry ou Lewis. Do ponto de vista do primeiro, bases são espécies químicas capazes de aceitar um próton, enquanto Lewis define como sendo espécies capazes de doar elétrons, uma vez que possuem pares de elétrons isolados. A força do oxigênio de uma base de Lewis, representada por  $OM_2$ , aumenta com o aumento do caráter doador de elétron de M e com o aumento do caráter eletropositivo de M, sendo esse um elemento metálico (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998). A isomerização de alcenos procede via carbânions alílicos que são formados pela abstração de um próton das moléculas reagentes, como ilustrado na figura a seguir:

**Figura 7** - Exemplo de reação com sítio básico de Brønsted

Fonte: ONO, 2010

Nessa reação, o sítio básico  $\text{B}^-$  na superfície do sólido atua como uma base de Brønsted. Já na reação de cetonas e aldeídos, os reagentes são normalmente ativados por bases sem a transferência de prótons, como mostrado a seguir:

**Figura 8** - Exemplo de reação com sítio básico de Lewis

Fonte: ONO, 2010

Na Fig. 8, os sítios básicos  $\text{B}^-$  atuam como bases de Lewis. Ademais, um mesmo sítio de um material catalítico pode servir como base de Brønsted ou de Lewis, dependendo da natureza do adsorbato. Essa classificação deve ser feita somente após o esclarecimento da interação superfície-adsorbato (ONO, 2010).

Atualmente, diversas classes de catalisadores básicos podem ser distinguidas de acordo com sua síntese. A primeira classe seria a dos óxidos sólidos não modificados, ou seja, óxidos intrinsecamente básicos, os chamados óxidos de metais alcalinos-terrosos, como  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ , enquanto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  possuem sítios ácidos e básicos. Os sítios básicos desses sólidos provêm de um oxigênio ou hidroxila básica. A segunda classe de sólidos básicos seria a dos óxidos modificados, por exemplo, compostos básicos suportados e mistura de óxidos, como a perovskita ou hidrotalcita (ALSAWALHA, 2004; QUEIROZ, 2022).

#### 4.4. ÁCIDOS E BASES DE PEARSON

Pearson propôs uma nova classificação de ácidos e bases com o conceito de ácidos e bases duros e moles (*hard and soft acid and bases* – HSAB), que foi aplicado com sucesso em química orgânica. A dureza se aplica a compostos pouco polarizáveis e a moleza a compostos mais polarizáveis. Ácidos duros são menores, com alta carga positiva,

não são facilmente distorcidos, polarizados ou tem elétrons removidos com facilidade. Já ácidos moles são maiores, carga positiva menor ou perto de zero e diversos elétrons de valência que podem ser facilmente distorcidos, polarizados ou removidos. Bases duras tem os elétrons de valência fortemente ligados, enquanto os elétrons de valência das bases moles são facilmente distorcidos, polarizados ou removidos (KARGE, 2008). Alguns exemplos de ácidos e bases pela classificação de Pearson estão apresentados na Tabela 3:

**Tabela 3** - Alguns ácidos e bases duros e moles

Ácidos duros	Bases duras	Ácidos moles	Bases moles
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Pu <sup>4+</sup> , VO <sup>2+</sup> , UO <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Ti <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>3+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> , RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , RNC, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Normalmente, a classificação de Pearson é expressa como “ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos moles preferem se ligar a bases moles”. Interações duro-duro são caracterizadas por alta carga, alto potencial de ionização da base, baixa afinidade eletrônica do ácido, partículas pequenas, formando ligações iônicas. Já as interações mole-mole são de baixa carga, baixo potencial de ionização da base, alta afinidade eletrônica do ácido, partículas grandes, formando ligações covalentes (VÉDRINE, 2015).

## 5. CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Apesar da distinção, geralmente os sítios ácidos de Brønsted-Lowry e de Lewis estão presentes simultaneamente na superfície do catalisador, logo se torna praticamente impossível existir um único tipo de sítio ácido presente, o que dificulta a caracterização da acidez dos materiais catalíticos, já que exige conhecimento prévio e tratamentos distintos para estudar as suas características ácido-base (LERCHER, JENTYS e BRAIT, 2008; QUEIROZ, 2022). Além disso, as propriedades ácido-base de um material sólido mudam de forma significativa com o meio no qual está inserido e depende da força da ligação e da estabilidade do ácido e sua base conjugada (VÉDRINE, 2015).

Existem diversas técnicas para caracterizar as propriedades ácido-base de catalisadores. O método do indicador de Hammett era utilizado para soluções aquosas e, posteriormente, sua aplicação foi estendida para sólidos, porém o papel do solvente não foi devidamente considerado. A adsorção de moléculas-sonda associada a diferentes técnicas de espectroscopia, microcalorimetria e dessorção a temperatura programada (DTP) da molécula são meios de estudar a acidez e basicidade dos catalisadores heterogêneos (VÉDRINE, 2015; QUEIROZ, 2022). Os próximos itens deste capítulo serão dedicados a explorar algumas das técnicas, expondo suas vantagens e desvantagens para o estudo da acidez e basicidade dos catalisadores heterogêneos.

### 5.1. MÉTODO DOS INDICADORES DE HAMMETT

Em 1932, Hammett e Deyrup publicaram um estudo de uma série de indicadores básicos para determinar o caráter ácido de misturas dos ácidos sulfúrico e perclórico em água. Os autores descreveram a possibilidade de quantificar a acidez ( $H^+$ ) em termos de indicadores básicos (B).

As reações ácido-base podem ser exemplificadas como as equações (6) e (7):



Considerando as equações anteriores, pode-se definir a constante de acidez  $K_a = [H^+][A^-]/[AH]$ , que geralmente é expressa pelo seu logaritmo  $pK_a = -\log K_a$ , e a constante de basicidade  $K_{BH} = [B][H^+]/[BH^+]$  expressa pelo logaritmo  $pK_{BH} = -\log K_{BH}$ . Em soluções diluídas, pode-se considerar que a solução se comporta idealmente e a atividade

é igual à concentração das espécies (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998; VÉDRINE, 2015).

A força ácida de um sólido é definida como a habilidade da superfície de converter uma base neutra adsorvida em seu ácido conjugado. Se a reação acontece por meio da transferência de próton da superfície para o adsorvato, a força ácida é expressa pela função de acidez de Hammett ( $H_0$ ) (ALSAWALHA, 2004; VÉDRINE, 2015; ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998), como apresentado na Equação 8:

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (8)$$

onde [B] e [BH<sup>+</sup>] são, respectivamente, as concentrações do indicador básico e do seu ácido conjugado e  $pK_a$  é  $pK_{BH}$ . Se a reação acontece por meio da transferência de um par de elétrons do adsorvato para a superfície,  $H_0$  é expresso como na Equação 9:

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]} \quad (9)$$

onde [AB] é a concentração da base neutra que reagiu com um ácido de Lewis ou doador de elétrons, A.

Os indicadores ácido-base mudam de cor de acordo com a força dos sítios superficiais dos catalisadores. O método consiste em adicionar diferentes indicadores na solução aquosa com valores crescentes de  $pK_a$ . Se o indicador mantiver sua cor, não há presença de sítios mais fortes do que o seu ácido conjugado. Se a cor mudar, então há no catalisador sítios mais fortes do que o ácido conjugado do indicador. Portanto, se a cor da solução for da forma ácida do indicador, o valor da função  $H_0$  da superfície é igual ou menor do que o  $pK_a$  do ácido conjugado do indicador (ALSAWALHA, 2004; VÉDRINE, 2015). Valores baixos de  $H_0$  e  $pK_a$  correspondem a maiores forças ácidas. Hammett e Deyrup (1932) definiram um indicador básico como uma substância capaz de adicionar um íon de hidrogênio por molécula sem provocar demais reações complexas e cuja mudança de cor seja provocada pela doação do íon de hidrogênio. Alguns exemplos de indicadores se encontram na Tabela 4 e 5.

O método de Hammett foi primeiramente desenvolvido para soluções aquosas, porém sua aplicação foi estendida para materiais sólidos. Nesses casos, o indicador era dissolvido e a solução entrava em contato com o sólido. Geralmente, solventes não polares, como benzeno, isooctano e ciclohexano, são usados por conta das suas interações fracas com os sítios superficiais.

**Tabela 4** - Indicadores usados para a medição de propriedades básicas

Indicador	Cor		pK <sub>a</sub>
	Forma ácida	Forma básica	
<b>Azul de bromotimol</b>	Amarelo	Verde	7,2
<b>Fenolftaleína</b>	Incolor	Vermelho	9,3
<b>2,4,6-Trinitroanilina</b>	Amarelo	Laranja-avermelhado	12,2
<b>2,4-Dinitroanilina</b>	Amarelo	Violeta	15,0
<b>4-Cloro-2-nitroanilina</b>	Amarelo	Laranja	17,2
<b>4-Nitroanilina</b>	Incolor	Laranja	18,4
<b>4-Cloroanilina</b>	Incolor	Rosa	26,5
<b>Difenilmetano</b>	Incolor	Laranja-amarelado	35,0

Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

**Tabela 5** - Indicadores usados para medição de propriedades ácidas

Indicador	Cor		pK <sub>a</sub>
	Forma básica	Forma ácida	
<b>Fenilazonaftilamina</b>	Amarelo	Vermelho	4,0
<b>Amarelo de metila</b>	Amarelo	Vermelho	3,3
<b>Amarelo de anilina</b>	Amarelo	Vermelho	2,8
<b>1,4-Di(isopropilamina)-antraquinona</b>	Azul	Vermelho	1,7
<b>4-Benzoazodifenilamina</b>	Amarelo	Violeta	1,5
<b>4-Nitrodifenilamina</b>	Laranja	Vermelho	-2,4
<b>Benzalacetofenona</b>	Incolor	Amarelo	-5,6
<b>Antraquinona</b>	Incolor	Amarelo	-8,2

Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Apesar da sua simplicidade em questão de técnica e execução, o método dos indicadores de Hammett depende dos valores de pK<sub>a</sub> para quantificar a força dos sítios ácidos e básicos do catalisador, porém esses são determinados em fase aquosa e podem ser muito diferentes em estado gasoso ou adsorvido. Ademais, esse método assume que o solvente não é adsorvido nos mesmos sítios que o indicador, o que pode não ser válido (VÉDRINE, 2015). Deve-se levar em consideração possíveis reações que não sejam por conta da interação ácido-base e que podem causar interferência com o indicador. Por ser um método de identificação visual, o catalisador deve ser incolor para não interferir com a mudança de cor da solução (ALSAWALHA, 2004). Karge (2008) aponta também que nenhum dos indicadores normalmente utilizados são seletivos para sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted, logo o método falha se ambos os tipos de sítios estiverem presentes simultaneamente no material catalítico. O autor afirma que a base da aplicabilidade da técnica de titulação permanece questionável, levando em conta as suas desvantagens.

## 5.2. MOLÉCULAS-SONDA PARA A INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE

Antes de explorar as demais técnicas empregadas no estudo das propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos, é necessário abordar o uso de moléculas-sondas. A adsorção de moléculas-sonda possibilitará a determinação da acidez e basicidade da superfície, além da possível identificação do tipo de sítio ativo do catalisador, sua densidade e força. Uma escolha adequada de molécula-sonda é essencial para garantir a confiabilidade e qualidade dos resultados obtidos pelas técnicas, de forma a extrair o máximo de informações possíveis sobre a superfície ativa do catalisador e, por conseguinte, seu desempenho catalítico (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998; KNOZINGER, 2008).

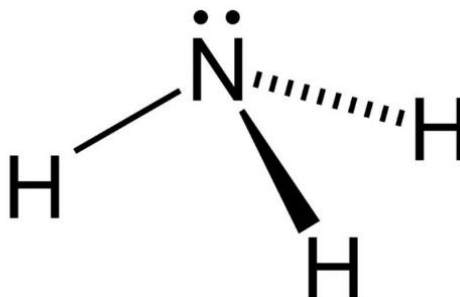
Os conceitos quantitativos de força ácido-base, representados pela constante de equilíbrio das reações ácido-base, se baseiam em reações cujos reagentes são moléculas individuais imersas em um meio homogêneo. Esse método de quantificar a força requer a medição das concentrações de equilíbrio (soluções diluídas) ou atividades (soluções concentradas) dos reagentes. Isso não pode ser aplicado para superfícies sólidas por dois motivos. O primeiro deles é a presença de duas fases no meio reacional, o que não pode ser contornado. O segundo motivo é o fato de que as espécies ácidas e básicas que constituem o arranjo superficial não podem ser tratadas como espécies separadas. A adsorção em qualquer sítio superficial provoca uma modificação da estrutura em torno do sítio, além da formação de novas ligações e a extensão desse efeito depende da energia envolvida no processo de adsorção (ZECCHINA, LAMBERTI e BORDIGA, 1998).

A escolha da molécula-sonda deve considerar a natureza da espécie adsorvida, que é de extrema importância na reação catalítica a ser estudada ou para fornecer informação sobre os tipos específicos de sítios superficiais. Moléculas básicas, como amônia, piridina, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, etilamina, isopropilamina e n-butilamina, são normalmente usadas para sondar sítios ácidos. Dióxido de carbono, dióxido de enxofre e pirrole são exemplos de moléculas ácidas usadas para sondar sítios básicos (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008; GLAZNEVA, KOTSARENKO e PAUKSHTIS, 2008; GERVASINI e AUROUX, 1991; CHOUDHARY, MULLA e RANE, 1998).

Segundo a teoria de Brønsted-Lowry, a amônia é uma base porque, em solução aquosa, ela recebe um próton  $H^+$ , formando o par ácido/base conjugado  $NH_4^+/NH_3$ . A

estrutura da amônia está representada na Fig. 9 e, pela definição de Lewis, a amônia é uma molécula básica por conta do seu par de elétrons no nitrogênio, que pode ser doado.

**Figura 9** - Estrutura da amônia

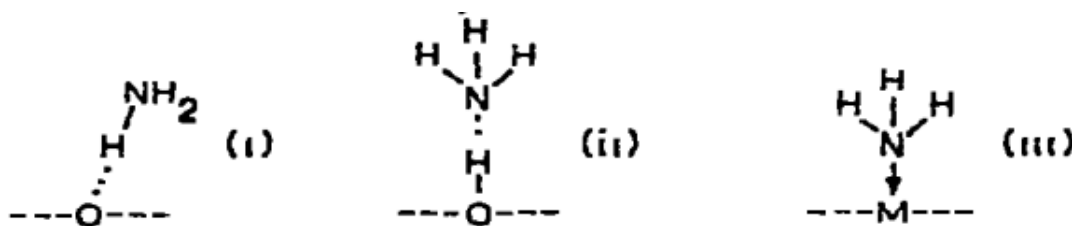


Fonte: Adaptado de SCIENCE ABC, 2022

Na superfície dos óxidos, a amônia pode ser adsorvida em diversas formas (Fig. 10):

- i. Ligação de hidrogênio entre um dos átomos de hidrogênio e um oxigênio superficial (ou o oxigênio de um grupo hidroxila superficial);
- ii. Ligação de hidrogênio entre o átomo de nitrogênio e um hidrogênio de um grupo hidroxila superficial;
- iii. Coordenação com átomo de metal deficiente em elétrons (sítio ácido de Lewis).

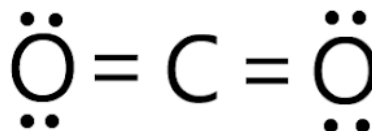
**Figura 10** - Adsorção de amônia na superfície de um óxido



Fonte: TSYGANENKO, POZDNYAKOV e FILIMONOV, 1975

A molécula de  $\text{CO}_2$  é reconhecida como levemente ácida e é atraída pelos sítios básicos de superfícies sólidas, como evidenciado pelo seu uso para sondar sítios básicos. No entanto, devido ao caráter polarizado da molécula (Fig. 11), a natureza da molécula pode ser considerada anfotérica por causa do átomo de carbono mais deficiente em elétrons e o átomo de oxigênio mais rico em elétrons, propenso a ser atacado por um sítio rico em elétrons ou deficiente em elétrons, respectivamente.

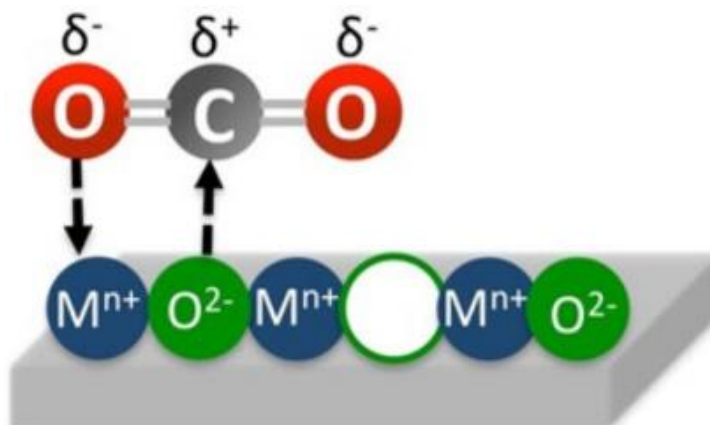


**Figura 11** - Estrutura da molécula de CO<sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de TECHIE SCIENTIST, 2022

A superfície de um óxido metálico é considerada como ácido de Lewis quando o átomo de oxigênio do CO<sub>2</sub> interage com a superfície através do cátion metálico e como uma base de Lewis quando o átomo de carbono interage com o oxigênio superficial, como ilustrado na Fig. 12 (ÁLVAREZ *et al.*, 2017).

Apesar de serem classificadas como moléculas ácidas e básicas, o CO<sub>2</sub> e o NH<sub>3</sub> podem ser adsorvidos pelas suas partes ácidas (deficiente em elétrons) e básicas (rica em elétrons), podendo ser adsorvidas em sítios básicos e ácidos de Lewis, respectivamente. Portanto, é importante identificar as espécies adsorvidas para caracterizar as propriedades ácido-base dos sítios ativos.

**Figura 12** - Interação ácido-base do CO<sub>2</sub> com a superfície de um óxido metálico

Fonte: Adaptado de ÁLVAREZ *et al.*, 2017

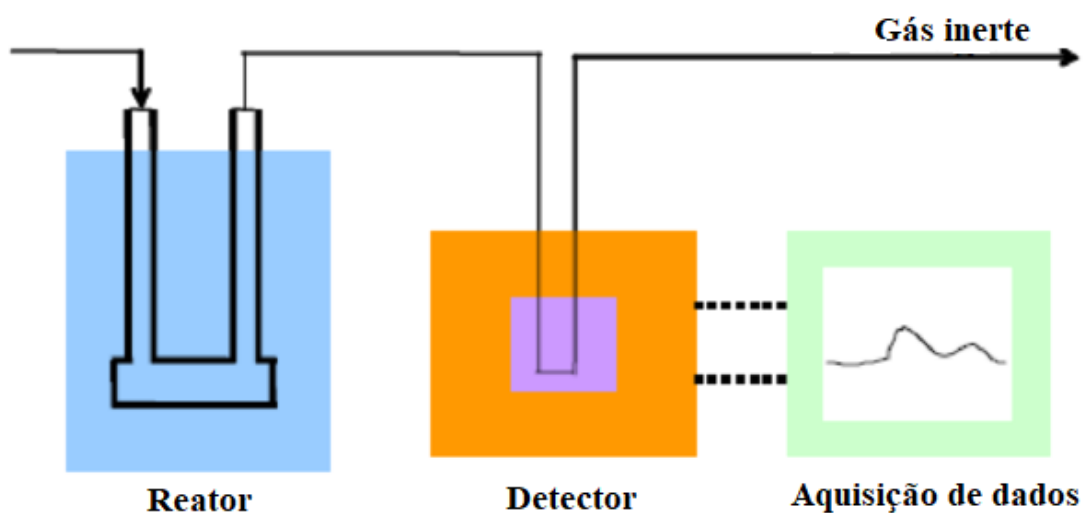
### 5.3. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP)

A dessorção de molécula-sonda a temperatura programada é uma técnica frequentemente utilizada para investigar a quantidade e a força dos sítios ácido-base de catalisadores sólidos. Sua primeira aplicação foi descrita em um estudo de Cvetanović e Amenomiya, publicado em 1963. No artigo, gás etileno foi dessorvido de forma programada do material catalítico (alumina) em uma corrente de gás inerte e a sua concentração foi monitorada continuamente por um detector de condutividade térmica (TCD) em cromatografia gasosa. Através da análise das energias de ativação do processo

de dessorção, os autores calcularam a quantidade de gás dessorvido e sugeriram uma heterogeneidade superficial do catalisador, que está relacionada à presença de sítios ativos de diferentes forças. Em 1972, os mesmos autores descreveram a técnica de dessorção a temperatura programada para a caracterização de qualquer tipo de material catalítico sólido.

Antes da análise, a amostra do catalisador deve ser tratada, de forma a eliminar compostos indesejáveis previamente adsorvidos, submetendo-a a um fluxo de gás inerte a uma taxa de aumento de temperatura constante. Quando necessário, a amostra é reduzida para ficar na forma ativada, da mesma forma como seria tratada antes de uma reação catalítica. O procedimento de DTP consiste, então, em adsorver uma molécula-sonda ácida ou básica até a saturação e, em seguida, iniciar o procedimento de dessorção a uma determinada rampa de temperatura, por exemplo,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob um fluxo de gás inerte, com a análise das moléculas-sonda dessorvidas por detectores de condutividade térmica (DCT) ou de ionização de chama (FID) ou com o auxílio de uma microbalança. Para ser analisada por detectores, o gás, além de inerte, deve possuir condutividade térmica diferente da molécula-sonda (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008; VÉDRINE, 2015). Um esquema do equipamento de DTP se encontra na Fig. 13.

**Figura 13** - Esquema de um equipamento para análise de DTP



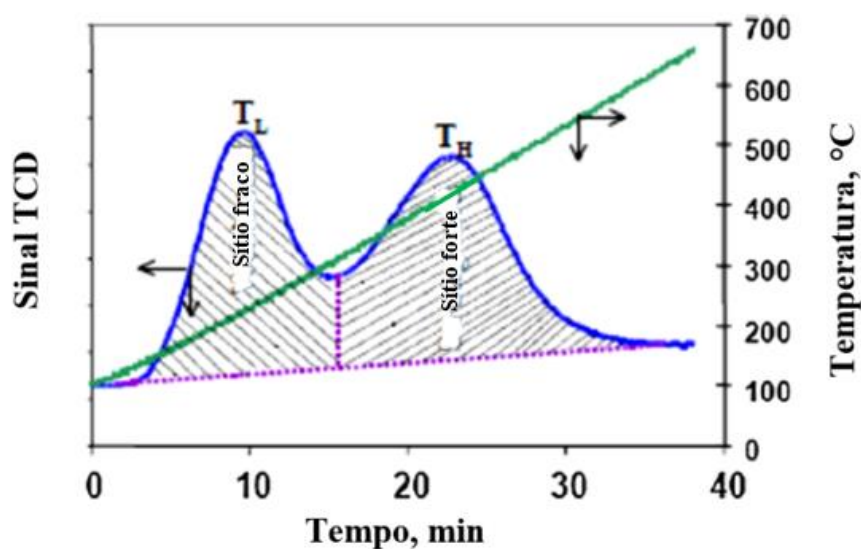
Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

O catalisador é colocado dentro do reator, onde é submetido às etapas de pré-tratamento, e, em seguida, é saturado com a molécula-sonda sob condições bem definidas de adsorção. Após a remoção do gás fisissorvido, a amostra é aquecida pela corrente de gás inerte alimentada no reator, medindo a temperatura do catalisador durante o processo. A corrente de gás passa por um detector que mede a composição do gás efluente e a

quantidade de gás desorvido na corrente pode ser monitorado por absorção, titulação, condutividade térmica, ionização de chama ou espectrometria de massa (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008).

O perfil da dessorção de uma molécula-sonda, ilustrado na Fig. 14, permite calcular as densidades dos sítios ácido-base fracos, médios e fortes da amostra do catalisador através da integração da área abaixo dos picos de temperaturas baixas, médias e altas, respectivamente. A densidade total de sítios ácido-base da amostra do material pode ser obtida pela soma das densidades dos sítios de diferentes forças (VÉDRINE, 2015).

**Figura 14** - Perfil de dessorção de uma molécula-sonda



Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

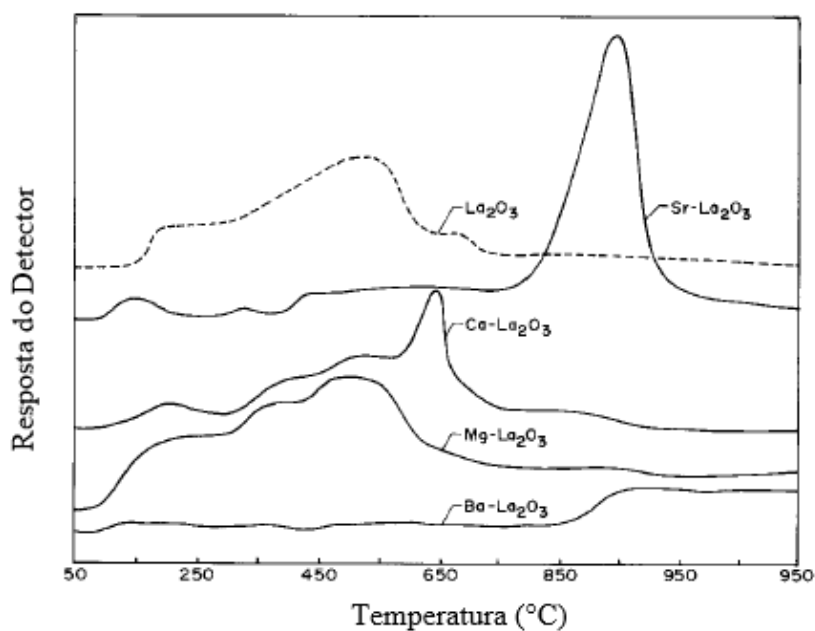
A posição e formato dos picos dos perfis de DTP dependem das condições experimentais, como rampa de aquecimento, massa de catalisador, tamanho de partícula, tamanho de poro, temperatura de saturação e vazão de gás inerte (VÉDRINE, 2015; MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008). Logo, as tentativas de descrever matematicamente as curvas de DTP devem considerar esses fatores, além da possibilidade de re-adsorção e difusão lenta das moléculas desorvidas.

As análises de DTP podem ser realizadas com diferentes gases, como amônia, dióxido de carbono, pirrole, hidrogênio, metano e oxigênio, a depender da propriedade a ser estudada (VÉDRINE, 2015; ALSAWALHA, 2004). O tamanho da molécula-sonda pode afetar a sua acessibilidade a sítios ativos específicos e influenciar na sua taxa de difusão nos experimentos de DTP (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008).

A dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada (DTP-CO<sub>2</sub>) é frequentemente usada para determinar a força e a quantidade de sítios básicos em uma amostra de catalisador. A força dos sítios está relacionada com a temperatura de dessorção. Não existe um consenso em relação às faixas de temperaturas que definam sítios fracos, moderados e fortes, apenas auxiliam no comparativo dentro de uma classe de materiais. Para a amônia, por exemplo, os picos de dessorção em temperaturas inferiores a 200 °C são classificados como sítios ácidos fracos, entre 200 e 350°C como sítios de força média e acima de 350 °C são considerados como picos de dessorção de sítios ácidos fortes (SANTOS, 2011). Entretanto, a distinção entre sítios de forças diferentes pode ser difícil por conta da grande área abaixo dos picos, que indicam a quantidade de sítios.

Para a determinação do caráter ácido de materiais catalíticos, a dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>) é bastante utilizada. Choudhary *et al.* (1998) investigaram a acidez e basicidade de catalisadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por metais alcalinos-terrosos aplicados à reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM). Foram aplicadas a DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub> para estudar o efeito dos diferentes promotores nas quantidades e forças dos sítios ácido-base, além de relacionar com seu desempenho catalítico. O perfil da DTP-CO<sub>2</sub> (Fig. 15) mostra que a distribuição da força básica dos catalisadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende fortemente do promotor utilizado.

**Figura 15** - DTP de CO<sub>2</sub> de catalisadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por metais alcalinos-terrosos

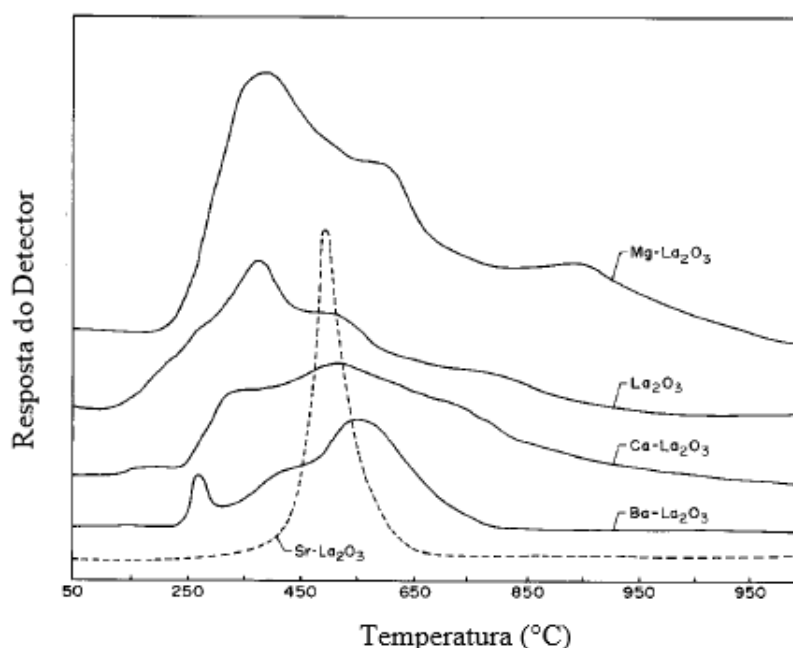


Fonte: Adaptado de CHOUDHARY *et al.* (1998)

Considerando a quantidade de  $\text{CO}_2$  desorvido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , os autores encontraram a seguinte ordem:  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ , indicando que a quantidade de sítios básicos aumenta nessa ordem. Observando a distribuição da força básica dos sítios, expressa em termos da temperatura de desorção, os materiais seguem a mesma ordem. Todos os sítios básicos de  $\text{Ba-La}_2\text{O}_3$  são muito fortes e a maioria dos sítios básicos de  $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$  são fortes, enquanto  $\text{Mg-}$  e  $\text{Ca-La}_2\text{O}_3$  apresentam sítios fracos e intermediários.

Observando o perfil de DTP- $\text{NH}_3$  (Fig. 16), os autores apontaram que a distribuição da força ácida de  $\text{La}_2\text{O}_3$  também foi influenciada pelos promotores. Para o caso de  $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$ , a distribuição de força ácida se torna mais estreita e o catalisador contém apenas sítios de força ácida intermediária. Enquanto os demais catalisadores, apresentaram sítios ácidos com maior distribuição de forças (fracos, médios e fortes). O catalisador  $\text{Mg-La}_2\text{O}_3$  possui também sítios ácidos muito fortes, como indicado pelo seu pico de desorção de  $\text{NH}_3$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 16** - DTP de  $\text{NH}_3$  de catalisadores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  promovidos por metais alcalinos-terrosos



Fonte: Adaptado de CHOUDHARY *et al.* (1998)

Choudhary *et al.* (1998) atribuíram as mudanças de acidez e basicidade às modificações estruturais da superfície do catalisador de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pelo promotor e/ou a presença da fase do óxido do metal alcalino-terroso dependendo do promotor e do tamanho do cátion. Ao relacionar com os resultados do processo de OCM, os autores concluíram que o catalisador promovido por Sr apresentou o melhor desempenho

catalítico por conta do grande número de sítios básicos fortes e sítios ácidos de força intermediária, além de não apresentar sítios ácidos fortes.

A técnica de dessorção de molécula-sonda a temperatura programada é muito utilizada principalmente pela sua simplicidade e por ser um método econômico, além de fornecer informações relevantes sobre os sítios ácidos e básicos dos materiais catalíticos sólidos. Entretanto, algumas limitações da técnica foram destacadas por DAMJANOVIĆ e AUROUX (2009), a partir de um estudo das aplicações de DTP na literatura:

- i. Não é possível distinguir entre diferentes tipos de sítios ácidos (Brønsted ou Lewis), então não fornece informações estruturais;
- ii. É essencialmente uma técnica qualitativa, já que os resultados da técnica dependem das condições experimentais, logo resultados quantitativos não são obtidos com precisão;
- iii. É difícil separar os efeitos cinéticos, difusivos e de re-adsorção que influenciam os perfis de DTP obtidos sob condições típicas de vazão a pressão atmosférica;
- iv. DTP fornece principalmente valor médio da força ácida e não a sua distribuição;
- v. É fortemente afetada pela transferência e difusão de massa e de calor;
- vi. Dessorção de sítios fracos é prejudicada pela adsorção em sítios fortes;
- vii. Durante a dessorção, a re-adsorção pode ocorrer;
- viii. Alguns picos se sobrepõem, então a DTP só pode ser utilizada para determinar aproximadamente as diversas forças dos sítios.

Essa técnica tem sido menos bem sucedida em determinar como a força dos sítios ácidos e básicos impactam no desempenho catalítico. Uma das razões é a diferença entre a medição das energias das espécies adsorvidas e as energias dos estados de transição, já que esta controla o desempenho do catalisador. Martínez e Dumesic (2008) sugerem a combinação da técnica de DTP com os cálculos da teoria de densidade funcional (DFT) para compensar essa diferença. Em geral, a microcalorimetria fornece uma melhor descrição da distribuição das forças dos sítios em comparação com DTP (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

#### 5.4. MICROCALORIMETRIA

A microcalorimetria é uma técnica que consiste na medição direta do calor liberado durante o processo de adsorção por um equipamento chamado de

microcalorímetro (VÉDRINE, 2015). Geralmente, o microcalorímetro é conectado a sistemas volumétricos com equipamentos sensíveis de medição de pressão de forma a medir com acurácia as quantidades de molécula-sonda adsorvidas. Microcalorímetros podem ser classificados em adiabático, isotérmico e de fluxo de calor (ou quasi-isotérmico). Os quasi-isotérmicos, em particular os microcalorímetros Tian-Calvet, são adequados para o estudo de processos de adsorção lenta sob uma grande faixa de temperaturas – 77 a 873 K (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008). Esse tipo de calorímetro consiste basicamente de três partes:

- i. Célula calorimétrica, onde o ocorre o processo de adsorção;
- ii. Bloco térmico ou calorimétrico, usado para manter o processo a uma determinada temperatura;
- iii. Condutor de calor ou termopilha que conecta as partes (i) e (ii).

O microcalorímetro Tian-Calvet consiste em um bloco térmico com duas células calorimétricas idênticas, uma para o adsorvente e outra servindo de referência. Duas termopilhas idênticas ficam em volta das células calorimétricas, conduzindo calor até o bloco térmico e medindo o fluxo resultante de calor. Cada termopilha consiste em uma série de junções termoelétricas que, conectadas em série, medem as mudanças de voltagem associadas ao calor liberado na célula calorimétrica. As termopilhas são capazes de medir quantidades de calor em milijoule, por isso o nome *microcalorímetro* (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008).

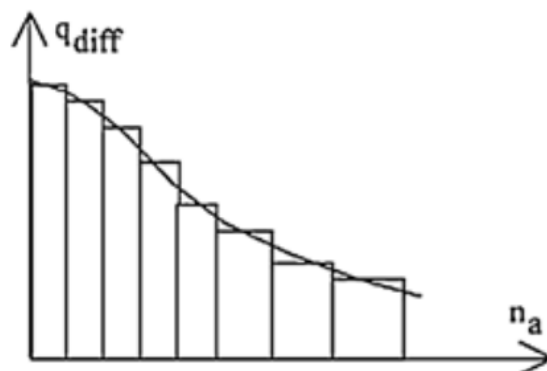
Em um experimento típico, 0,5 a 5 g de catalisador são colocados na célula calorimétrica, onde a pressão é ajustada até  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  Pa na temperatura de tratamento. Em seguida, a célula é colocada no bloco calorimétrico e o equilíbrio a temperatura de adsorção é atingido, indicado por uma resposta de calor diferencial estável. A molécula-sonda é introduzida no adsorvente sequencialmente em pequenas quantidades (1 – 10  $\mu\text{mol}$ ) a uma determinada temperatura, produzindo calores de adsorção diferenciais (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008; VÉDRINE, 2015). Assume-se que o calor de adsorção da molécula-sonda é proporcional à força ácido-base do sítio. Um platô no termograma indica distribuição homogênea da força dos sítios, enquanto uma curva decrescente de forma regular significa distribuição heterogênea (VÉDRINE, 2015).

O calor diferencial ( $q_{\text{diff}}$ ) é definido como a quantidade de calor liberada quando uma quantidade determinada de gás é adsorvida na superfície do sólido a temperatura constante. A calorimetria é, geralmente, aplicada a temperaturas nas quais o processo de adsorção não é reversível, logo o calor medido pela calorimetria é uma média integral do calor ( $\Delta Q$ ) liberado durante a adsorção de pequenas quantidades de gás ( $\Delta n_s$ ):

$$q_{diff} = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta n_s} \right)_{V_G, V_S, A_S} \quad (10)$$

onde  $V_G$  é o volume do gás,  $V_S$  o volume do sólido e  $A_S$  a área superficial do adsorvente. Os calores diferenciais são plotados em função da quantidade de gás adsorvido, como ilustrado na Fig. 17.

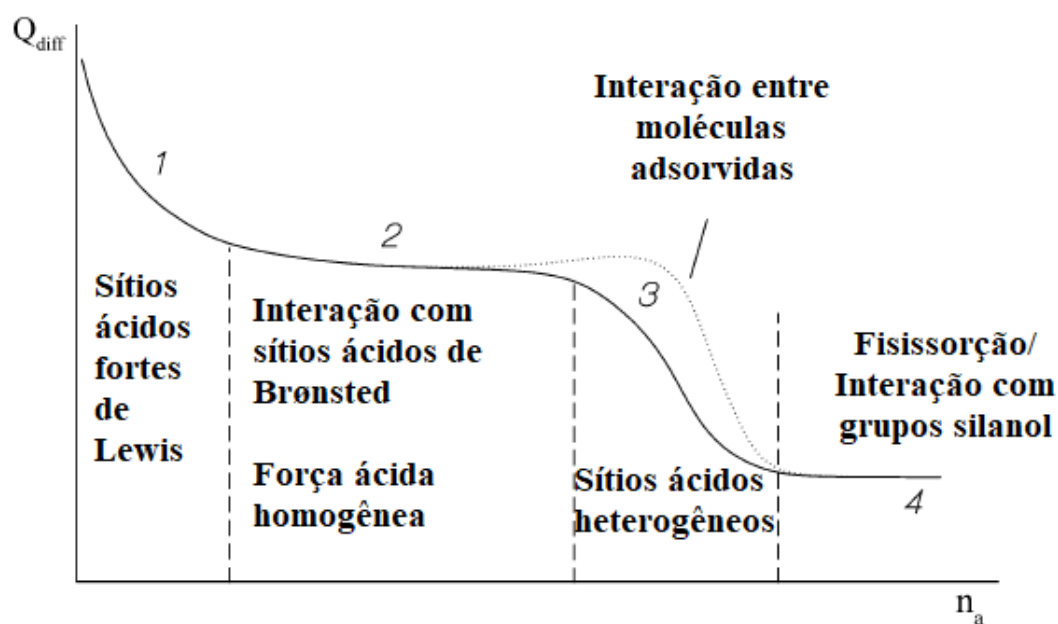
**Figura 17** - Curva típica do calor diferencial de adsorção de molécula-sonda pela quantidade de moléculas adsorvida  $n_a$



Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Para sítios ácidos de zeólitas, por exemplo, a distribuição geral dos sítios ácidos pode ser interpretada como mostra a Fig. 18.

**Figura 18** - Regiões de uma típica curva de calor diferencial de adsorção em zeólitas por quantidade de espécies adsorvidas



Fonte: Adaptado de DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009



Normalmente, as curvas de calor de adsorção diferencial de zeólitas por quantidade de espécies adsorvidas apresentam uma região inicial com alto calor de adsorção, relacionado à adsorção nos sítios mais fortes, em sua maioria atribuídos a sítios de Lewis (1). O caimento inicial da curva pode ser atribuído a uma heterogeneidade superficial residual, mesmo em superfícies homogêneas. Em seguida, observa-se uma ou mais regiões de sítios intermediários, predominantemente associados à sítios ácidos de Brønsted (2). A região onde o calor decresce de forma mais ou menos acentuada depende da heterogeneidade dos sítios (3). Quando a superfície está bem coberta por moléculas-sonda, o calor de adsorção se aproxima de um valor constante característico da ligação de hidrogênio entre a molécula-sonda e a amostra ou fisissorção da molécula-sonda. Essa constante depende da natureza da molécula (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

Quando o calor é liberado na célula calorimétrica, o fluxo térmico ( $dQ/dt$ ) é criado no condutor de calor que flui até o bloco calorimétrico até que o equilíbrio térmico do sistema seja atingido novamente. O bloco térmico tem alta capacidade térmica comparado com a célula calorimétrica, assim a temperatura do bloco não deve mudar com o fluxo de calor (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008). Esse fluxo é medido pela diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a célula calorimétrica e o bloco térmico, segundo a equação de Tian (Equação 11).

$$\frac{dQ}{dt} = h\Delta T + c \frac{d\Delta T}{dt} \quad (11)$$

onde  $h$  é coeficiente de transferência de calor do condutor térmico e  $c$  é a capacidade térmica da célula calorimétrica. O termograma resultante apresenta um pico como resposta ao calor de adsorção que, em seguida, retorna à linha de base após 20 a 40 min, geralmente. A integração da equação de Tian para o intervalo de tempo ( $t_1$ ,  $t_2$ ) da resposta térmica fornece o calor integral, que é proporcional a área abaixo do termograma (Equação 12).

$$Q = s \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (12)$$

sendo  $s$  a constante de sensibilidade do equipamento, que é expressa em  $\mu W \text{ mV}^{-1}$ . A sensibilidade do equipamento deve ser calibrada para determinar a fração de calor que pode ser medida.

O calor de adsorção e outros parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos pela determinação calorimétrica direta (Equação 13).

$$-\Delta H = f(n_a)_T \quad (13)$$

sendo  $n_a$  a quantidade adsorvida em uma temperatura  $T$ , ou, alternativamente, usando a equação de Clausius-Clapeyron e os dados de medições do calor isostérico. O calor

isostérico de adsorção mede a mudança de entalpia quando as moléculas são adsorvidas e pode ser calculado a partir da relação entre a temperatura e as isotermas de adsorção, de acordo com a Equação 14 (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

$$q_{st} = -RT^2 \left( \frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right)_{n_r} \quad (14)$$

onde T é a temperatura absoluta, R a constante dos gases e  $n_r$  o número de moléculas reversivelmente adsorvidas. Entretanto, a adsorção é, em muitos casos, irreversível, tornando esse método de cálculo do calor de adsorção inadequado. A média do erro associado pela medição direta dos calores diferenciais de adsorção é em torno de 1 a 2% e próximo de 5% para medições do calor isostérico (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

Ao estudar a relação entre as propriedades ácido-base superficiais e as propriedades intrínsecas dos íons dos óxidos metálicos, como eletronegatividade e caráter iônico da ligação cátion-oxigênio, já foi comprovado que a acidez dos materiais sólidos pode ser relacionada com a razão entre a carga e o raio da espécie catiônica e a eletronegatividade dos íons. Gervasini e Auroux (1991) investigaram a acidez e basicidade de aproximadamente vinte óxidos metálicos simples, aplicados em catálise e materiais cerâmicos, através da microcalorimetria usando a amônia e o dióxido de carbono como moléculas-sonda para adsorção. O calor integral obtido pela análise permitiu que os autores separassem os óxidos em três grandes grupos: ácidos, anfotéricos e básicos. As amostras ácidas ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$ ) interagiram com amônia, mas foram completamente inativas com dióxido de carbono. Os óxidos anfotéricos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ) interagiram com ambos os gases e os óxidos básicos ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) interagiram apenas com dióxido de carbono, emitindo quantidades expressivas de calor de adsorção. Ademais, através dos calores de adsorção medidos, os autores conseguiram sequenciar os óxidos em termos da força dos sítios ácidos e básicos dos óxidos. A análise microcalorimétrica permitiu que os autores estabelecessem uma relação com a eletronegatividade dos metais envolvidos. Eles concluíram que o caráter ácido-base deve variar linearmente com a eletronegatividade do íon metálico: quando maior a eletronegatividade, mais forte o poder ácido do óxido.

A escolha da temperatura de adsorção tem grande impacto na seletividade de adsorção e no calor aparente. A temperaturas moderadamente altas (400 – 500 K), o equilíbrio de adsorção ocorre favorecendo a adsorção em sítios fortes, logo a heterogeneidade superficial e os efeitos das interações entre espécies adsorvidas podem ser medidos. Se a temperatura for muito alta, as moléculas adsorvidas podem passar por reações na superfície e pressões mais altas seriam necessárias para popular os sítios de

adsorção. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa, o equilíbrio entre adsorbato e adsorvente não é atingido, então apenas um calor médio de adsorção é medido. Dessa forma, a escolha da temperatura de adsorção representa um comprometimento entre esses efeitos (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008).

Apesar de ser uma técnica informativa, algumas limitações da microcalorimetria devem ser mencionadas, sendo a mais importante a natureza demorada dos experimentos. A calibração do fluxo de calor pode ser feita de forma química ou física e deve ser realizada cuidadosamente, já que é um parâmetro de extrema importância para o método. Calibrações químicas são feitas usando um sistema catalisador-adsorbato com calor de adsorção conhecido, logo depende de resultados anteriores, sem consentimento geral e controle de taxa, e normalmente estão disponíveis somente para uma determinada temperatura. Calibrações físicas usam equipamentos de efeito Joule, comparando o calor medido pelo calorímetro e o calor gerado por um impulso elétrico. Essa calibração é a mais utilizada, já que é facilmente aplicada em diferentes temperaturas (MARTÍNEZ e DUMESIC, 2008; DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

Assim como o DTP, a microcalorimetria não consegue distinguir a natureza dos sítios de adsorção e as diferentes espécies adsorvidas, devido à falta de seletividade de adsorção. Para contornar o problema, Védrine (2015) e Damjanović e Auroux (2009) sugerem a combinação de métodos de caracterização térmica, como DTP e microcalorimetria, com técnicas de espectroscopia.

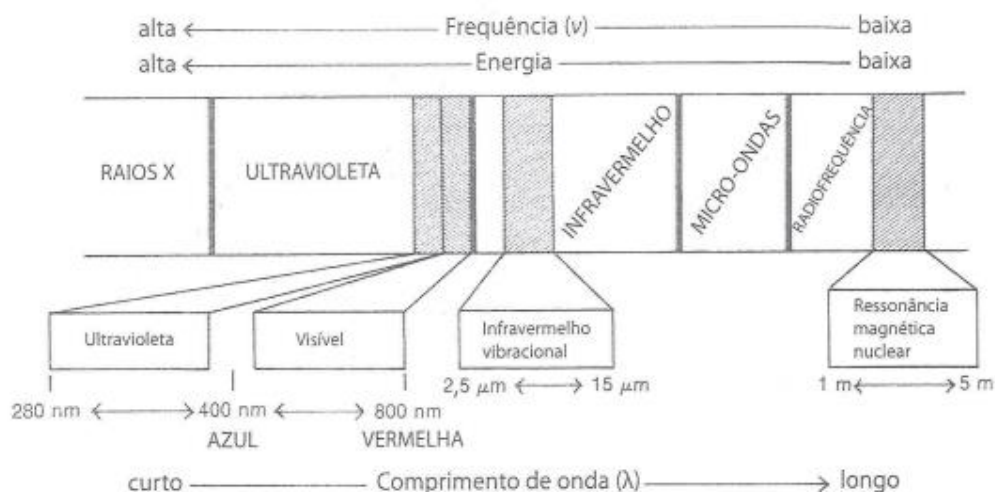
## 5.5. ESPECTROSCOPIA: UMA VISÃO GERAL

O desempenho de um catalisador é avaliado pela sua seletividade ao produto desejado e a taxa de formação desse produto. Essas observações macroscópicas são suportadas por informações microscópicas, como a natureza dos sítios ativos, a estrutura e a reatividade dos intermediários, que permitem estudar o mecanismo da reação. Essa análise microscópica pode ser feita através de métodos espectroscópicos (KARGE, 2008; KNOZINGER, 2008; VÉDRINE, 2015).

No espectro eletromagnético (Fig. 19), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) é inversamente proporcional à frequência ( $\nu$ ) por meio da relação  $\nu = c/\lambda$ , em que  $c$  é a velocidade da luz. A energia é diretamente proporcional à frequência pela relação  $E = h\nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck. A radiação de energia mais alta corresponde à região de raios X, que pode ser suficiente para quebrar as ligações das moléculas, enquanto, no outro extremo do espectro, as radiofrequências apresentam energias baixas, suficiente apenas para

causar transições de *spin*, nucleares ou eletrônicos dentro das moléculas. A energia associada à região ultravioleta e visível provoca transições eletrônicas, enquanto, na região de infravermelho, as moléculas sofrem alterações vibracionais e, na região de micro-ondas, alterações rotacionais (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013).

**Figura 19** - Recorte do espectro eletromagnético



Fonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013

Existem diferentes técnicas de espectroscopia que podem ser utilizadas para estudar as propriedades ácido-base de catalisadores sólidos. Delgass *et al.* (1979) resumiu alguma das técnicas de espectroscopia, junto com suas aplicabilidades e limitações, como reproduzido na Tabela 6.

**Tabela 6** - Comparação de tipos de espectroscopia

Espectroscopia	Energia de Transição (eV)	Faixa válida		Informação sobre		
		Pressão (atm)	Temp. (°C)	Superfície do sólido	Ligação molécula-superfície	Estrutura da molécula adsorvida
Infravermelho	$(50-2,5) \times 10^{-2}$	0 – 1	<200		X	X
Raman	$(50-0,6) \times 10^{-2}$	0 – 1	<1000			X
Visível	0,5-0,65	0 – 1	<300	X	X	X
Mössbauer	$10^4-10^5$	$0-2 \times 10^5$	<1500	X		
ESR	$(14-3,8) \times 10^{-5}$	0 – 10	<300	X	X	X
RMN	$(2,5-8,3) \times 10^{-7}$	0 – 5	<400	X	X	X

Fonte: Adaptado de DELGASS *et al.*, 1979

A primeira coluna indica o tipo de transição quântica envolvida em cada espectroscopia. Na maioria dos casos, o parâmetro medido é a energia associada a transição entre dois níveis de um mesmo tipo, como vibração, rotação (*spin*) dos elétrons, núcleo. Essa variação de energia se encontra na segunda coluna.

Além das citadas, a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) permite investigar a estrutura local próxima de um elemento em particular. A técnica mede o coeficiente de absorção dos raios-X como uma função da radiação incidente. Quando um feixe de fótons de raios-X atravessa um material, a intensidade do raio incidente decresce de uma quantidade que depende das características de absorção do material sendo irradiado. O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais próximos do átomo absorvedor através da absorção de raios-X. A energia em que ocorre a absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e, portanto, é uma característica de cada elemento químico, permitindo sua identificação, além de seu estado de oxidação, número de coordenação e distância interatômica com átomos vizinhos (RIBEIRO *et al.*, 2003; ALSAWALHA, 2004).

Alsawalha (2004), Védrine (2015) e Queiroz (2022) citam a espectroscopia de luminescência (UV-Vis) como uma das técnicas a ser utilizada para caracterização dos catalisadores heterogêneos. A espectroscopia de luminescência baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Essa análise fornece informações sobre os estados de coordenação dos átomos superficiais, porém não permite quantificar os sítios de um determinado estado de coordenação (ALSAWALHA, 2004). A absorção da radiação UV-Vis faz com que determinados elétrons das moléculas sejam promovidos a níveis mais elevados de energia, além de diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção será composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição (ATVARS e MARTELLI, 2002). Alsawalha (2004) relatou que, a partir da análise de espectroscopia UV-Vis, foi possível identificar os estados de coordenação na superfície do MgO. Foram observadas bandas em 230 nm e 274 nm, consideravelmente menos intensas que a banda de 163 nm referente ao par de íons  $Mg^{+}O^{-}$  no meio da estrutura e não na superfície. Essas bandas em 230 nm e 274 nm foram atribuídas aos íons  $O^{2-}$  superficiais de números de coordenação 4 e 3, respectivamente.

Dentre as técnicas de espectroscopia, duas são relatadas para o estudo das propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos: espectroscopia por ressonância

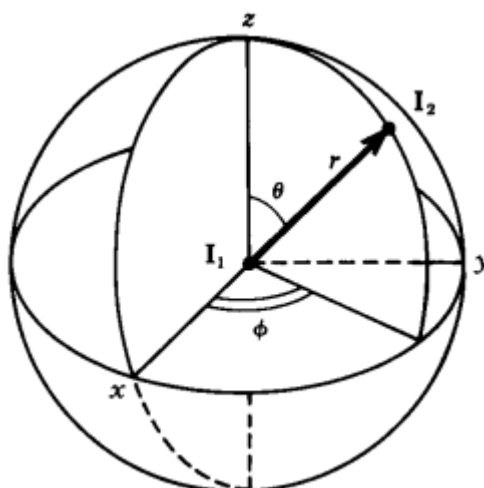
magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho (IR). Esses métodos serão explorados nas seções seguintes.

### 5.5.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido tem sido uma ferramenta útil para a investigação de sítios superficiais de catalisadores sólidos ativos. Geralmente, essa técnica permite a determinação do tipo, força, acessibilidade e concentração dos sítios superficiais e, se aplicada em uma e duas dimensões, também permite avaliar parâmetros estruturais (HUNGER, 2008).

Muitos núcleos atômicos têm uma propriedade chamada *spin*, atribuída a um movimento de rotação. Qualquer núcleo atômico que tenha massa ímpar ou número atômico ímpar, ou ambos, tem um momento angular de *spin* e um momento magnético, como  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_7\text{N}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$  e  ${}^{19}_9\text{F}$ . O estado de *spin* é determinado pelo seu número quântico de *spin* nuclear I. Em um campo magnético aplicado, os estados de *spin* não têm a mesma energia, já que o núcleo é uma partícula carregada e qualquer carga que se desloca gera um campo magnético próprio. O fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre quando dois núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de *spin* em relação ao campo aplicado. A energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos em função da intensidade do campo magnético aplicado (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013).

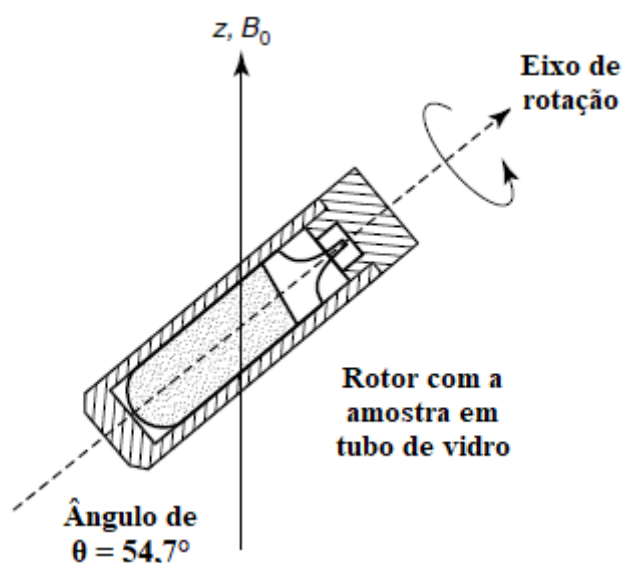
A interação dominante na espectroscopia RMN é o acoplamento dipolar entre núcleos magnéticos. Como um exemplo simples do efeito dipolar, considera-se dois prótons idênticos que interagem com o campo magnético externo e um com o outro (interação dipolar). Esses fenômenos resultam em uma interação *spin* ( $I_1$  e  $I_2$ ) de diferentes níveis de energia que dependem do ângulo  $\theta$  e do raio entre dois momentos magnéticos  $r$  (DELGASS *et al.*, 1979), ilustrado na Fig. 20.

**Figura 20** - Sistema de coordenadas de interação entre dois prótons

Fonte: DELGASS *et al.*, 1979

Em amostras de catalisadores policristalinos,  $\theta$  assume todos os ângulos possíveis, e o espectro observado é a combinação das diversas orientações dos cristaliticos. Ademais, cada próton normalmente está interagindo com vários outros prótons com diferentes valores de  $r$ . Sob essas condições, não é possível medir as mudanças químicas e acoplamentos spin-spin. Em líquidos de baixa viscosidade, as grandes interações dipolares são praticamente nulas e é possível observar interações magnéticas de menor intensidade. Essa análise é conhecida como espectroscopia RMN de média resolução (DELGASS *et al.*, 1979). A técnica mais aplicada para atingir uma resolução média para o espectro de moléculas adsorvidas analisadas por RMN de estado sólido é a rotação da amostra em torno de um ângulo mágico (MAS) (DELGASS *et al.*, 1979; HUNGER, 2008). O princípio de MAS é a rotação rápida da amostra em torno de um eixo com ângulo  $\theta = 54,7^\circ$  em relação ao campo magnético externo  $B_0$  (Fig. 21). Essa rotação minimiza a distribuição de interações dipolares, aproximando-as do seu valor médio. A simplificação do espectro por MAS depende fortemente da mobilidade térmica dos núcleos em estudo. Para a utilização dessa técnica, é necessário que o tempo de mobilidade térmica seja consideravelmente maior que o período de rotação macroscópica da amostra. No caso de interações dipolares fortes entre mais de dois núcleos, pode-se combinar a técnica de MAS com a aplicação de sequência de pulsos múltiplos, denotada como CRAMPS. Ao aplicar ciclos intensos de pulsos múltiplos de radiação eletromagnética, é possível remover o efeito das heterogeneidades do campo magnético, assim como as interações dipolares homonuclear e heteronuclear (DELGASS *et al.*, 1979).

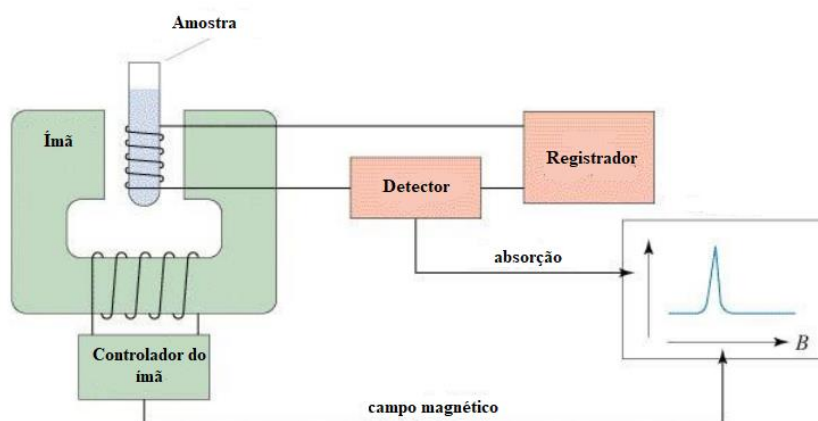
**Figura 21** - Esquema da técnica de MAS



Fonte: Adaptado de HUNGER, 2008

De maneira geral, o espectrômetro de ressonância magnética nuclear é composto por um campo magnético homogêneo em torno da amostra e uma bobina que detecta a absorção de energia pela reorientação dos *spins* nucleares, emitindo um sinal de ressonância, como ilustrado na Fig. 22. A amostra é colocada em um pequeno tubo cilíndrico suspenso no espaço entre as faces dos polos do ímã e é rotacionada em torno de um eixo para homogeneizar o campo magnético macroscópico.

**Figura 22** - Elementos básicos de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear



Fonte: Adaptado de PAVIA *et al.*, 2010

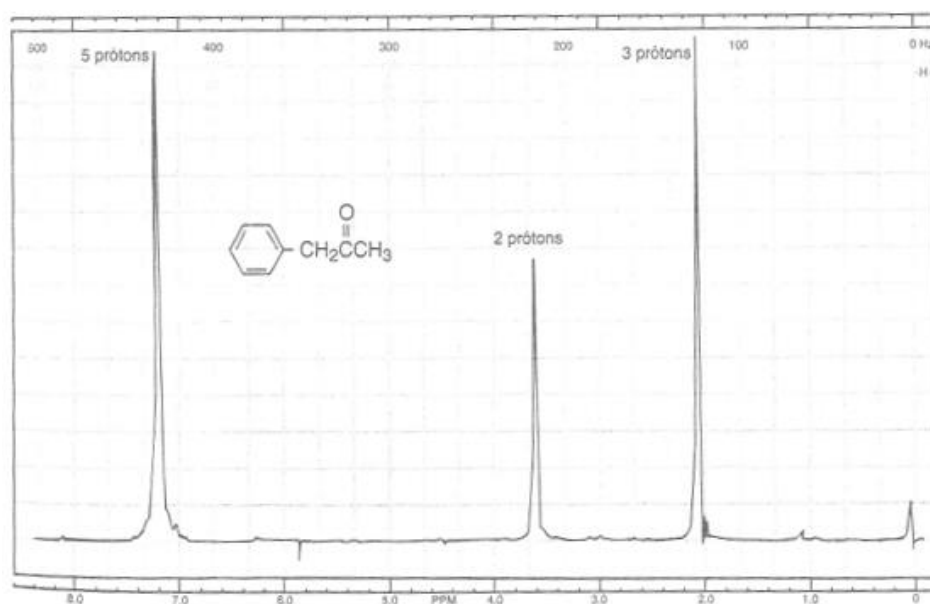
Os espectrômetros de RMN podem ser classificados entre os de onda contínua (CW) e os de pulso. Os espectrômetros RMN de onda contínua variam a intensidade do campo magnético de forma contínua para fazer os prótons entrarem em ressonância. Um exemplo de espectro típico de RMN de hidrogênio é representado na Fig. 23, com a



análise espectrométrica de fenilacetona com uma pequena quantidade de tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Os prótons de uma molécula são rodeados por elétrons e as densidades eletrônicas variam de um próton para outro. Os prótons são blindados pelos elétrons que os rodeiam. Em um campo magnético, os elétrons de valência são forçados a circular, gerando um campo magnético de direção oposta ao campo magnético aplicado. Esse efeito é conhecido como blindagem diamagnética ou anisotropia. Cada próton da molécula é blindado contra o campo magnético aplicado em uma amplitude que depende da densidade eletrônica ao seu redor. Quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior será o campo induzido que se opõe ao campo aplicado. Essas diferenças nas blindagens eletrônicas resultam em frequências de ressonância diferentes, porém as diferenças são muito pequenas. Como é difícil medir frequências com precisão suficiente para identificar essas diferenças, um composto de referência é colocado na solução a ser medida e a frequência de ressonância de cada próton da amostra é medida em relação à frequência de ressonância dos prótons da substância de referência. A substância de referência-padrão, usada universalmente para  $^1\text{H}$  RMN, é o tetrametilsilano (TMS), porque os prótons de seus grupos metila são mais blindados do que os da maioria dos outros compostos conhecidos.

**Figura 23** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fenilacetona



Fonte: Adaptado de UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013

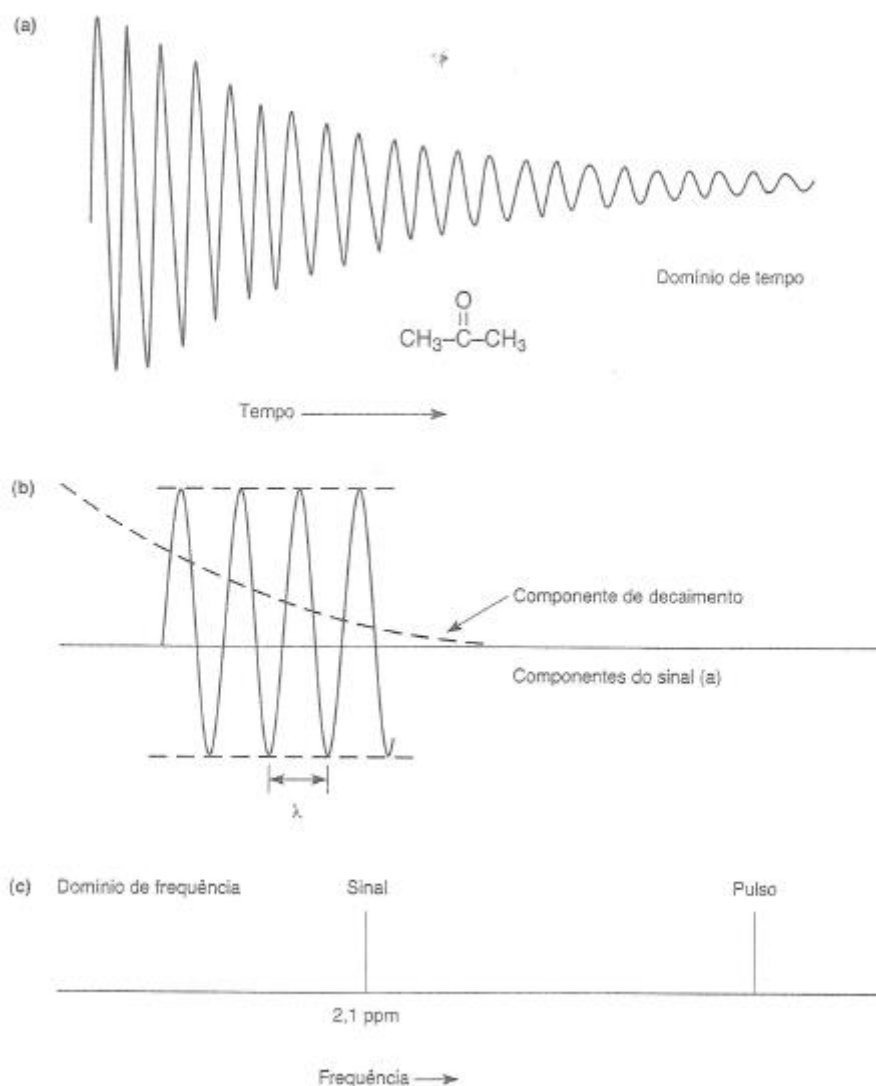
O campo magnético aumenta da esquerda para a direita no espectro. Quando cada tipo quimicamente distinto de próton entra em ressonância, um pico é registrado. O pico

em  $\delta = 0$  ppm, localizado na extrema direita, deve-se ao composto TMS. Uma característica distinta de um espectro do tipo CW é a presença de ruído, ou seja, uma série decrescente de oscilações que ocorrem após o instrumento varrer cada pico. O ruído se deve à falta de tempo para o núcleo excitado retornar ao seu estado de equilíbrio antes do instrumento de registro avançar para uma nova posição, ou seja, os núcleos excitados têm uma velocidade de relaxação menor do que a velocidade de varredura.

O espectrômetro de pulso usa uma descarga de energia alta, mas curta, que excita simultaneamente todos os núcleos magnéticos de uma molécula. Por exemplo, em uma molécula orgânica, todos os núcleos  $^1\text{H}$  são induzidos a passar pela ressonância ao mesmo tempo com um pulso de energia (de 1 a 10  $\mu\text{seg}$ ). De acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg, o conteúdo do pulso é impreciso se a duração do pulso for muito curta, pois o oscilador não ficará ligado tempo suficiente para estabelecer uma frequência fundamental exata. Logo, o pulso apresenta uma faixa de frequências centradas nesse valor fundamental. Essa faixa de frequências é grande o suficiente para excitar de uma só vez todos os isótopos de hidrogênio. Quando o pulso é interrompido, os núcleos excitados começam a perder a energia de excitação e voltam ao seu estado de *spin* original, ou seja, relaxam. Enquanto relaxa, cada núcleo excitado emite radiação eletromagnética. Como a molécula contém muitos núcleos distintos, muitas frequências diferentes de radiação eletromagnética são emitidas simultaneamente e essa emissão é chamada de decaimento da indução livre (DIL) (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013). O avanço mais significativo na sensibilidade do instrumento foi alcançado através do desenvolvimento da espectroscopia RMN de Transformada de Fourier pulsado (DELGASS *et al.*, 1979). A Transformada de Fourier separa os componentes de onda senoidal ou cossenoidal do DIL, simplificando o espectro a picos. A acetona é uma molécula simples, por apresentar um único tipo de hidrogênio, logo sua curva DIL é composta de uma única onda senoidal, como ilustrado na Fig. 24a. O sinal decai com o tempo, conforme os núcleos relaxam.

Se a intensidade do sinal não decaísse com o tempo, o DIL seria uma onda senoidal de intensidade constante, representado na Fig. 24b. Ao aplicar a Transformada de Fourier, o espectro resultante (Fig. 24c) apresenta apenas o pico referente aos átomos de hidrogênio.

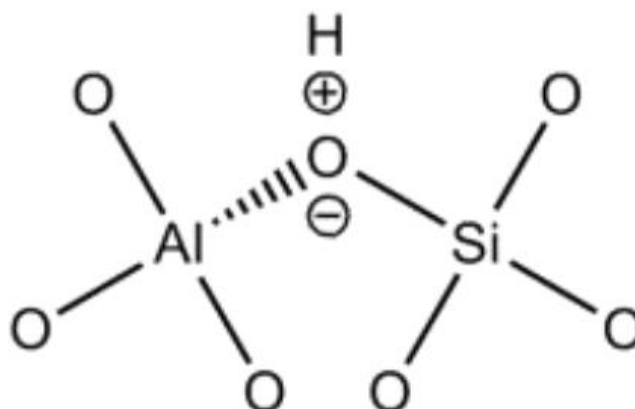
**Figura 24** - (a) Curva DIL dos hidrogênios na acetona no domínio do tempo; (b) aparência do DIL quando se remove o decaimento; (c) frequência da onda senoidal no domínio da frequência



Fonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013

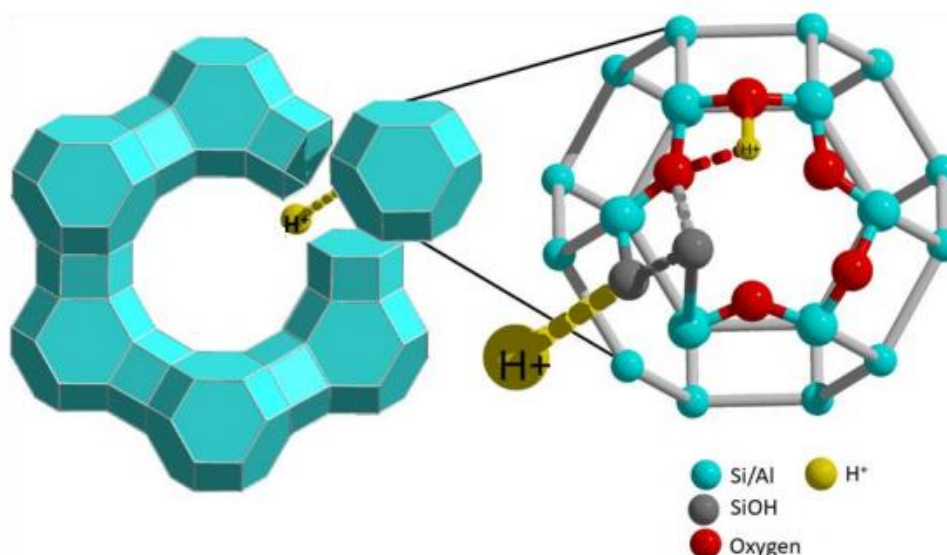
Como todos os núcleos são excitados simultaneamente, o tempo para coletar a mesma quantidade de informação no espectro é significativamente menor quando comparado com a espectroscopia RMN-CW. O tempo economizado pode ser usado para melhorar a relação sinal-ruído coletando um número maior de dados (DELGASS *et al.*, 1979).

A espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$  permite investigar os grupos hidroxilas de sítios ácidos de Brønsted em catalisadores sólidos. Associada à técnica MAS, os sinais desses grupos em materiais catalíticos sólidos calcinados variam com os diferentes isótopos entre 0 a 15 ppm. Hunger (2008) relatou que sítios ativos ácidos de Brønsted em zeólitas são formados pela ligação de grupos OH na estrutura Si-O-Al, como ilustrado na Fig. 25.

**Figura 25** - Sítio ácido de Brønsted em zeólita

Fonte: Adaptado de RODRIGUES, 2014

O espectro de  $^1\text{H}$  MAS RMN de zeólitas apresenta sinais  $\delta_{1\text{H}} = 3,6\text{--}8$  ppm atribuídos aos grupos OH nas zeólitas. Dependendo do cátion adicionado à zeólita Na-Y, o espectro apresenta dois picos,  $\delta_{1\text{H}} = 3,6\text{--}4,0$  e  $4,8\text{--}5,2$  ppm, por conta da ligação de grupos OH localizados em  $\text{SiOHAl}$ , representado na Fig. 26 pelo átomo de  $\text{H}^+$  que aparece na estrutura da esquerda, e nas “gaiolas” de sodalita, cujo próton hidroxila está envolvido em ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas com átomos de oxigênio vizinhos, indicado pelo átomo de  $\text{H}^+$  menor no destaque da sodalita à direita da Fig. 26.

**Figura 26** - Estrutura de uma zeólita com destaque na unidade de sodalita

Fonte: Adaptado de LAKISS *et al.*, 2021

O método mais utilizado para investigar a acessibilidade e força dos sítios ácidos de Brønsted é a aplicação de moléculas-sonda de diferentes tamanhos e força básica e

alguns exemplos se encontram na Tabela 7 (HUNGER, 2008). A habilidade de protonar moléculas-sonda que são bases fortes ou formar ligações de hidrogênio com essas moléculas é uma forma de distinguir entre sítios ácidos e não ácidos. Uma comparação quantitativa da força ácida de Brønsted é possível usando bases fracas como molécula-sonda.

As mudanças no sinal de RMN provocadas pela interação com grupos OH superficiais ( $^1\text{H}$  MAS RMN) ou com grupos funcionais da molécula-sonda ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ou  $^{31}\text{P}$  MAS RMN) dependem da força ou acessibilidade dos sítios ácidos de Brønsted (HUNGER, 2008). A maioria das moléculas-sondas apresentadas na Tabela 7 pode ser aplicada para estudar a localização dos sítios ácidos nos poros de catalisadores sólidos, porém essa caracterização é restrita pela capacidade máxima de adsorção e pelo diâmetro do poro do catalisador.

**Tabela 7** - Moléculas-sonda aplicadas à caracterização de sítios ácidos de Brønsted

Molécula-sonda	Ressonância/efeito
<b>Amônia</b>	$^1\text{H}$ : íons amônio a $\delta_{1\text{H}} = 6,5\text{--}7,0$ ppm
<b>Piridina-d<sub>5</sub></b>	$^1\text{H}$ : piridina ligada a hidrogênio a $\delta_{1\text{H}} \approx 10$ ppm (SiOH) e íons piridínio a $\delta_{1\text{H}} = 12\text{--}20$ ppm (SiOHAl)
<b>Acetonitrila-d<sub>3</sub></b>	$^1\text{H}$ : deslocamento induzido por adsorbato de $\delta_{1\text{H}} = 4,3$ (H-Y) para 7,1 ppm (H-ZSM-5)
<b>Tricloroacetona</b>	$^1\text{H}$ : deslocamento induzido por adsorbato de $\delta_{1\text{H}} = 3,0$ (H-Y) para 4,9 ppm (H-ZSM-5)
<b>Percloroetano</b>	$^1\text{H}$ : deslocamento induzido por adsorbato de $\delta_{1\text{H}} = 0,75$ (SiOH) para 1,9 ppm (SiOHAl)
<b>Perflurotributilamina</b>	$^1\text{H}$ : deslocamento induzido por adsorbato de grupos OH acessíveis de $\delta_{1\text{H}} = 0,23$ (SiOH) para 0,47 ppm (AlOH)
<b>Alcanos e aromáticos deuterados</b>	$^1\text{H}$ : energia de ativação da troca H–D
<b>[2-<math>^{13}\text{C}</math>]Acetona</b>	$^{13}\text{C}$ : ligação de hidrogênio com acetona de $\delta_{13\text{C}} = 216,8$ (H-SAPO-5) para 225,4 ppm (H-ZSM-22)
<b>[<math>^{15}\text{N}</math>]Piridina</b>	$^{15}\text{N}$ : ligação de hidrogênio com piridina de $\delta_{15\text{N}} = 295$ ppm e íons piridínio a 198 ppm
<b>Trimetilfosfina (TMP)</b>	$^{31}\text{P}$ : $\delta_{31\text{P}} = -2$ a $-3$ ppm para TMP protonado por sítios ácidos fortes
<b>Óxido de trimetilfosfina (TMPO)</b>	$^{31}\text{P}$ : ligação de hidrogênio com TMPO a $\delta_{31\text{P}} = 53$ (H-Y) a 63 ppm (USY)
<b>Trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>)</b>	$^{31}\text{P}$ : $\delta_{31\text{P}} = 11,1$ a 14,8 ppm em sítios ácidos acessíveis

Fonte: Adaptado de HUNGER, 2008

Associado à aplicação de moléculas-sonda, a espectroscopia RMN também pode ser utilizada para investigar sítios ácidos de Lewis. Na presença desses sítios, diversos complexos são formados pela coordenação de moléculas-sonda nos sítios e ficam disponíveis para avaliação com a técnica RMN dos grupos funcionais da molécula-sonda ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ou  $^{31}\text{P}$  RMN). Entretanto, até o momento, nenhuma correlação entre a variação do sinal RMN da molécula-sonda no sítio ácido de Lewis e a força desses sítios foi identificada (HUNGER, 2008).

A espectroscopia RMN de  $^{17}\text{O}$  é um método adequado para estudar os sítios básicos de catalisadores de zeólita, por exemplo, através da investigação dos átomos de oxigênio. Hunger (2008) afirma que a técnica mais aplicada de RMN para investigação de sítios básicos em catalisadores sólidos é a aplicação de moléculas-sonda. A principal desvantagem associada a essa técnica é que a maioria das moléculas-sonda não são completamente não reativas na presença de sítios básicos fortes e formam diferentes estruturas de adsorção, complicando a avaliação do espectro.

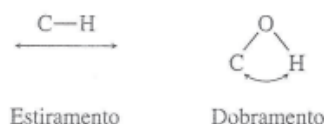
### 5.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Enquanto métodos como titulação e medidas calorimétricas são utilizadas para caracterização de propriedades ácido-base de sólidos, a discriminação entre tipos de sítios é muitas vezes difícil ou até mesmo impossível. A espectroscopia na região do infravermelho tem potencial para investigar interações intermoleculares. Essa técnica permite determinar sítios superficiais de qualquer tipo quando as intensidades dos modos vibracionais característicos podem ser medidas e permite estimar a energia de interação entre os sítios ativos ácidos ou básicos e a molécula-sonda (KARGE, 2008; KNOZINGER, 2008). Na análise espectroscópica de infravermelho investiga-se o número de onda, que é, por definição, o inverso do comprimento de onda e é expresso em  $\text{cm}^{-1}$ . A principal região de infravermelho utilizada é entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  do espectro eletromagnético, onde a ressonância com frequências de vibração molecular ocorre. Delgass *et al.* (1979) atribuem o primeiro uso da técnica a Coblenz logo após a virada do século XIX. Coblenz investigou a desidratação e reidratação de minerais. Através do espectro infravermelho, o autor classificou os materiais entre aqueles que apresentavam um espectro similar a água líquida (água de cristalização), como a zeólita, e aqueles que não apresentavam as bandas de absorção de água. No final dos anos 1960, o uso da espectroscopia de infravermelho na investigação de adsorção era comum na maioria dos laboratórios dedicados à pesquisa catalítica.

Análogo ao processo de absorção de outros tipos de energia, quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de energia maior. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia na faixa de 8 a 40 kJ/mol, correspondente à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento de ligações na maioria das moléculas covalentes. As moléculas absorvem radiação no infravermelho com frequências que correspondem às frequências vibracionais naturais das moléculas em questão, logo a energia absorvida aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013). Entretanto, apenas as ligações que têm momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Para que a energia seja absorvida, é necessário um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida. Dessa forma, ligações simétricas, como as do  $H_2$  ou  $Cl_2$ , não absorvem radiação no infravermelho. Como cada ligação tem sua frequência natural de vibração e como dois tipos idênticos de ligação em compostos diferentes estão em ambientes levemente diferentes, os espectros na região de infravermelho referentes a duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos, logo, se coincidirem banda a banda de absorção, na maioria das vezes as duas substâncias são idênticas. Ademais, o espectro de infravermelho fornece informações estruturais de uma molécula, já que as absorções de cada tipo de ligação são, em geral, encontradas apenas em certas regiões do infravermelho vibracional (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013).

Os mais simples modos de movimento vibracional em uma molécula, ativos no infravermelho, são o estiramento (*stretching*,  $\nu$ ) e o dobramento (*bending*,  $\delta$ ), como ilustrado na Fig. 27.

**Figura 27** - Modos de movimento vibracional



Fonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013

A espectroscopia IR com diversas moléculas-sonda, em particular, amônia, piridina, óxido de carbono, acetonitrila e benzonitrila, é muito utilizada para identificar sítios de adsorção. A Tabela 8 apresenta as características espectrais das moléculas-sonda mais usadas para identificar sítios ácidos.

**Tabela 8** - Moléculas-sonda mais usadas para identificação de sítios ácidos

Molécula-sonda	Sítio ácido de Brønsted no espectro IR, $\text{cm}^{-1}$	Sítio ácido de Lewis no espectro IR, $\text{cm}^{-1}$
<b>Amônia</b>	1400 – 1500	1150 – 1300
<b>Piridina</b>	1540 – 1550	1450 – 1460 1600 – 1630
<b>Benzonitrila</b>	Ligação-H	2245 – 2300
<b>Acetonitrila e acetonitrila deuterado</b>	Ligação-H	2270 – 2350
<b>Óxido de carbono</b>	Ligação-H	2155 – 2250
<b>Dihidrogênio</b>	Ligação-H	3900 – 4150

Fonte: Adaptado de GLAZNEVA *et al.*, 2008

Técnicas que envolvem a utilização de moléculas-sonda devem cumprir alguns requisitos: 1) as interações entre moléculas-sonda e sítios ácidos de Brønsted, de Lewis e sítios básicos devem ser identificadas e diferenciadas; 2) a força dos sítios deve ser determinada numericamente em uma determinada escala; 3) a concentração de cada tipo de sítio deve ser determinada de forma independente. A espectroscopia IR atende, facilmente, à maioria desses requisitos (PAUKSHTIS e YURCHENKO, 1983).

Diversos autores determinaram critérios para a seleção de uma molécula-sonda adequada. Knozinger (2008) resumiu as particularidades que a molécula-sonda deve atender, entretanto, ocasionalmente uma molécula em particular pode não atender a todos os critérios simultaneamente.

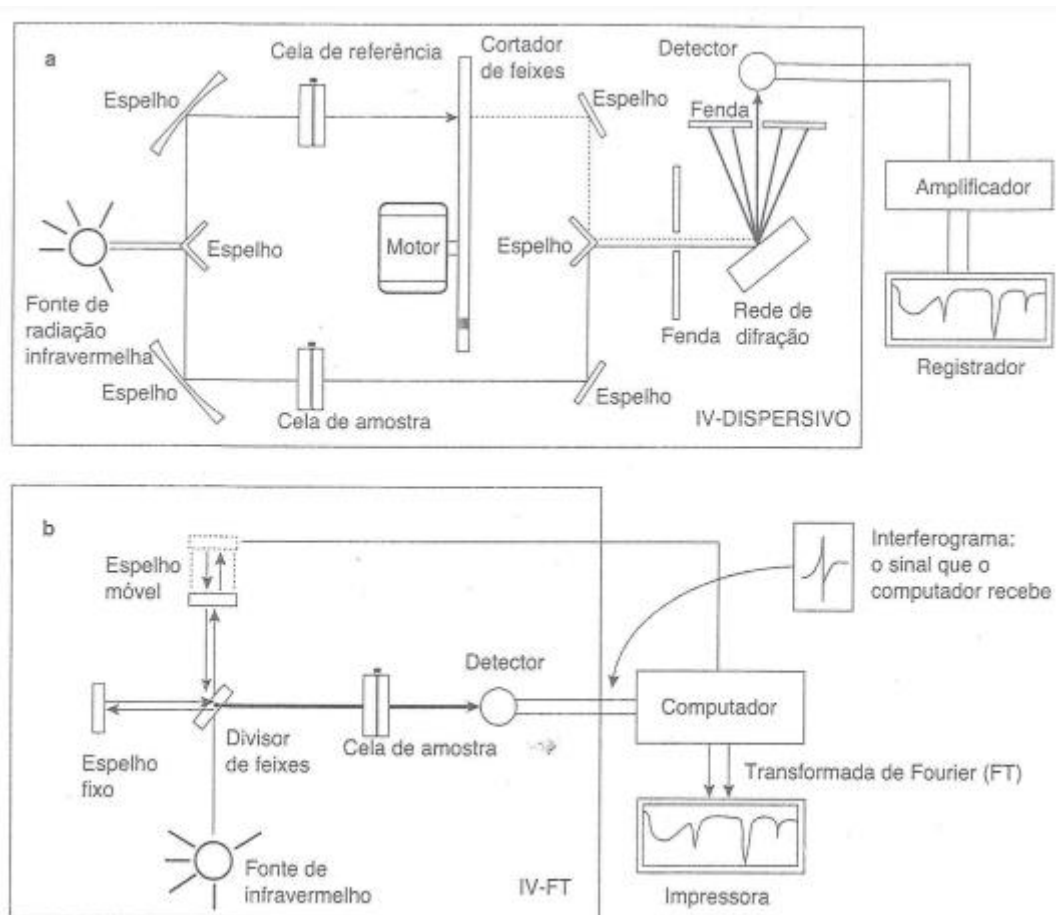
- i. A resposta induzida pela interação ácido-base entre a molécula-sonda e o sítio deve permitir uma análise inequívoca dessa interação intermolecular;
- ii. A molécula-sonda deve preferencialmente interagir seletivamente com sítios ácidos ou básicos;
- iii. Quantidades, como as variações de frequência, devem ser mensuráveis com certa acurácia;
- iv. Alta sensibilidade de detecção deve ser atingida até mesmo para materiais com pequenas áreas superficiais específicas;
- v. Coeficientes de extinção dos modos vibracionais da molécula-sonda adsorvida devem estar disponíveis experimentalmente. O coeficiente de extinção é a capacidade da substância de absorver luz em um determinado comprimento de onda, assim é possível calcular a densidade de sítios ativos na amostra a partir da relação com a absorbância;



- vi. A molécula-sonda deve ter a força ácida ou básica, que pode ser classificada pela sua dureza e moleza, apropriada para induzir uma interação ácido-base ótima;
- vii. A molécula-sonda deve ter alta especificidade para discriminar entre sítios de forças distintas; recomenda-se o uso de uma série de moléculas-sonda de durezas variadas para caracterização completa dos sítios superficiais do material catalítico;
- viii. O tamanho da molécula-sonda deve ser o menor possível porque 1) o sítio superficial pode estar localizado dentro de poros estreitos ou em cavidades cujo acesso se dá por canais ou espaços de diâmetros pequenos, 2) um sítio ácido de Lewis pode ser uma vacância de oxigênio e estar protegido por íons óxidos vizinhos, 3) uma molécula-sonda grande pode bloquear um sítio vizinho ao ser adsorvida. Recomenda-se o uso de moléculas-sonda de tamanhos variados para testar a acessibilidade dos sítios superficiais;
- ix. A reatividade da molécula-sonda nas condições de temperatura e pressão da técnica deve ser baixa para evitar transformações químicas além da simples interação ácido-base.

O equipamento que obtém o espectro de absorção no infravermelho é o espectrômetro de infravermelho ou espectrofotômetro. Dois tipos são os mais utilizados em laboratórios: instrumentos dispersivos e de Transformada de Fourier (FT). Ambos oferecem espectro em uma faixa de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , porém os espectrômetros FTIR produzem o espectro mais rapidamente. O espectrômetro de infravermelho dispersivo, esquematizado na Fig. 28a, produz um feixe de radiação no infravermelho a partir de um resistor aquecido. O feixe, então, é dividido, com o auxílio de espelhos, em dois feixes paralelos de igual intensidade de radiação, sendo um direcionado à amostra e o outro à uma referência. Quando a amostra tem que ser dissolvida, como é o caso de catalisadores sólidos, usa-se o solvente puro como referência, assim o espectro final já desconta o espectro do solvente, revelando somente o espectro da amostra de interesse. Em seguida, os feixes chegam ao monocromador. Esse consiste em um setor que gira rapidamente pelo qual passam os dois feixes alternadamente em direção a uma rede de difração, que gira lentamente e varia a frequência ou o comprimento de onda da radiação que chega ao detector do termopar. O detector determina quais frequências foram absorvidas pela amostra através da comparação entre as intensidades dos feixes de referência e da amostra. Depois do sinal do detector ser amplificado, o registrador registra o espectro resultante (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013).

**Figura 28** - Esquemas de espectrômetros (a) dispersivos e (b) de Transformada de Fourier (FT)



Fonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013

O espectro resultante pode ser apresentado como número de onda pela luz transmitida, ou seja, por uma razão entre as intensidades dos dois feixes, chamada de transmitância percentual. Frequentemente, a amostra é dissolvida para a análise e o solvente puro é usado como referência, assim o instrumento automaticamente descontaria o espectro do solvente do espectro da amostra. Quando se analisa um líquido puro, o composto é colocado no feixe da amostragem e nada é posto no feixe de referência. O espectrômetro de infravermelho dispersivo também elimina o efeito dos gases atmosféricos ativos no infravermelho, como o dióxido de carbono e o vapor d'água, já que estão presentes nos dois feixes (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2013).

Equipamentos mais modernos, como o espectrômetro FTIR (Fig. 28b), operam sob um princípio diferente. O caminho óptico produz um padrão chamado interferograma, que contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho em forma de ondas. Um interferograma é um gráfico de intensidade por tempo e, a partir da Transformada de

Fourier, pode-se separar as frequências das absorções individuais do interferograma para obter um gráfico de intensidade por frequência. Esse tipo de instrumento é conhecido como espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier. Teoricamente, um espectrômetro FTIR consegue adquirir um espectro de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  4000 vezes mais rápido que um instrumento de infravermelho dispersivo (DELGASS *et al.*, 1979). Normalmente, medidas na região do infravermelho são conduzidas com espectrômetros FTIR com refletância difusa (DRIFTS). O espectro é adquirido com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uma pequena quantidade de catalisador (20 a 30 mg) é colocada no reator DRIFTS e tratado *in situ* para remoção de água adsorvida sob uma vazão de He seco (por exemplo, 20  $\text{mL min}^{-1}$ ). A amostra é, então, resfriada sob fluxo de He e o espectro é medido em temperatura ambiente para obter informações sobre os grupos hidroxilas. Em seguida, a amostra é submetida a uma vazão contendo as moléculas-sonda até a saturação da superfície catalítica. Para a piridina, o procedimento é realizado a 150 °C. Após a saturação, as moléculas-sonda que não foram adsorvidas são removidas com uma purga de He a aproximadamente 473 K (VÉDRINE, 2015).

O caráter ácido-base de um catalisador é explorado em três frentes: o tipo de ácido-base (Brønsted ou Lewis), a densidade de sítios ácido-base e a força dos sítios. A densidade e a força de sítios são usualmente determinadas por caracterizações termoquímicas, como DTP e microcalorimetria. A natureza do sítio ácido-base é usualmente determinada por FTIR através da adsorção de uma molécula-sonda ácida ou básica (VÉDRINE, 2015).

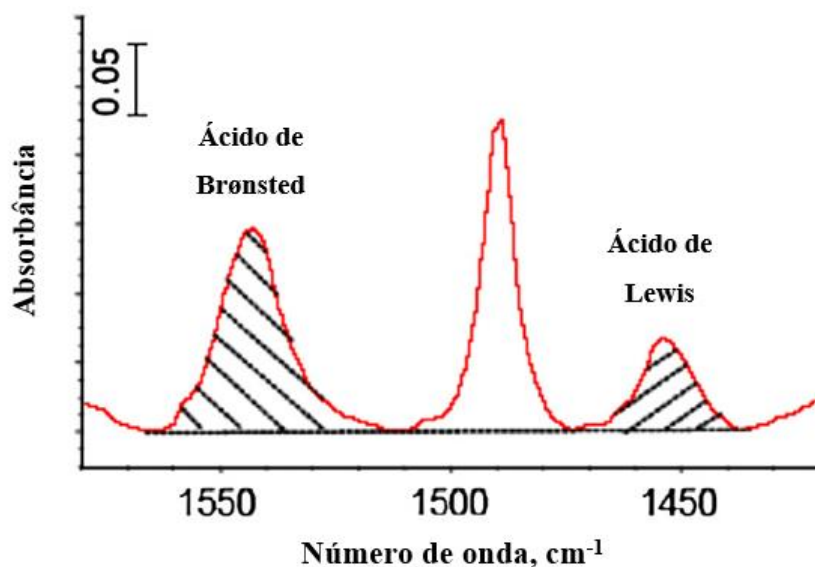
A densidade de sítios ácido-base também pode ser explorada por análises de infravermelho, aplicando-se a lei de Bouguer-Lambert-Beer (Equação 15) e aplicada a algumas bandas do espectro das moléculas-sonda adsorvidas (GLAZNEVA *et al.*, 2008).

$$A = 10^{-3} A_0 C_s \rho \quad (15)$$

onde A é absorção integrada da banda observada,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $A_0$  é o coeficiente da absorção integrada da banda,  $\text{cm}/\mu\text{mol}$ ;  $C_s$  é a concentração da molécula-sonda adsorvida,  $\mu\text{mol/g}$ ; e  $\rho$  é a quantidade de catalisador por 1  $\text{cm}^2$  da seção transversal do fluxo luminoso, mg. O coeficiente da absorção integrada da banda  $A_0$  para o número de moléculas-sonda determinado por métodos volumétricos ou gravimétricos pode ser encontrado na literatura. Existem duas estratégias para determinar a concentração de sítios ácidos de Brønsted nos catalisadores: medir a concentração de grupos OH diretamente pela intensidade da vibração ou medir pelo espectro. A concentração de sítios ácidos de Lewis pode ser determinada apenas pela intensidade de absorção da molécula-sonda no espectro.

Um exemplo de aplicação de espectroscopia IR é a caracterização dos sítios ácidos de um catalisador utilizando a piridina como molécula-sonda. O espectro resultante está apresentado na Fig. 29.

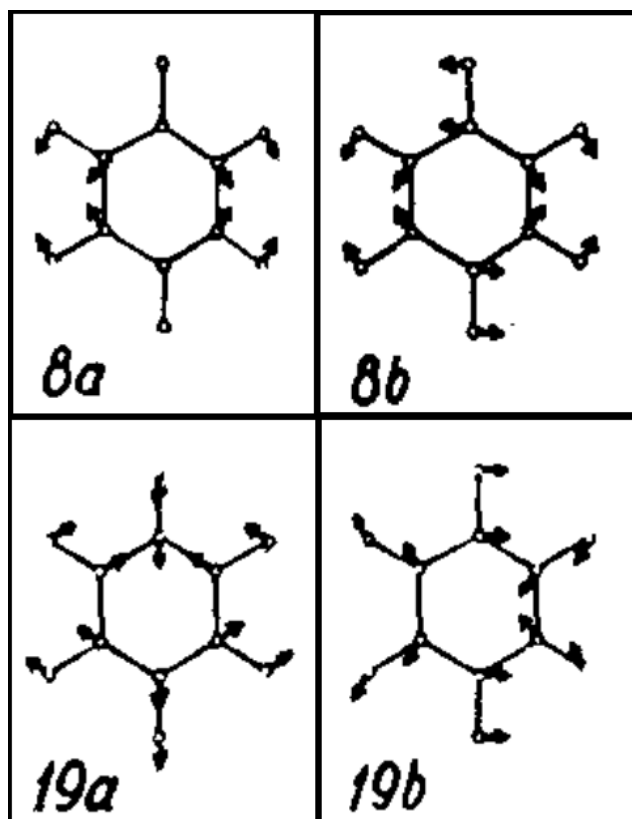
**Figura 29** - Espectro IR típico de piridina adsorvida em catalisador ácido (H-FAU)



Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Ácidos de Brønsted e ácidos de Lewis são identificados por bandas centradas em torno de  $1540\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (VÉDRINE, 2015). Os modos de vibração do anel da piridina mais sensíveis para a determinação do tipo e força da interação com sítios ativos são 8a-8b (Fig. 30), correspondente à banda em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , e 19a-19b (Fig. 30), referente à banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$ . A classificação dos tipos de vibração de anéis baseia-se no estudo de Wilson (1934) de modelos de vibração de uma molécula de benzeno, ilustradas na Fig. 30. A piridina é uma molécula com características semelhantes ao benzeno pela presença de um anel, assim os modos de vibração da piridina são classificados a partir da definição de Wilson (1934). Cada vibração apresenta um tipo *a* e *b*. A vibração do tipo *a* é completamente simétrica, já a vibração do tipo *b* é assimétrica. As vibrações 8b e 19b são assimétricas em torno do eixo duplo de rotação da molécula de piridina (KLINE e TURKEVICH, 1944). As vibrações do tipo 8a-8b são atribuídas à ligação da piridina com sítios ácidos de Brønsted, enquanto as vibrações do tipo 19a-19b caracterizam a ligação da piridina com sítios ácidos de Lewis (DAVYDOV, 2003).

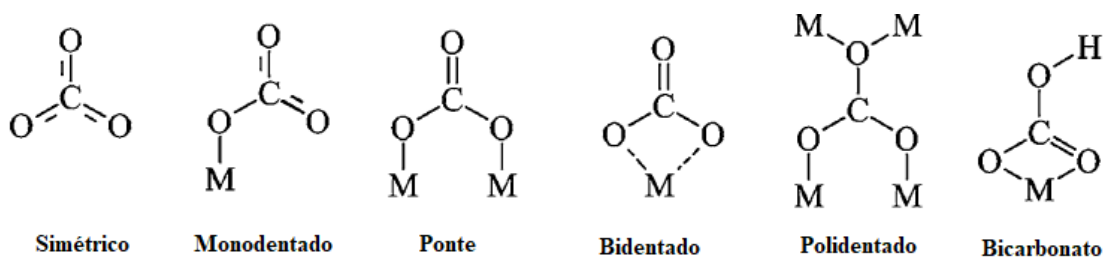
**Figura 30** - Tipos de vibração do benzeno



Fonte: Adaptado de KLINE e TURKEVICH, 1944

O estudo do caráter básico de materiais catalíticos sólidos pode ser realizado através da espectroscopia IR usando o  $\text{CO}_2$  como molécula-sonda. A Fig. 31 indica as espécies de carbonato que foram identificadas em óxidos metálicos através da espectroscopia IR.

**Figura 31** - Espécies de carbonato em óxidos metálicos identificados por espectro IR



Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Três espécies de  $\text{CO}_2$  adsorvido correspondem a três distintos sítios básicos superficiais, que foram detectados em amostras de  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . São eles: carbonato monodentado (força de sítio alta), carbonato bidentado (força de sítio média) e bicarbonato (força de sítio baixa). A formação de carbonato monodentado e bidentado requer a presença de átomos de oxigênio na superfície do sólido. Carbonato monodentado

apresenta estiramento simétrico de O-C-O a  $1360 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  e assimétrico a  $1510 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ . Já o carbonato bidentado apresenta estiramento simétrico de O-C-O a  $1320 - 1340 \text{ cm}^{-1}$  e assimétrico a  $1610 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ . A formação da espécie bicarbonato envolve grupos hidroxilas superficiais apresentando modos de dobramento de C-OH a  $1220 \text{ cm}^{-1}$ , assim como modos de estiramento simétrico de O-C-O a  $1480 \text{ cm}^{-1}$  e assimétrico a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (VÉDRINE, 2015). As características básicas podem, portanto, ser associadas aos átomos metálicos disponíveis e não apenas aos átomos de oxigênio superficiais, mesmo que a força das ligações mude, assim como o número de ondas. Alsawalha (2004) também destaca que a troca de oxigênio entre  $\text{CO}_2$  e os sítios básicos superficiais de MgO sugere que os sítios não são fixos na superfície, mas podem se mover quando o  $\text{CO}_2$  é adsorvido e dessorvido. Portanto, a posição do sítio básico (átomo de oxigênio superficial) muda conforme o  $\text{CO}_2$  migra sobre o sítio básico. Ademais, não apenas sítios básicos de  $\text{O}^{2-}$ , mas também os sítios adjacentes de  $\text{Mg}^{2+}$  participam da adsorção do  $\text{CO}_2$ . Logo, é razoável considerar que o cátion metálico adjacente ao sítio básico participa da reação catalisada pela base.

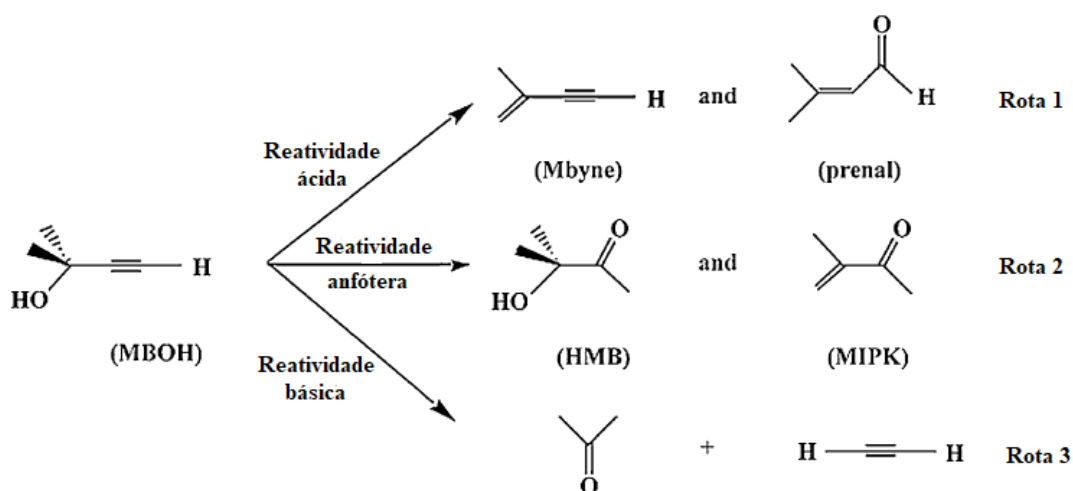
Smith (2011) destacou algumas vantagens e desvantagens da espectroscopia na região do infravermelho. A técnica é abrangente, já que a maioria das moléculas apresenta absorção na região do infravermelho. Além disso, o espectro fornece informações sobre as estruturas das moléculas, as concentrações na amostra e o tipo de ligação presente. É uma técnica relativamente fácil, rápida e barata em comparação a outras técnicas espectroscópicas. Em relação ao espectrômetro de ressonância magnética nuclear, o espectrômetro na região do infravermelho é consideravelmente mais barato. Nos Estados Unidos em 2010, o equipamento custava em torno de US\$ 15 mil, enquanto um espectrômetro de ressonância magnética nuclear podia chegar a US\$ 100 mil (SMITH, 2011). A sensibilidade desta técnica também é uma vantagem, permitindo a análise de pequenas quantidades de amostra com qualidade de resposta. Como desvantagens desta técnica, o autor cita a impossibilidade de analisar moléculas que não absorvem radiação infravermelha, como átomos (ex.: gases nobres), íons monoatômicos e moléculas diatômicas homonucleares (ex.:  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ). Deve-se destacar também possíveis dificuldades em análises de misturas, porque, quanto mais complexa a amostra, mais complexo o espectro, o que dificulta a atribuição das bandas evidenciadas aos grupos vibracionais de diferentes moléculas. A última desvantagem é a água. Água líquida e vapor d'água são um problema para a espectroscopia na região do infravermelho, porque provocam bandas intensas e largas que interferem na análise da amostra.

## 5.6. REAÇÕES CATALÍTICAS TESTE

Na literatura, diversos catalisadores heterogêneos têm suas propriedades ácido-base exploradas pelas técnicas discutidas anteriormente com o objetivo de se estabelecer uma relação com as suas propriedades catalíticas. Entretanto, a maioria das correlações não são completamente satisfatórias, porque as condições experimentais das técnicas de caracterização são estáticas e diferentes das condições catalíticas reais, que são dinâmicas, e a atividade catalítica depende da estabilidade do intermediário da reação (VÉDRINE, 2015), condição que não é explorada pelos métodos de estudo das propriedades ácido-base apresentadas anteriormente. Dessa forma, reações catalíticas teste podem ser uma ferramenta valiosa para caracterização do caráter ácido-base dos catalisadores heterogêneos. Algumas reações levam à formação de diferentes produtos em meio ácido ou básico, assim, pela análise dos produtos formados, a reação catalítica teste fornece informações do caráter ácido-base do catalisador heterogêneo.

Diversas reações-modelo foram propostas para a caracterização ácido-base de materiais catalíticos sólidos. Uma possibilidade é a conversão de isopropanol a propeno em sítios ácidos e acetona em sítios básicos. Védrine (2015) cita a reação de 2-metilbut-3-in-2-ol (MBOH), que segue 3 diferentes caminhos, dependendo das propriedades ácido-base do catalisador, como esquematizado na Fig. 32, onde 3-metil-3-buten-1-ino (Mbyne) e 3-metil-2-butenal (prenal) são formados em sítios ácidos, 3-hidroxi-3-metil-2-butanona (HMB) e 3-metil-3-buten-2-ona (MIPK) são formados pela rota anfótera e acetona e acetileno são produtos da reação em sítios básicos.

**Figura 32** - Esquema da reação de MBOH em catalisadores ácido-base



Fonte: Adaptado de VÉDRINE, 2015

Aramendía *et al.* (1999) estudaram a conversão de 1-feniletanol, 2-propanol e MBOH em catalisadores ácido-base, relacionando os resultados obtidos com a caracterização por dessorção a temperatura programada-espectroscopia de massa (DTP-MS) de piridina (PY), 2,6-dimetilpiridina (DMPY) e dióxido de carbono como moléculas-sonda. DMPY é adsorvido apenas em sítios ácidos de Brønsted, enquanto PY interage com os sítios de Brønsted e de Lewis. A utilização das duas moléculas-sondas fornece informações sobre os tipos de sítios presentes nos catalisadores estudados. DTP-MS analisa em tempo real a mudança de concentração no gás efluente através de um espectrômetro de massa. Logo, os resultados de DTP-MS com as três moléculas permitiram que os autores identificassem a quantidade de sítios ácidos e básicos, assim como sua força relativa de acordo com a temperatura de dessorção da molécula-sonda. Combinando os resultados de DTP-MS com as reações catalíticas teste, Aramendía *et al.* (1999) identificaram a relação entre a força dos sítios e o desempenho catalítico. A análise de DTP-MS permitiu que os autores classificassem os catalisadores em básicos, anfóteros e ácidos, de acordo com a razão entre acidez/basicidade. Pela reação com 1-feniletanol, a desidrogenação se mostrou dependente da densidade de sítios básicos, enquanto a desidratação aparenta depender da densidade dos sítios ácidos e básicos. Para a reação de 2-propanol, a desidratação apresentou maior correlação com a acidez total e de Brønsted. A reação com MBOH permitiu auxiliar na classificação dos catalisadores em ácidos, básicos e anfóteros. Os autores concluíram que as três reações apresentaram resultados coerentes quanto à acidez e basicidade dos materiais estudados. As reações com 1-feniletanol e 2-propanol são mais simples, por levarem à formação de menos produtos. A reação com MBOH, apesar de mais complexa, leva a formação de produtos específicos dependendo da presença de sítios ácidos, básicos ou pares ácido-base nos catalisadores, enquanto a reação com 1-feniletanol e 2-propanol podem passar por desidratação ou desidrogenação sem ser relacionado à presença de somente sítios ácidos ou básicos.

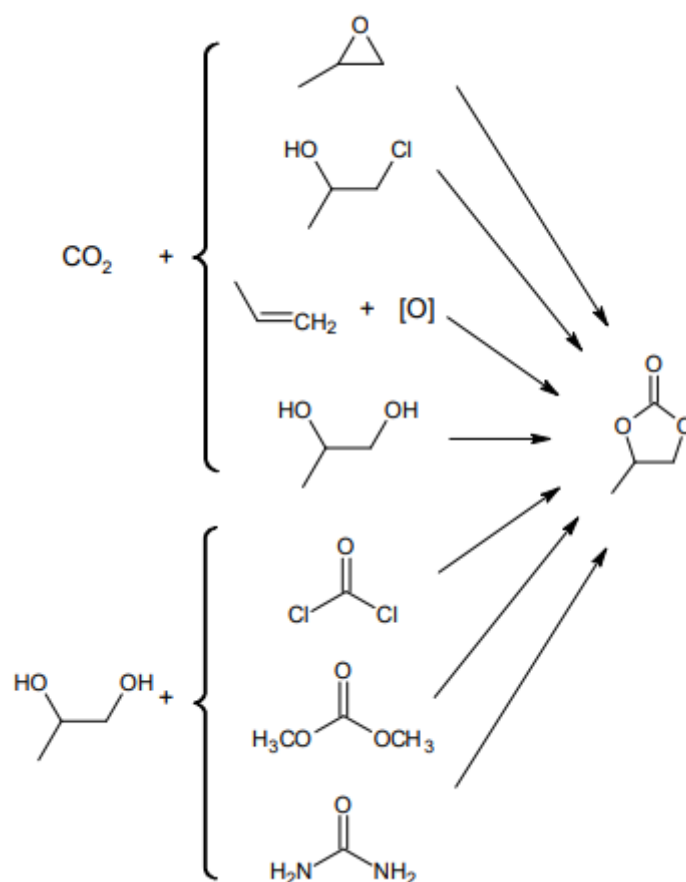


## 6. ESTUDOS DE CASO

O carbonato de propileno (PC) é um éster carbonato cíclico derivado do propilenoglicol, usado como solvente polar orgânico por ser inerte, incolor e inodoro. Esse líquido possui diversas aplicações. Por exemplo, ele é usado como eletrólito em baterias de lítio e como insumo para a fabricação de cosméticos, de outros carbonatos orgânicos, como o dimetilcarbonato, e de poliuretano, que, por sua vez, é amplamente aplicado na indústria química. Além disso, ele também pode ser usado na extração de metais de soluções ácidas e como um endurecedor na produção de silicatos. Ademais, o PC está presente em agentes anticongelantes e pode estar presente em fluido de freio pela sua baixa higroscopicidade e baixa viscosidade a baixas temperaturas.

A Fig. 33 esquematiza alguns métodos de síntese de carbonato de propileno a partir de dióxido de carbono ou propilenoglicol.

**Figura 33** - Rotas de síntese de carbonato de propileno

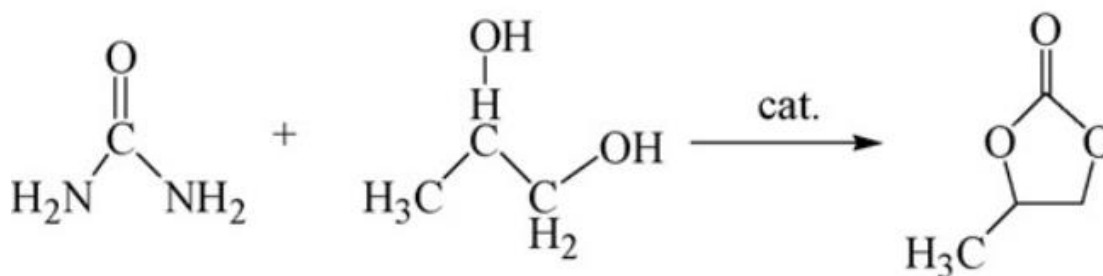


Fonte: KOTYRBA, CHROBOK e SIEWNIAK, 2022

Em escala industrial, o carbonato de propileno é obtido principalmente pela reação de carboxilação entre  $\text{CO}_2$  e óxido de propileno. O dióxido de carbono é um gás de efeito

estufa abundante e uma fonte de carbono renovável. Desta maneira, é muito interessante aplicá-lo como insumo carbonáceo na síntese de carbonato de propileno. Por outro lado, o óxido de propileno é um composto altamente reativo e instável, o que significa que o método de carboxilação requer uma unidade de síntese de óxido de propileno dentro da planta de carbonato de propileno (KOTYRBA, CHROBOK e SIEWNIAK, 2022). Uma alternativa é a reação de alcoólise da ureia com propilenoglicol (PG), representada na Fig. 34, que apresenta vantagens econômicas, matérias-primas abundantes e condições reacionais amenas e seguras (DING *et al.*, 2019).

**Figura 34** - Reação de alcoólise da ureia com propilenoglicol formando carbonato de propileno



Fonte: GAO, WANG e XIA, 2008

O propilenoglicol é um subproduto do processo de transesterificação para síntese de dimetilcarbonato, logo, o seu uso como matéria-prima para a produção de carbonato de propileno resulta no aproveitamento do propilenoglicol gerado como subproduto, contribuindo para a integração e sustentabilidade dos processos. Outra vantagem dessa reação é a produção de amônia como coproduto, que pode ser reciclada em uma planta de síntese de ureia.

Na literatura, estuda-se o uso de catalisadores de óxidos metálicos, como MgO, CaO e ZnO, para a reação de alcoólise da ureia, por conta da simplicidade de síntese, disponibilidade e diversas propriedades. Óxidos de zinco são os catalisadores mais comuns na síntese de carbonato de propileno a partir de propilenoglicol e ureia porque ZnO apresenta propriedades ácido-base favoráveis, tornando-o um catalisador ativo e seletivo para essa reação (KOTYRBA, CHROBOK e SIEWNIAK, 2022). Um estudo de Huang *et al.* (2007) foi conduzido para a formação de carbonato de propileno com catalisador de ZnO. O melhor desempenho do catalisador foi a 160 °C e 10 MPa, mas a taxa de produção foi de apenas 26%. As condições reacionais exigidas são extremamente severas (pressão em torno de 10 MPa e temperaturas em torno de 170 °C) quando esses

materiais são usados como catalisadores, o que restringe o equilíbrio termodinâmico (DING *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2012).

Li *et al.* (2007) estudou a influência das propriedades ácido-base de óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ) e sulfeto de zinco no desempenho catalítico deles para a síntese de carbonato de propileno a partir de ureia e propilenoglicol. Os materiais investigados foram classificados em básicos, anfóteros e ácidos. Eles observaram que as propriedades ácido-base dos óxidos metálicos tiveram grande influência no desempenho catalítico para a reação estudada. Através de experimentos de dessorção a temperatura programada de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{NH}_3$ , os autores concluíram que  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  possuem um caráter predominantemente básico,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  têm um caráter preponderantemente ácido, enquanto  $\text{ZnO}$  apresenta propriedades ácidas e básicas praticamente iguais. Seu caráter anfótero foi associado ao seu melhor desempenho catalítico, visto que óxidos básicos com sítios básicos fortes tinham menor atividade e óxidos ácidos não apresentaram atividade alguma na reação. O estudo revelou que os catalisadores dominados pelo caráter básico foram menos seletivos ao carbonato de propileno, levando à formação de 4-metil-2-oxazolidona (MOD).

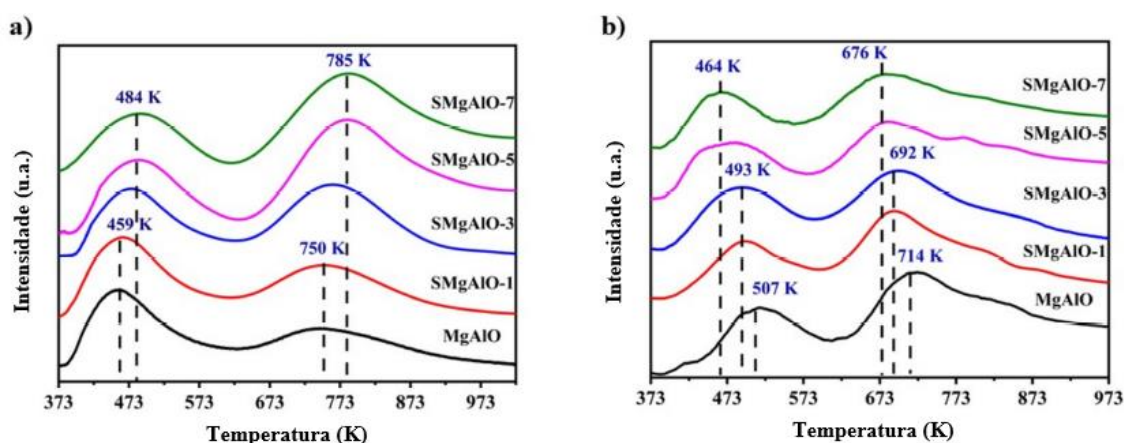
Ding *et al.* (2019) estudou a síntese de carbonato de propileno a partir de propilenoglicol e ureia, utilizando como catalisador um óxido metálico misto derivado de hidrotalcita. Os catalisadores foram preparados por impregnação de persulfato de amônio em hidrotalcitas de  $\text{MgAl}$ . Hidrotalcitas com razão  $\text{Mg/Al}$  fixa de 4:1 foram preparadas a partir da reação de precipitação com ureia, empregando-se quantidades adequadas de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e razão molar de ureia/ $\text{NO}_3^-$  de 2:1. Os precipitados resultantes foram calcinados a 823 K por 8 h usando corrente de  $\text{N}_2$ , formando  $\text{MgAlO}$ . O sólido foi, então, suspenso em água com quantidade pré-determinada de persulfato de amônio por 9 h a temperatura ambiente e agitação vigorosa, seguida por evaporação da suspensão usando um evaporador rotativo. O sólido obtido foi moído em pó e calcinado a 823 K por 8 h sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . O catalisador resultante foi denotado como  $\text{SMgAlO-y}$ , onde  $y$  representa a quantidade nominal de persulfato de amônio na amostra.

Os autores empregaram as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) para explorar as características cristalográficas e as ligações químicas formadas. Os resultados mostraram que as estruturas cristalinas foram preservadas e o persulfato de amônio foi impregnado com sucesso. Apesar de ter sido apresentada como uma técnica para estudo de propriedades ácido-base, a FT-IR foi aplicada aqui para estudar as interações das espécies químicas dos materiais, fornecendo maiores detalhes sobre a superfície catalítica.

As propriedades químicas e texturais foram exploradas por análise de elementos químicos, espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e fisissorção de  $N_2$ . Os resultados mostraram que a área específica e o volume dos poros aumentaram com a introdução das espécies de enxofre em comparação com a amostra original, apesar da razão de metal original se manter constante com o aumento da quantidade de enxofre. Para explorar mais profundamente o efeito da adição do enxofre na superfície catalítica, os autores submeteram as amostras à espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Observando a tendência das energias de ligação de Al e Mg, os autores indicaram que as estruturas dos catalisadores mudaram com a impregnação de enxofre e concluíram que essa estrutura colapsa quando a quantidade atinge um máximo, explicando a tendência vulcânica das propriedades estruturais.

Os óxidos de alumina têm sítios ácidos devido à existência de orbitais vazios que podem atuar como ácidos de Lewis. Ding *et al.* (2019) estudou as propriedades ácido-base dos materiais por dessorção a temperatura programada (DTP) de  $NH_3$  (sítios ácidos) e de  $CO_2$  (sítios básicos). Os resultados de DTP de  $MgAlO$  e  $SMgAlO-y$  se encontram na Fig. 35.

**Figura 35** - (a) Curvas de DTP- $NH_3$  de  $MgAlO$  e  $SMgAlO-y$ ; (b) Curvas de DTP- $CO_2$  de  $MgAlO$  e  $SMgAlO-y$



Fonte: Adaptado de DING *et al.*, 2019

O DTP- $NH_3$  (Fig. 35a) apresentou dois picos de dessorção de sítios ácidos fracos e fortes a 459-484 K e 750-785 K, respectivamente, para  $MgAlO$  e  $SMgAlO-1$ . Para as amostras com maiores teores de persulfato de amônio, os picos ficaram centrados em 484 K e 785 K. Através da integral das curvas de DTP- $NH_3$ , observou-se que as amostras catalíticas apresentavam maior quantidade de sítios ácidos fortes, atingindo um valor máximo de sítios ácidos totais para a amostra  $SMgAlO-5$ . O DTP- $CO_2$  (Fig. 35b) revelou

que MgAlO apresenta sítios básicos fracos (pico a 507 K) e fortes (pico a 714 K). Com a impregnação de persulfato de amônio, os picos de dessorção de CO<sub>2</sub> deslocaram para temperaturas mais baixas (493-464 K e 692-676 K), indicando um declínio na basicidade dos catalisadores.

Visando determinar a força dos sítios básicos dos materiais, os autores aplicaram o método do indicador de Hammett. A análise foi conduzida com 0,1 g de catalisador dissolvido em 5 mL de metanol. Para a investigação dos sítios básicos dos catalisadores ácidos heterogêneos, os indicadores utilizados foram fenolftaleína ( $pK_a = 9,3$ ) e 2,4,6-trinitroanilina ( $pK_a = 12,2$ ), respectivamente. A fenolftaleína indica a presença de sítios básicos fracos, enquanto a 2,4,6-trinitroanilina indica a presença de sítios básicos fortes. Observou-se que a solução com fenolftaleína muda de cor do incolor para o vermelho e a solução com 2,4,6-trinitroanilina muda de cor do amarelo para o laranja-avermelhado. A mudança de cor demonstra que a força dos sítios básicos do catalisador é maior do que a do indicador de Hammett. Em seguida, o catalisador foi misturado com uma quantidade em excesso de solução de ácido benzoico de concentração conhecida. O ácido benzoico é um ácido eletricamente neutro, logo quando é adsorvido em uma base sólida, a mudança de coloração é por conta da base conjugada (TANABE *et al.*, 1989). A quantidade residual de ácido foi determinada por titulação com NaOH. Assim, por diferença, calculou-se o número de mols de H<sup>+</sup> consumidos pelo catalisador. O resultado obtido está apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9** – Resultado do método de indicadores de Hammett

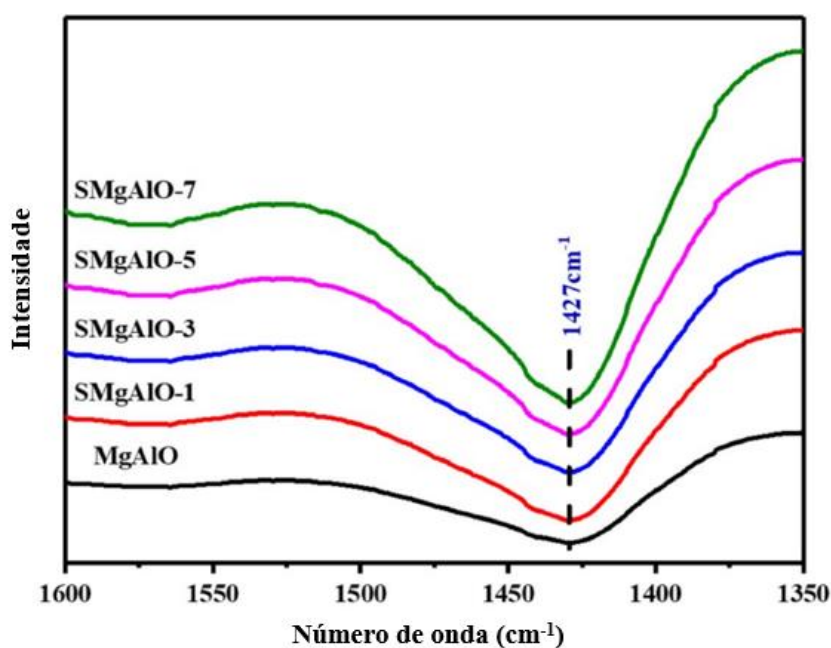
Catalisador	Quantidade de sítios básicos/mmol.g <sup>-1</sup>		
	Sítios básicos fracos	Sítios básicos fortes	Total
<b>MgAlO</b>	2,31	0,45	2,76
<b>SMgAlO-1</b>	2,17	0,30	2,47
<b>SMgAlO-3</b>	2,13	0,28	2,41
<b>SMgAlO-5</b>	2,12	0,26	2,38
<b>SMgAlO-7</b>	2,08	0,24	2,32

Fonte: Adaptado de DING *et al.*, 2019

Os materiais catalíticos apresentaram uma tendência de decréscimo para sítios básicos fortes e fracos, indicados pela mudança de cor com a solução de 2,4,6-trinitroanilina e fenolftaleína, respectivamente, com a impregnação do persulfato de amônio. Esse resultado está de acordo com os de DTP-CO<sub>2</sub> e demonstra que o número de sítios básicos, bem como a força deles, diminui com o aumento de espécies de enxofre presentes.

Ding *et al.* (2019) também determinaram o tipo de sítio ácido (Brønsted ou Lewis) presente nas amostras por espectroscopia na região do infravermelho, usando piridina como molécula-sonda (Py-IR). Os espectros resultantes se encontram na Fig. 36 e revelaram uma banda centrada em  $1427\text{ cm}^{-1}$ , que é associada a sítios ácidos de Lewis ligados à piridina. Ademais, a banda que indica a presença de sítios ácidos de Lewis deve aumentar continuamente com a adição de persulfato de amônio.

**Figura 36** - Espectros da análise Py-IR de MgAlO e SMgAlO-y



Fonte: Adaptado de DING *et al.*, 2019

A hidrotalcita e os materiais modificados pela impregnação de persulfato de amônio foram aplicados à alcoólise de ureia. Os resultados dos ensaios catalíticos mostraram que os materiais modificados resultaram em melhores atividades em comparação com o material original. A produção de carbonato de propileno atingiu um máximo para o SMgAlO-5, exibindo o mesmo comportamento observado nas análises das propriedades estruturais e químicas dos catalisadores. O melhor desempenho do catalisador de SMgAlO-5 foi atribuído ao equilíbrio entre as propriedades ácidas, apresentando os sítios ácidos mais fortes, e básicas deste material.

Ding *et al.* (2019) mostraram que o caráter ácido-base dos óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcita modificados por persulfato de amônio pode ser diretamente relacionado com seu desempenho catalítico na produção de carbonato de propileno por alcoólise de ureia. Os resultados demonstraram a importância do equilíbrio entre sítios ácidos e básicos para a reação em estudo, não somente em termos da quantidade de sítios

ácidos ou básicos, como também em termos da força destes sítios. Ademais, a combinação de diferentes técnicas para a caracterização dos materiais foi essencial para compreender o comportamento catalítico dos mesmos.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existem diversas técnicas para estudar as propriedades ácido-base de catalisadores sólidos com diferentes níveis de complexidade e que trazem diferentes detalhamentos dos sítios ativos dos materiais. O método dos indicadores de Hammett é o mais simples dentre os exemplos que foram explorados no presente trabalho. Ele parte do princípio de que, quando há sítios mais fortes que o ácido conjugado do indicador, a solução com amostra do material catalítico muda de cor. Para sua realização, o método não demanda equipamento específico, apenas um recipiente transparente, uma amostra de catalisador, um solvente apolar e o indicador. O resultado é interpretado visualmente através da mudança ou não de coloração. O método foi desenvolvido a princípio para soluções aquosas e, posteriormente, estendido para materiais sólidos, então existem limitações quanto à interpretação dos resultados. O valor de  $pK_a$  dos indicadores deve ser conhecido, porém essa constante é determinada para soluções líquidas e pode variar em estado gasoso ou adsorvido. Ao aplicar o método, deve-se escolher indicadores com diferentes valores de  $pK_a$  para avaliar a presença de sítios fracos e fortes no material. Apesar das suas limitações, o método ainda é utilizado para explorar o caráter ácido e básico dos catalisadores, porque, além de sua simplicidade, os resultados podem indicar a presença de sítios ácidos e básicos de diferentes forças e, combinado com uma titulação simples, permite também quantificar esses sítios. A técnica pode fornecer uma primeira análise das propriedades ácido-base dos catalisadores e pode ser uma boa ferramenta para estudar materiais quimicamente similares, por exemplo, catalisadores com diferentes teores de um promotor. Nesse caso, o método dos indicadores de Hammett estaria submetido aos mesmos parâmetros que podem provocar erro, como a interação do material com o solvente, então, embora o método tenha desvantagens, os resultados podem fornecer um panorama comparativo entre materiais similares.

A técnica mais utilizada para estudar o caráter ácido ou básico dos catalisadores sólidos é a dessorção a temperatura programada (DTP) de  $NH_3$  ou  $CO_2$ , respectivamente. Sua simplicidade e baixo custo são os motivos pelos quais a técnica é muito empregada, além de fornecer informações relevantes sobre sítios ácidos e básicos de materiais catalíticos sólidos. O perfil de DTP permite avaliar a densidade de sítios fracos, médios e fortes, indicada pela presença de picos em temperaturas baixas, médias e altas, respectivamente. Não há um consenso sobre as faixas de temperaturas que indicam sítios fracos, moderados e fortes, mas esses intervalos podem auxiliar na comparação entre materiais de mesma classe. A integração da área do gráfico fornece uma avaliação



quantitativa dos sítios ativos do material. Entretanto, a técnica de DTP não revela como as espécies estão adsorvidas na superfície do catalisador. As moléculas possuem partes ácidas e básicas, então o  $\text{CO}_2$ , por exemplo, apesar de ser considerada uma molécula ácida, pode ser adsorvido em sítios ácidos se a ligação for feita com o oxigênio, e o mesmo vale para  $\text{NH}_3$ , que pode ser adsorvido tanto pela sua parte ácida quanto básica, podendo se ligar a sítios ácidos ou básicos. Então, pode ser difícil distinguir e quantificar sítios ativos ácidos e básicos com base exclusivamente em resultados de DTP.

Outra técnica empregada na caracterização das propriedades ácido-base de catalisadores sólidos é a microcalorimetria, que mede o calor liberado durante o processo de adsorção. A técnica assume que o calor de adsorção da molécula-sonda é proporcional à força ácido-base do sítio ativo do catalisador. O experimento consiste em introduzir a molécula-sonda sequencialmente em pequenas quantidades, produzindo calores de adsorção diferenciais, logo cada experimento demanda um tempo relativamente longo para ser realizado. A microcalorimetria fornece um gráfico de calor de adsorção por quantidade de molécula-sonda adsorvida, que permite identificar a presença de sítios fracos e fortes a partir da quantidade de calor liberado, similar ao DTP. O comportamento da curva fornece informações sobre a distribuição geral dos sítios. Assim como o DTP, a microcalorimetria não consegue distinguir entre as diferentes espécies adsorvidas na superfície. Desta maneira, não é possível afirmar que o  $\text{CO}_2$ , por exemplo, apesar de ser considerada uma molécula ácida, foi adsorvido somente em sítios básicos. A microcalorimetria é uma técnica menos utilizada, visto que fornece informações similares ao DTP e demora mais para ser realizada.

Uma técnica que complementa e contorna as desvantagens do DTP e microcalorimetria e identifica as diferentes espécies adsorvidas na superfície é a espectroscopia. Existem diversas técnicas espectroscópicas, que empregam radiações com intervalos específicos de comprimento de onda para induzir transições nas moléculas. No espectro eletromagnético, os diferentes comprimentos de onda podem provocar alterações diferentes nas moléculas. A radiação de energia mais alta corresponde à região de raios X, que pode ser suficiente para quebrar as ligações das moléculas, enquanto no outro extremo do espectro, as radiofrequências apresentam energias baixas, suficiente apenas para causar transições de spin, nucleares ou eletrônicas nas moléculas. A energia associada à região ultravioleta e visível provoca transições eletrônicas, enquanto, na região de infravermelho, as moléculas sofrem alterações vibracionais e, na região de micro-ondas, alterações rotacionais. Na maioria dos casos, o parâmetro medido é a energia associada à transição entre dois níveis de um mesmo tipo, como vibração, rotação

(spin) dos elétrons, núcleo. A espectroscopia é uma técnica muito versátil porque permite analisar a estrutura do catalisador, identificando as ligações entre os elementos que compõe a superfície do material, estudar os sítios ativos pela adsorção de moléculas-sonda, distinguindo entre as espécies adsorvidas em diferentes tipos de sítios presentes, e também pode ser aplicada in situ para estudar o mecanismo de reação no catalisador. Para avaliar com mais detalhes as propriedades ácido-base dos catalisadores sólidos, a espectroscopia é uma técnica complementar muito apropriada, já que permite extrair conclusões sobre como as moléculas-sonda estão adsorvidas, a força e o tipo de sítios ativos presentes no catalisador heterogêneo.

Uma das principais dificuldades em estudos de catálise é estabelecer uma relação entre as propriedades dos catalisadores, que muitas vezes são investigadas ex situ, e seus desempenhos catalíticos. Dessa forma, reações catalíticas teste podem ser uma ferramenta valiosa, já que permitem avaliar os sítios ativos em condições catalíticas reais, que são dinâmicas. Algumas reações levam à formação de diferentes produtos em meio ácido ou básico, assim, pela análise dos produtos formados, a reação catalítica-teste fornece informações do caráter ácido-base do catalisador heterogêneo. Entretanto, a aplicação dessa técnica só é possível se o material servir como catalisador de uma reação-modelo que forma diferentes produtos em diferentes meios reacionais, o que torna a técnica muito limitada e restrita.

Em suma, na literatura, há uma diversidade de técnicas que podem ser aplicadas para estudar as propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos. Algumas fornecem informações mais simples sobre a presença de sítios ativos de diferentes forças, enquanto outras podem trazer maior nível de detalhamento sobre o tipo e a força dos sítios ativos.

A escolha de uma técnica para analisar o caráter ácido-base de um catalisador sólido depende de quais informações se quer obter. Se o objetivo do estudo é avaliar a presença de sítios ácidos ou básicos fracos e fortes, sem distinção entre os tipos de sítios, então técnicas mais simples como o método dos indicadores de Hammett e DTP podem ser aplicadas. A microcalorimetria também poderia ser usada, porém, em comparação com as demais técnicas, ela apresenta mais desvantagens. Se o catalisador em estudo for ativo para reações-modelo, as propriedades ácido-base podem ser avaliadas pela formação dos diferentes produtos. Porém, para maior detalhamento do catalisador, a espectroscopia deve ser utilizada, já que fornece informações sobre as espécies adsorvidas, os tipos de sítios ativos e as forças dos sítios ácidos e básicos. Além disso, a espectroscopia pode ser aplicada para analisar outras propriedades químicas dos

catalisadores, como a ligação entre espécies químicas que compõem a superfície ativa. Considerando as vantagens e desvantagens de cada técnica, um estudo aprofundado das propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos pode ser conduzido através da combinação de técnicas, como exemplificado nos estudos de caso abordados neste trabalho. Dessa forma, a caracterização do material pode ser mais completa, fornecendo maior conhecimento sobre o catalisador e possíveis relações entre suas propriedades químicas e catalíticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERS, P. W. Bulk Chemical Composition. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. p. 1000-1013.
- ALSAWALHA, M. **Characterization of acidic and basic properties of heterogeneous catalysts by test reactions**. 2004. 164 p. Qualificação de Mestrado (Pós-Graduação na Faculdade de Matemática e Ciências Naturais) – Universidade de Carl von Ossietzky Oldenburg, Oldemburgo, 2004.
- ÁLVAREZ, A.; BORGES, M.; CORRAL-PÉREZ, J. J.; OLCINA, J. G.; HU, L.; CORNU, D.; HUANG, R.; STOIAN, D.; URAKAWA, A. CO<sub>2</sub> Activation over Catalytic Surfaces. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 22, 2017. p. 3135–3141.
- AMENOMIYA, Y.; CVETANOVIĆ, R. J. APPLICATION OF FLASH-DESORPTION METHOD TO CATALYST STUDIES. III. PROPYLENE-ALUMINA SYSTEM AND SURFACE HETEROGENEITY. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 12, 1963. p. 2705–2708.
- ARMENDÍA, M. A.; BORÁU, V.; GARCÍA, I. M.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; PORRAS, A.; URBANO, F. J. Comparison of different organic test reactions over acid-base catalysts. **Applied Catalysis**, v. 184, 1999. p. 115-125.
- ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. Espectroscopia de Luminescência. **Chemkeys**, 2002.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- BRØNSTED, J. N. Acid and Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 5, n. 3, 1928. p. 231-338.
- CARDOSO, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. Curso de Engenharia Química, 226 p. São Carlos, UFSCar, 1987.
- CHOUDHARY, V. R.; MULLA, S. A. R.; RANE, V. H. Surface Basicity and Acidity of Alkaline Earth-Promoted La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts and Their Performance in Oxidative Coupling of Methane. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 72, 1998. p. 125-130.
- CONCEPCIÓN, P. Application of Infrared Spectroscopy in Catalysis: Impacts on Catalysts' Selectivity. *In: Infrared Spectroscopy*. [S. l. : s. n.], 2018.
- CVETANOVIĆ, R. J.; AMENOMIYA, Y. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 6, n. 1, 1972. p. 21–48.
- DA SILVA, E.; DAYOUB, W., MIGNANI, G.; RAOUL, Y.; LEMAIRE, M. Propylene carbonate synthesis from propylene glycol, carbon dioxide and benzonitrile by alkali carbonate catalysts. **Catalysis Communications**, v. 29, 2012. p. 58–62.
- DAMJANOVIĆ, L.; AUROUX, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. **Zeolite**

**Chemistry and Catalysis**, [S. l. : s. n.], 2009. p. 107–167.

DAVIS, B. H. Development of the Science of Catalysis. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. p. 16-37.

DAVYDOV, A. **Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces**, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003.

DELGASS, W. N.; HALLER, G. L.; KELLERMAN, R.; LUNSFORD, J. H. INFRARED SPECTROSCOPY. **Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis**, [S. l. : s. n.], 1979. p. 19–57.

DELGASS, W. N.; HALLER, G. L.; KELLERMAN, R.; LUNSFORD, J. H. INTRODUCTION. **Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis**, [S. l. : s. n.], 1979. p. 1–18.

DELGASS, W. N.; HALLER, G. L.; KELLERMAN, R.; LUNSFORD, J. H. NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY. **Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis**, [S. l. : s. n.], 1979. p. 236–266.

DING, F.; ZHANG, A.; LIU, M.; ZUO, Y.; LI, K.; GUO, X.; SONG, C. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Hydrocarbons over Iron-Based Catalyst: Effects of Physico-Chemical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supports. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 45, 2014. p. 17563-17569.

DING, Z.; XU, W.; ZHANG, X.; LIU, Z.; SHEN, J.; LIANG, J.; JIANG, M.; REN, X. Controllable Acid/Base Propriety of Sulfate Modified Mixed Metal Oxide Derived from Hydrotalcite for Synthesis of Propylene Carbonate. **Catalysts**, v. 9, n. 470, 2019.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (ed.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed, v. 8. [S. l. : s. n.], 2008. 4270 p.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 6. ed. New Jersey: Prentice, 2020.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; DE WILDE, J. **Chemical reactor analysis and design**. 3. ed. New York: Wiley, 2011.

GAO, Z. W.; WANG, S. F.; XIA, C. G. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol. **Chinese Chemical Letters**, v. 20, n. 2, 2009. p. 131–135.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Microcalorimetric Investigation of the Acidity and Basicity of Metal Oxides. **Journal of Thermal Analysis**, [S. l.], v. 37, 1991. p. 1737-1744.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces: II. Determination by Catalytic Decomposition of Isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 131, 1991. p. 190-198.

GLAZNEVA, T. S.; KOTSARENKO, N. S.; PAUKSHTIS, E. A. Surface Acidity and Basicity of Oxide Catalysts: From Aqueous Suspensions to In Situ Measurements. **Kinetics and Catalysis**, [S. l.], v. 49, 2008. p. 859-867.

GOUVEIA, L. G. T. **Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades para a captura de CO<sub>2</sub>**. 2020. 91 p. Qualificação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

HAGEN, J. **Industrial catalysis: a practical approach**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

HAMMETT, L. P.; DEYRUP, A. J. A SERIES OF SIMPLE BASIC INDICATORS. I. THE ACIDITY FUNCTIONS OF MIXTURES OF SULFURIC AND PERCHLORIC ACIDS WITH WATER. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 7, 1932. p. 2721–2739.

HUANG, S.; LIU, S.; LI, J.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Modified Zinc Oxide for the Direct Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Glycol and Carbon dioxide. **Catalysis Letters**, v. 118, n. 3-4, 2007. p. 290–294.

HUERTAS, J. O.; SILVA, M. I. P. da. Caracterização dos sítios ácidos no catalisador bifuncional CuO-ZnO/HY por espectroscopia na região infravermelho. **Sociedade Brasileira de Química**, 2006.

HUNGER, M. NMR Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. p. 1163-1176.

KARGE, H. G. Concepts and Analysis of Surface Acidity and Basicity. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. p. 1069-1122.

KLINE, C. H.; TURKEVICH, J. The Vibrational Spectrum of Pyridine and the Thermodynamic Properties of Pyridine Vapors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 12, n. 7, 1944. p. 300–309.

KNOZINGER, H. Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. p. 1135-1158.

KOTYRBA, L.; CHROBOK, A.; SIEWNIAK, A. Synthesis of Propylene Carbonate by Urea Alcoholysis – Recent Advances. **Catalysts**, v. 12, n. 309, 2022.

LAKISS, L.; KOUVATAS, C.; GILSON, J.; ALEKSANDROV, H. A.; VAYSSILOV, G. N.; NESTERENKO, N.; MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Unlocking the potential of hidden sites of FAUJASITE: new insights in a proton transfer mechanism. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley-VCH Verlag, 2015.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A.; BRAIT, A. Catalytic test reactions for probing the acidity and basicity of zeolites. **Acidity and Basicity**, [S. l. : s. n.], 2008. p. 153-212.

LEWIS, G. N. Acids and bases. **Journal of the Franklin Institute**, v. 226, n. 3, 1938. p. 293– 313.

LI, Q.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Catalytic performance of metal oxides for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 270, 2007. p. 44–49.

- LI, Y.; SABBAGHI, A.; HUANG, J.; LI, K. C.; TSUI, L. S.; LAM, F. L. Y.; HU, X. Aerobic oxidation of benzyl alcohol: Influence from catalysts basicity, acidity and preparation methods. **Molecular Catalysis**, v. 485, 2020. 110789.
- LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis. **CATTECH**, [S. l.], v. 4, 2003. p. 130-138.
- LIU, Y.; XIA, C.; WANG, Q.; ZHANG, L.; HUANG, A.; KE, M.; SONG, Z. Direct dehydrogenation of isobutane to isobutene over Zn-doped ZrO<sub>2</sub> metal oxide heterogeneous catalysts. **Catalysis Science & Technology**. [S.l.], 2018.
- MA, Z.; ZAERA, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. *In*: **Surface and Nanomolecular Catalysis**. Taylor & Francis, 2006. p. 1-37.
- MARTÍNEZ, N. C.; DUMESIC, J. A. Thermochemical Characterization. *In*: **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH, 2008. p. 1122-1133.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009. p. 538-542.
- OLIVEIRA, T. K. R. de; ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 104, 2018. p. 32-36.
- ONO, Y. Bases and Base Catalysis - Heterogeneous. **Encyclopedia of Catalysis**, [S. l.], 2010.
- PAUKSHTIS, E. A.; YURCHENKO, E. N. Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy. **Russian Chemical Reviews**, [S. l.], v. 52, 1983. p. 426-454.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**, Ed. Cengage Learning, 2010.
- QUEIROZ, J. V. M. de. **Reação-modelo na Determinação de Acidez e Basicidade de Catalisadores Heterogêneos**. 2022. 109 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.
- RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Yoshitaka; GONÇALVES, José Eduardo. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, [S. l. : s. n.], 2003.
- ROBERTSON, A. J. B. The Early History of Catalysis. **Platinum Metals Rev.**, [S. l.], v. 19, 1975. p. 64-69.
- RODRIGUES, M. V. **Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares**. 2014. 91 f. Qualificação de Mestrado (Pós-Graduação em Instituto de Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- SANTOS, F. T. C. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares contendo Bismuto (SABiOs) e sua potencial aplicação catalítica**. 2011. 72 f. Qualificação de

Mestrado (Pós-Graduação no Instituto de Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

SAVARA, A.; WEITZ, E. Elucidation of Intermediates and Mechanisms in Heterogeneous Catalysis Using Infrared Spectroscopy. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, 2014. p. 249–273.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green chemistry and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. do C. de A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 2008. 66 p. Qualificação de Doutorado (Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SMITH, J. K. History of Catalysis. **Encyclopedia of Catalysis**, [S. l.], 2010.

SOARES, P. M. **Estudo Catalítico de Compostos à base de Nióbio na Esterificação do Ácido Oleico com Etanol**. 2017. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. [ed.]. 2 Determination of Acidic and Basic Properties on Solid Surfaces. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 51, 1989. p. 5-25.

TSYGANENKO, A. A.; POZDNYAKOV, D. V.; FILIMONOV, V. N. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces. **Journal of Molecular Structure**, v. 29, n. 2, 1975. p. 299–318.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear: Parte 1: Componentes Básicos**. Juiz de Fora, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. **Espectroscopia no infravermelho**. Juiz de Fora, 2013.

VÉDRINE, J. C. Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 12, 2015. p. 9387-9423.

WILSON, E. B. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. **Physical Review**, v. 45, n. 10, 1934. p. 706–714.

XIA, W.; WANG, F.; MU, X.; CHEN, K.; TAKAHASHI, A.; NAKAMURA, I.; FUJITANI, T. Highly selective catalytic conversion of ethanol to propylene over yttrium-modified zirconia catalyst. **Catalysis Communications**, v. 90, 2017. p. 10-13.

YANG, J.; ZHANG, M.; DENG, F.; LUO, Q.; YI, D.; YE, C. Solid state NMR study of



acid sites formed by adsorption of SO<sub>3</sub> onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemical Communications**, n. 7, 2003. p. 884–885.

ZANATTA, E. R.; POZZO, D. M. D.; ARROYO, P. A. Caracterização da acidez de sólido catalítico Al-SBA-15 por método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida. **II Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura**, v. 6, n. 5, 2017. p. 35-46.

ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S. Surface acidity and basicity: General concepts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, 1998. p. 169–177.

ZHAO, X.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Synthesis of Propylene Carbonate from Urea and 1,2-Propylene Glycol over a Zinc Acetate Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, 2004. p. 4038-4042.