

Efeito do tamanho de partícula na atividade de zeólitas MFI com acidez constante na reação de esterificação

Maria Eduarda Ribeiro^{1*}, Flávio Moraes de Assis¹, Dilson Cardoso¹

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

*mariaeduridarib@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho teve como proposta, aplicar zeólitas com estrutura MFI na forma protônica, com diferentes tamanhos de partícula e acidez constante, como catalisadores na reação de esterificação para obtenção do acetato de isopentila. De modo a investigar a influência do tamanho de partícula nas propriedades físico-químicas das zeólitas e seu impacto no desempenho catalítico. Observou-se que a redução do tamanho das partículas resultou em maiores conversões e valores de frequência de reação inicial (TOF₀). Como o número de sítios ácidos permaneceu constante, o aumento da atividade catalítica foi atribuído à maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, proporcionada pela diminuição do tamanho das partículas.

Palavras-chave: zeólita, acessibilidade, acidez, desempenho catalítico

RESUME – This work aimed to apply MFI zeolites in the protonic form, with different particle sizes and constant acidity, as catalysts in the esterification reaction for the production of isopentyl acetate. In order to investigate the influence of particle size on the physicochemical properties of the zeolites and their impact on catalytic performance. The decreasing particle size achievement to higher conversions and initial turnover frequency (TOF₀). With the number of acid sites constant, the enhanced catalytic activity was attributed to the improved accessibility of reactants to the active of sites, promoted by the smaller particle size.

Keywords: zeolite, accessibility, acidity, catalytic performance

Introdução

A produção de etanol na indústria sucroalcooleira tem resultado em uma grande quantidade de óleo fúsel, um subproduto rico em álcoois superiores, que vem sendo aproveitado como matéria-prima em diferentes processos. Especificamente, a obtenção do éster, acetato de isopentila tem se mostrado promissora nas indústrias alimentícias e farmacêutica, tanto por sua origem renovável quanto pelas diversas aplicações como aromatizantes. (1)

Industrialmente, os ésteres são obtidos por meio da esterificação na presença de catalisadores ácidos homogêneos, como o H₂SO₄, que, apesar de eficientes, apresentam desvantagens como toxicidade, corrosividade e difícil separação (2). Como alternativa, catalisadores ácidos heterogêneos, como as zeólitas, têm sido propostos por sua elevada acidez, relacionada à presença de sítios ácidos de Brønsted, facilidade de recuperação e redução de custos e danos ambientais. (3)

Zeólitas MFI protônicas podem ser utilizadas como catalisadores nessa reação. Entretanto, a presença exclusiva de microporos nesses materiais pode reduzir sua atividade

nessa reação, devido a restrições difusionais (4). Dentre os métodos para melhorar a acessibilidade aos seus sítios catalíticos, tem se: a inserção de mesoporos intracristalinos (5), o uso de precursores parcialmente cristalizado (6) e a redução do tamanho das partículas à escala manométrica (7).

Sabendo que modificações no procedimento de síntese permitem ajustar o tamanho final das partículas de zeólitas, neste trabalho avaliamos o efeito do tempo de envelhecimento e do teor de cátions na preparação de zeólitas de estrutura MFI, com o intuito de investigar o impacto do tamanho das partículas nas propriedades físico-químicas e na acessibilidade aos sítios ácidos, visando à obtenção do acetato de isopentila por meio da esterificação entre o isopentanol e ácido acético.

Experimental

Síntese da zeólita H-MFI

A síntese das zeólitas MFI com diferentes tamanhos de

partícula foi realizadas pelo método hidrotérmico, conforme descrito na literatura (8). A composição molar da mistura reacional foi: 30 SiO₂: 1 Al₂O₃: 0.15 Na₂O: 10 OH⁻: 10-30 TPA⁺: 1000 H₂O. Os materiais com diferentes tamanhos de partícula foram obtidos por meio da variação da quantidade de cátions TPA⁺ (10 ou 30) e do tempo de envelhecimento da mistura reacional, mantido até 168 horas.

Para obter a forma ácida, as zeólitas sódicas foram submetidas à troca iônica em três etapas de 1 hora cada, utilizando uma solução de cloreto de amônio (1 mol/L) à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se tratamento térmico em atmosférica estática num forno tipo mufla a 500 °C, durante um período de 4 horas.

Os catalisadores obtidos, com diferentes tamanhos de partícula, foram nomeados como HZ15-x-y, onde x representa a quantidade de cátion TPA⁺ (10 ou 30) utilizada na síntese, e y indica o tempo de envelhecimento (0 ou 168 horas). Assim, por exemplo, HZ15-10TPA-0h refere-se a um material sintetizado com 10 TPA⁺ e sem etapa de envelhecimento da mistura reacional. Portanto, os catalisadores preparados foram: HZ15-30TPA-0h, HZ15-10TPA-168h e HZ15-30TPA-168h.

Caracterização dos catalisadores

As zeólitas foram caracterizados por difração de raios X (DRX), realizada em difratômetro Rigaku Miniflex 600, utilizando radiação K_αCu, velocidade do goniômetro de 10°.min⁻¹.

As isotermas de fisissorção de N₂ dos catalisadores foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 350°C por 12 horas. As propriedades texturais, como volume de microporos (V_{micro}) e superfície específica externa (S_{ext}) foram estimadas pelo método t-plot.

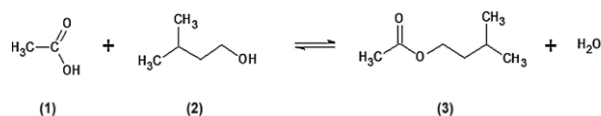
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio FEI Magellan 400L (2 kV). Através das micrografias, realizou-se a distribuição do tamanho de partículas das zeólitas sintetizadas com diferentes tamanhos, sendo contabilizados 100 diâmetros de cada amostra, por meio do software ImageJ. Com os dados obtidos, construíram-se histogramas de frequência, por meio dos quais foi possível determinar o diâmetro médio das partículas de cada catalisadores.

A razão Si/Al global dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), realizada em um microscópio FEI Inspect operado a 25 kV.

A acidez total das zeólitas foi quantificada por dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃). Para isso, as análises foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption.

Testes catalíticos

A reação de esterificação do isopentanol e ácido acético (Esquema 1).



Esquema 1. Esterificação entre (1) ácido acético e (2) isopentanol formando (3) acetato de isopentila.

Os testes catalíticos foram conduzidos em batelada, em um reator de vidro encamisado, à temperatura de 80°C. Utilizou-se uma razão molar de 1:2 (álcool: ácido) e 4% de catalisador, em relação à massa total da mistura reacional. A reação foi realizada por 120 minutos, e os produtos foram quantificados por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010) usando uma coluna RTX-1.

Resultados e Discussão

A partir da análise de DRX (Figura1a), verifica-se que os catalisadores sintetizados possuem o mesmo perfil, com picos mais intensos em ângulos 2θ localizados em 8,9; 9,1; 23,1; 23,4; 23,9 e 24,6°, característicos da estrutura MFI (9). Além disso, não foram identificadas outras fases cristalinas. Ao comparar os difratogramas das amostras (HZ15-10TPA-0h e HZ15-30TPA-0h) antes da etapa de envelhecimento com suas respectivas amostras envelhecidas (HZ15-10TPA-168h e HZ15-30TPA-168h), nota-se uma redução e alargamento dos picos característicos da estrutura MFI após o envelhecimento, indicando uma diminuição no tamanho das partículas (9).

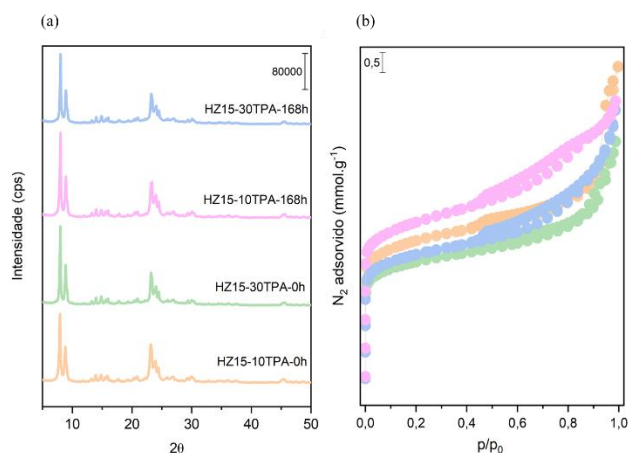


Figura 1. Difratogramas de raios-X (a) e isotermas de fisissorção de N₂ (b) dos catalisadores preparados com diferentes teores de cátions TPA⁺ e tempo de envelhecimento da mistura reacional.

Tabela 1. Propriedade texturais dos catalisadores: superfície externa específica (S_{ext}) e volumes de microporos (V_{micro}).

Catalisador	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)
HZ15-10TPA-0h	53,1	0,12
HZ15-30TPA-0h	48,6	0,10
HZ15-10TPA-168h	89,7	0,12
HZ15-30TPA-168h	63,1	00,1

S_{ext} e V_{micro} determinado pelo t-plot.

As isotermas de fisissorção de N_2 das amostras que não foram submetidas ao envelhecimento (HZ15-10TPA-0h e HZ15-30TPA-0h) apresentam maior capacidade de adsorção de N_2 em p/p_0 próximo de 1, indicando a presença de mesoporos interparticulares (10). Quando comparadas às isotermas das amostras envelhecidas, verifica-se que não há diferenças significativas entre elas. Entretanto, a aplicação do método t-plot revela um aumento da superfície externa, o que indica uma redução no tamanho das partículas das zeólitas. Isso sugere que a etapa de envelhecimento anterior ao tratamento hidrotérmico favoreceu a nucleação, resultando na diminuição do tamanho das partículas. Contudo, para confirmar esse resultado, essas amostras foram analisadas por microscopia (Figura 2).

A partir das micrografias de MEV (Figura 2), observa-se que todas as amostras são constituídas por nanopartículas com morfologia relativamente uniforme, as quais tendem a se agregar, formando aglomerados. Nas amostras HZ15-10TPA-0h (Figura 2a) e HZ15-30TPA-0h (Figura 2b), que não foram submetidas ao envelhecimento, observa-se um menor grau de aglomeração. Já nas amostras envelhecidas por 168 horas (Figura 2c e 2d), nota-se um aumento na aglomeração, acompanhado por uma redução no tamanho individual das partículas. Isso pode ser confirmado pela análise da distribuição de tamanho de partículas, que mostra uma diminuição nos diâmetros médios após o envelhecimento: as partículas das amostras não envelhecidas apresentavam tamanhos na faixa de 2 μm , enquanto as amostras HZ15-10TPA-168h e HZ15-30TPA-168h passaram a exibir diâmetros médios de aproximadamente 0,6 μm . Esses resultados indicam que a etapa de envelhecimento favoreceu a nucleação, resultando em partículas menores e, conseqüentemente, em maior área superficial externa, em concordância com os dados texturais (11).

As razões globais Si/Al dos catalisadores sintetizados estão apresentadas na Tabela 2, na qual se observa que as amostras preparadas na presença de diferentes teores de cátions e submetidas ou não a etapa de e envelhecimento apresentam razões Si/Al global semelhantes às da mistura racional. Para investigar mais detalhadamente a acidez dessas amostras, elas foram caracterizadas por meio da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃).

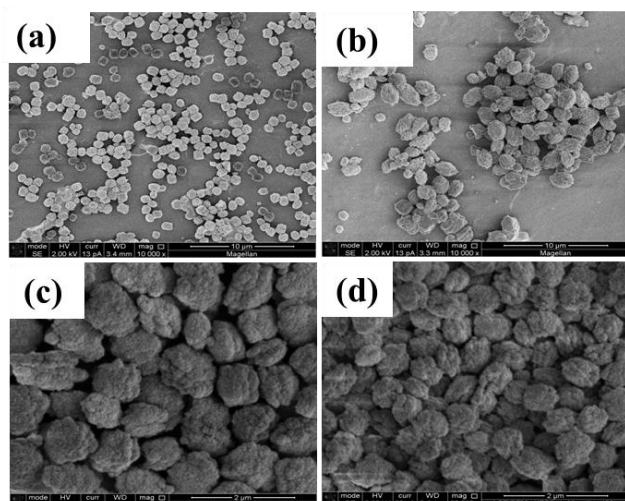


Figura 2. Micrografias das zeólitas com estrutura MFI, sintetizadas na razão Si/Al = 15, com diferentes teores de cátions TPA⁺ e submetidas ao envelhecimento por até 168 horas. (a) HZ15-10TPA-0h, (b) HZ15-30TPA-0h, (c) HZ15-10TPA-168h, (d) HZ15-30TPA-168h.

Tabela 2. Composição química das zeólitas protônicas sintetizadas e Quantificação total da acidez das zeólita sintetizadas diferentes teores de cátions TPA⁺ e submetidas ao envelhecimento por até 168 horas.

Catalisador	Si/Al	Pico (°C)	NH ₃ dessorvida ($\mu mol/g$)	NH ₃ Total dessorvida ($\mu mol/g$)
HZ15-10TPA-0h -	15,6	198	158	571
		337	413	
HZ15-30TPA-0h	15,3	198	172	514
		333	342	
HZ15-10TPA-168h	16,4	199	210	543
		320	333	
HZ15-30TPA-168h	17,7	198	177	597
		330	420	

Conclusões

Os catalisadores preparados com Si/Al=15 exibem quantidades totais de amônia dessorvida semelhantes, indicando que tanto o tempo de envelhecimento da mistura reacional quanto o aumento do teor de cátions TPA⁺ não promoveram modificações nas propriedades ácidas dos catalisadores. Com base nesses resultados, foi possível obter zeólitas com estrutura MFI que apresentam diferentes tamanhos de partícula, mantendo a composição química aproximadamente constante, ou seja sem alterações significativas nas propriedades ácidas. Esse fato é fundamental para a avaliação do impacto da superfície externa das partículas de zeólita na atividade catalítica.

Quanto aos resultados catalíticos (Figura 3a), verifica-se que maiores conversões foram alcançadas com o envelhecimento da mistura reacional na síntese com Si/Al=15, para ambos os teores de TPA⁺.

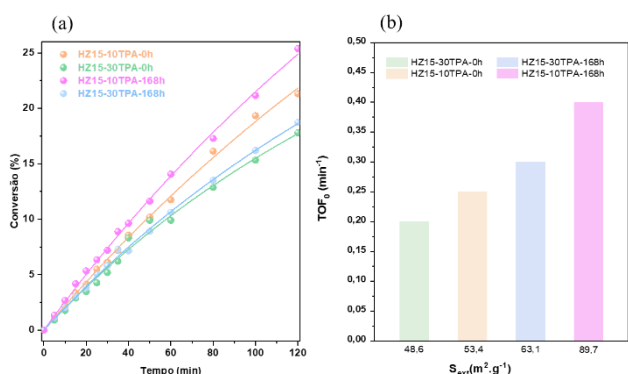


Figura 3. (a) Curvas cinéticas da reação de esterificação entre isopentanol e ácido acético. (b) TOF₀ da reação em relação à área superficial externa das zeólitas com diferentes teores de TPA⁺ e tempo de envelhecimento na síntese.

A análise das propriedades dos catalisadores mostra que, o aumento da superfície externa das zeólitas está relacionado ao aumento do TOF₀ (Turnover Frequency) no início da reação (Figura 3b). A zeólita HZ15-10TPA-168h, por exemplo, apresenta TOF₀ aproximadamente 1,5 vezes maior que a HZ15-30TPA-0h, apesar de ambas possuírem força e número de sítios ácidos na mesma faixa (12).

Nesse contexto, pode-se inferir que, a atividade catalítica pode estar relacionada à superfície externa dos catalisadores. Tal comportamento, pode ser associado à melhoria da acessibilidade das moléculas dos reagentes aos sítios ativos devido ao aumento da superfície externa das zeólitas, resultado da redução no tamanho das partículas, obtido por meio do ajuste das variáveis de síntese.

Zeólitas MFI com diferentes tamanhos de partícula e composição química praticamente constante foram obtidas por meio do ajuste do teor de cátions TPA⁺ e do tempo de envelhecimento da mistura reacional. Como resultado, observou-se um aumento na conversão do isopentanol à medida que o tamanho das partículas das zeólitas foi reduzido. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da área superficial externa, que favorece a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos da estrutura zeolítica.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da bolsa (processo n. 141539/2019-4) e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências

1. T. Massa; D. Raspe; M. Feiten; L.C. Filho; L. Silva. *J. Braz. Chem. Soc.* **2023**, 34, 153–166.
2. E. O. Akbay; M. R. Altiokka, *Appl Catal A*. **2011**, 396, 14–19.
3. I. Ogino; Y. Suzuki; S. R. Mukai, *Catal. Today*. **2018**, 62–69.
4. M. E. Ribeiro; K. N. Franke; P. M. Lima; D. Cardoso, *Catal. Today*, **2021**, 381, 209–214.
5. J.F. Silva; E.D.S. Ferracine; D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2022**, 331, 111640.
6. K.G. Haw; J.M. Goupil; J.P. Gilson; N. Nesterenko; D. Minoux; J.P. Dath; V. Valtchev, *New J. Chem*, **2016**, 40, 4307–4313.
7. J.G.P. Vicente; P.M. Lima; D. Cardoso, *Catal. Letters*. **2017**, 147, 880–892.
8. H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, Takashi Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mat*, **2011**, 145, 165–171.
9. R. Van Grieken; J. L. Sotelo; J. M. Menéndez; J. A. Melero, *Micropor. Mesopor. Mat*, **2000**, 39, 135–147.
10. H. Awala; J. P. gilson; R. Retoux; P. Boullay; J. M. Goupil; V. Valtchev; S. Mintova, *Nat. Mat*, **2015**, 14, 447–451.
11. M. S. Alipour; R. Halladj; S. Askari; E. Bagherisereshki, *J. Porous. Mat*, **2016**, 23, 145–155.
12. D. Barthomeuf, D., *Mater. Chem. Phys*, **1987**, 17, 49–71.