

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE SÍTIOS ATIVOS EM CATALIZADORES HETEROGÊNEOS BÁSICOS

Beatriz B. da Silva¹; José Sebastião C. Vieira²; Francisco Wanderson P. de Carvalho³; Makson Rangel de M. Rodrigues⁴; Taís L. Sousa⁵; Raquel S. de Sousa⁶; Gedson N. Silva⁷; Ricardo D. Anjos⁸; Ana Lúcia de Lima⁹

¹Instituto Federal do Maranhão-Campus São José de Ribamar e-mail:barros.beatriz@acad.ifma.edu.br

²Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:sebastiaoacidreira@ifma.edu.br

³Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:Francisco.carvalho@ifma.edu.br

⁴Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:makson.rodrigues@ifma.edu.br

⁵Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:lima.tais@mail.uft.edu.br

⁶Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:sousaraquel@acad.ifma.edu.br

⁷Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:Gedson.silva@acad.ifma.edu.br

⁸Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca e-mail:ericardo.anjos@acad.ifma.edu.br

⁹Instituto de Química da Univ. Federal do Rio de Janeiro- e-mail:quimicaanalucialima@gmail.com

Palavras-Chave: Sítios ativos, basicidade, indicadores de Hammett.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes e seletivos é uma área de intensa pesquisa. A busca por materiais mais sustentáveis e economicamente viáveis têm impulsionado a busca por sua otimização de desempenho catalítico, redução de efeitos colaterais indesejados e diminuição da formação de subprodutos (Cordeiro, 2019).

A escolha de um catalisador apropriado requer seletividade ao produto desejado, estabilidade e alta produtividade. Suas propriedades físico-químicas afetam o desempenho catalítico, e seu estudo é essencial para atingir um desempenho de excelência. Propriedades físicas incluem área de superfície específica, dispersão de sítios ativos e porosidade, enquanto propriedades químicas envolvem composição, oxidação, acidez e basicidade (Pimentel, 2015; Shine, 2022).

O caráter ácido-base de um material catalítico exerce fundamental importância no controle de uma rota reacional visando a obtenção de novos produtos, uma vez que diferentes reações podem ocorrer em ambientes ácidos e básicos. Determinar a acidez e basicidade de catalisadores sólidos é desafiador devido às interações com reagentes. Múltiplas técnicas são usadas, desde titulometria até dessorção de moléculas-sonda e espectroscopia, para avaliar essas propriedades para a determinação da basicidade de catalisadores (Shine, 2022).

A determinação do caráter ácido-base de catalisadores heterogêneos é uma etapa primordial para entender e melhorar seu desempenho em reações catalíticas. Para uma caracterização mais precisa, a dessorção à temperatura programada (DTP) de NH₃ ou CO₂ é amplamente utilizada. Essa técnica permite investigar a natureza e a força dos sítios ácidos e básicos de um catalisador. A aplicação de técnicas mais avançadas, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), também pode fornecer informações valiosas sobre as propriedades ácido-base dos catalisadores. No entanto, a escolha da técnica depende dos objetivos do estudo. Enquanto métodos mais simples, como os indicadores de Hammett e DTP, podem ser adequados para uma avaliação geral da acidez e basicidade, técnicas mais avançadas podem fornecer uma compreensão mais profunda da natureza dos sítios ativos e sua relação com o desempenho catalítico (Shine, 2022).

O método dos indicadores de Hammett visa avaliar a força dos sítios superficiais de catalisadores usando indicador ácido-base. Isso é feito adicionando indicadores com diferentes valores de pK_a a uma solução aquosa. Se a cor do indicador permanecer a mesma, não há sítios mais fortes do que o ácido conjugado desse indicador no catalisador. Se a cor

mudar, há sítios mais fortes. Portanto, se a cor indicar a forma ácida do indicador, a força da superfície do catalisador é igual ou menor que o pKa do ácido conjugado do indicador.

Métodos como o uso de indicadores de Hammett têm sido aplicados para determinar a acidez e basicidade de catalisadores sólidos. No entanto, esses métodos podem ter limitações na interpretação dos resultados, pois dependem de constantes pKa que podem variar entre diferentes estados do catalisador (Pimentel, 2015; Castro, 2017; Shine, 2022).

A determinação quantitativa e qualitativa de sítios básicos em catalisadores heterogêneos suportados por sílica e dopados por óxido de cálcio é um tema de relevância na área da Química, com amplas aplicações na catálise heterogênea.

A presença de sítios ativos básicos impregnados nesses catalisadores desempenha um papel de alta relevância em diversas reações químicas, incluindo transesterificação, hidrogenação, isomerização, entre outras (Pérez, 2017; Cordeiro, 2019).

Neste contexto, a análise das características básicas dos catalisadores heterogêneos é de suma importância para o desenvolvimento de materiais catalíticos eficientes e seletivos. O método de Hammett pode fornecer subsídios para o desenvolvimento de processos catalíticos mais sustentáveis e de alto desempenho.

A determinação de sítios ativos básicos em catalisadores heterogêneos tem impacto direto no tripé social, econômico e ambiental. Os catalisadores são amplamente utilizados em diversas indústrias afetando diretamente a eficiência e seletividade das reações. Ao aprimorar a caracterização desses catalisadores, pode-se contribuir para a otimização de processos industriais, o que pode levar a um aumento na produtividade, redução de custos e menor impacto ambiental. Além disso, a descoberta de catalisadores mais eficientes pode ter impactos positivos em áreas como produção de biocombustíveis, purificação de água e síntese de produtos químicos com aplicações farmacêuticas e terapêuticas. Consequentemente, geração de emprego e renda.

Este trabalho teve por objetivo investigar o efeito do processo de impregnação úmida na basicidade dos catalisadores heterogêneos suportados com SiO₂ e dopados com CaO, bem como verificar a viabilidade do método de Hammett para a identificação quantitativa e qualitativa de sítios ativos básicos.

MATERIAL E MÉTODOS

A caracterização quantitativa da basicidade foi realizada a partir dos precursores em sua forma in natura (bruta) e calcinada: Mc (pó das conchas de sururu), Anb (pó das conchas de sarnambi), Egs (pó das casca de ovos), Rce (pó das cascas de arroz), Qtz (quartzo moído) e dos catalisadores Qtz-Mc, Phv-Mc, Anb-Qtz e Egs-Rce.

Inicialmente, procederam-se com o preparo as soluções indicadoras para a execução dos ensaios quantitativos, cuja concentração padrão foi de 0,1% e da solução titulante de concentração molar de ácido benzoico. O soluto foi dissolvido em metanol e disponibilizado para titulação.

Os sítios básicos de um catalisador heterogêneo são os responsáveis pela catálise durante as reações. Os indicadores de Hammett são utilizados para determinação da quantidade de sítios básicos em sólidos nos diversos valores de pK_{BH}. A metodologia utilizada foi a dos indicadores de Hammett. Esta análise foi realizada por titulação com solução metanólica de ácido benzoico 0,01 mol. L⁻¹.

Em um experimento típico, 150 mg de cada amostra foi agitada manualmente durante 60 segundos em 2 mL de solução indicadora metanólica na concentração a 0,1% (m/v), ou seja, 0,1 % de indicador dissolvido em 99,9% de metanol. Em seguida, a mistura será titulada com solução metanólica de ácido benzoico. Finalmente, calculou-se a basicidade dos catalisadores conforme recomendam Fraile *et al.* (2009); Salinas *et al.* (2012) com auxílio das seguintes equações:

$$C_{H^+} = C_{ab} \times V_{gasto} \quad \text{Eq.(A)}$$

$$B = \frac{C_{H^+}}{\text{Massa}_{amostra}} \quad \text{Eq.(B)}$$

Onde, C_{H^+} , é a quantidade de matéria de ácido no volume de solução na titulação (mol.L^{-1}), C_{ab} , é a concentração da solução metanólica de ácido benzóico (mol.L^{-1}), V_{gasto} , é o volume de ácido benzoico gasto durante a titulação, $\text{Massa}_{amostra}$, é a massa da amostra a ser determinada a basicidade (g) e B, é a basicidade da amostra (milimol.g^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método qualitativo de Hammett é uma técnica simples e muito utilizada para qualificar a basicidade de catalisadores sólidos através da mudança de cor dos indicadores utilizados no decurso dos ensaios.

Para a determinação quantitativa do número de sítios ativos básicos incorporados aos catalisadores da série Zm-Mc, Egs-Rce, Qtz-Mc e Anb-Qtz utilizaram-se a técnica de titulação por volumetria de neutralização envolvendo os indicadores ácido-base de Hammett. Os resultados revelados no decorrer dos ensaios quantitativos foram obtidos através de cálculos matemáticos. A força de basicidade presente em cada catalisador está listada na Tabela 1, na qual os indicadores de Hammett estão inseridos em ordem decrescente de pK_b (constante de basicidade) ou seja, Alaranjado de Metila ($\text{pK}_b = 10,5$), Verde de Bromocresol ($\text{pK}_b = 9,3$), Vermelho de Metila ($\text{pK}_b = 9,0$), Azul de Bromotimol ($\text{pK}_b = 6,9$), Vermelho Fenol ($\text{pK}_b = 6,2$) e Fenolftaleína ($\text{pK}_b = 4,2$).

Tabela 1 – Determinação quantitativa de sítios básicos ativos de catalisadores heterogêneos.

Indicadores de Hammett	Alaranjado de Metila $\text{pK}_b = 10,5$ (mmol.g^{-1})	Verde de Bromocresol $\text{pK}_b = 9,3$ (mmol.g^{-1})	Vermelho de Metila $\text{pK}_b = 9,0$ (mmol.g^{-1})	Azul de Bromotimol $\text{pK}_b = 6,9$ (mmol.g^{-1})	Vermelho Fenol $\text{pK}_b = 6,2$ (mmol.g^{-1})	Fenolftaleína $\text{pK}_b = 4,2$ (mmol.g^{-1})	Total (mmol.g^{-1})
Zm-Mc ₁₀	-	1,333	-	0,066	-	-	1,40
Zm-Mc ₂₀	-	1,6	-	0,266	-	0,08	1,95
Zm-Mc ₃₀	-	0,166	-	0,126	-	-	0,29
Egs-Rce ₁₀	-	0,32	-	0,1	-	-	0,42
Egs-Rce ₂₀	-	0,346	-	0,033	-	0,1	0,48
Egs-Rce ₃₀	-	0,633	-	0,533	-	0,426	1,6
Qtz-Mc ₁₀	-	0,03	-	0,22	0,026	0,04	0,32
Qtz-Mc ₂₀	-	0,12	-	0,006	0,006	-	0,13
Qtz-Mc ₃₀	-	0,173	-	0,073	0,086	0,02	0,35
Anb-Qtz ₁₀	-	0,066	-	0,006	-	0,1	0,17
Anb-Qtz ₂₀	-	0,1	-	0,173	-	0,066	0,34
Anb-Qtz ₃₀	-	0,1	-	0,166	-	0,186	0,45

Fonte: Próprio autor, 2023.

Ao compararem-se os três catalisadores da série Zm-Mc, nota-se que o Zm-Mc₂₀ possui maior número de sítios ativos totais (**1,95 mmol.g⁻¹**), seguido pelo Zm-Mc₁₀ (**1,40 mmol.g⁻¹**) e por fim o Zm-Mc₃₀ com apenas **0,29 mmol.g⁻¹**. A referida série de catalisadores revelou sítios ativos com força básica entre $4,2 < H_- < 9,3$). O que nos leva a prever que no decurso do processo de síntese por impregnação a úmido houve a dopagem de íons Ca²⁺, que garante aos catalisadores o caráter básico.

O pó das cascas de ovos *in natura* não indicou a presença de sítios ativos básicos significando que não possui força básica elevada. Em contrapartida, os catalisadores da série Egs-Rce com diferentes teores de CaO incorporados à matriz rica em sílica (SiO₂) revelaram basicidade em relação aos indicadores de Hammett, quais sejam, verde de bromocresol, azul de bromotimol e fenolftaleína, cujos pK_b são 9,3; 6,9 e 4,2 respectivamente. Não foram detectados sítios básicos a partir da titulação em pK_b: 10,5 (alaranjado de metila), em pK_b: 9,0 (vermelho de metila) e em pK_b:6,2 (vermelho fenol) em nenhuma das séries de catalisadores. Este fato indica que nenhum dos catalisadores possui sítios ativos básicos com força muito fraca justificando o porquê de o alaranjado de metila, de o vermelho de metila e de o vermelho fenol não terem mudado de coloração para nenhuma das amostras analisadas no teste qualitativo.

Ao comparar-se os três catalisadores da série Qtz-Mc, verificou-se o Qtz-Mc₃₀ apresentou maior número de sítios ativos totais (**0,35 mmol.g⁻¹**), seguido pelo Qtz-Mc₁₀ com **0,32 mmol.g⁻¹** e por fim o Qtz-Mc₂₀ com **0,13 mmol.g⁻¹**. Sendo que o Qtz-Mc₁₀ apresentou sítios básicos com força mais elevada entre os três catalisadores avaliados (com sítios em pK_b: 9,3, pK_b:6,9, pK_b:6,2 e pK_b: 4,2), e o Qtz-Mc₃₀, apesar de ser o com maior quantidade de sítios básicos totais, foi o que apresentou maior número de sítios básicos em pK_b = 6,2 de maior valor (depois da fenolftaleína). O Qtz-Mc₂₀ apresentou menos sítios ativos básicos em comparação aos outros dois catalisadores.

Os catalisadores da série Anb-Qtz apresentaram resultados para sítios ativos apenas nos pK_a: 9,3; 6,9 e 4,2. No qual o catalizador Anb-Qtz₃₀ apresentou maior número de sítios totais entre os catalisadores Anb-Qtz com **0,45 mmol.g⁻¹** de força de basicidade, e apresentando maior quantidade de sítios ativos no pK_b 4,2 o que demonstra uma basicidade elevada. Seguido pelo Anb-Qtz₂₀ com **0,34 mmol.g⁻¹** e por fim o Qtz-Mc₁₀ com **0,17 mmol.g⁻¹**.

Da Silva et al. (2015), desenvolveram catalisadores heterogêneos visando a produção de biodiesel. Os catalisadores foram suportados com sílica amorfa e cristalina, contidas em pó de vidro, ancorados com fluoreto de potássio. Os ensaios de basicidade dos catalisadores KF-pó de vidro realizados pela técnica de indicadores de Hammett revelaram a presença de sítios básicos na ordem de 2,5 mmol. g⁻¹ de catalisador confirmando que a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) está extremamente ligada à basicidade do catalisador ao atingirem 98,3% de conversão do óleo de soja em biodiesel.

Diante do exposto, observam-se que é possível identificar-se quantitativamente os sítios ativos básicos presentes na superfície dos catalisadores heterogêneos pelo método de indicadores ácido-base de Hammett e dessa forma, compreender-se o comportamento e as propriedades desses materiais catalíticos de caráter básico.

CONCLUSÕES

O processamento de catalisadores sólidos através da técnica de impregnação a úmido foi eficaz e eficiente. Com o auxílio dos indicadores ácido base de Hammett foi possível quantificar a basicidade de uma série de catalisadores contendo matriz mesoporosa (SiO₂) extraída do quartzo (Qtz), da palha de milho (Zm) e da casca de arroz (Rce) e dopados com CaO extraído das conchas de sururu (Mc), de sarnambi (Anb) e da casca de ovos (Egs).

Os precursores Mc, Anb e Egs quando submetidos ao processo de pirólise adquirem elevado potencial de aplicabilidade na catálise visando garantir o caráter básico aos catalisadores estudados.

A série de catalisadores do tipo Zm-Mc, Egs-Rce, Qtz-MC e Anb-Qtz contendo diferente teores de CaO apresentaram força básica na ordem $4,2 \leq H_{-} \leq 9,3$ indicando que houve a impregnação de sítios ativos básico a partir da inserção do CaO na matriz mesoporosa

Quantificar esses materiais catalíticos em termos de basicidade é de fundamental importância para se compreender a influência dos catalisadores na produção de energia limpa e mitigar os impactos ambientais causados pela emissão de partículas degradadoras do meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio concedido pela FAPEMA, PRPGI-IFMA, IFMA-Campus Zé Doca, pelo IQ-UFRJ, pelo Departamento de Metal Mecânico (DMM) e pelo GPAQS para execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Castro, L. da S. Produção de biodiesel de óleo de algodão utilizando catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Universidade Federal do Espírito Santo**, Alegre, 2017.

Cordeiro, D. O. Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal**, RN, 2019.

Da Silva, E. S.; Antunes, A. C.; Antunes, S. R. M.; Keigelmeier, C. L.; De Oliveira, C. R.; Alves, H. J. Tratamento de SiO₂ proveniente de diferentes fontes de KF para obtenção de catalisadores básicos com atividade na reação de transesterificação. **Revista Tecnológica**, Ed. Especial, p23-32, 2015.

Fraile, J. M.; Garcia, N.; Mayoral, A. J. A.; Pires, E.; Roldan, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**. v. 364, p. 87-94, 2019.

Perez C. A. de C. Catalisadores modelo de cobalto em materiais nanoporosos ordenados. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, 2017.

Pimentel, L. E. Avaliação tecnológica da viabilidade da catálise heterogênea na produção industrial de biodiesel no Brasil. 2015. Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica) – **Universidade de Brasília, Brasília**, 2015

Salinas, D.; Guerrero, S.; Araya, P. Influência de acidez-basicidad em catalisadores de potássio suportado em óxido de titânio aplicado a la transesterificación de aceite de canola. **XXIII CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CATÁLISES**, Santa Fé, Argentina, 2012.

Shine, L. S. Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos. 2022. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - **Universidade Federal De São Carlos, São Carlos**, 2022.

Silva, L. C. A. D. Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação: efeito da composição química das argilas. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, **Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo**, 2013.

Da Silva, E. S.; Antunes, A. C.; Antunes, S. R. M.; Keigelmeier, C. L.; De Oliveira, C. R.; Alves, H. J. Tratamento de SiO₂ proveniente de diferentes fontes de KF para obtenção de catalisadores básicos com atividade na reação de transesterificação. **Revista Tecnológica**, Ed. Especial, p23-32, 2015.