



Reação Modelo na Determinação de Acidez e Basicidade de Catalisadores Heterogêneos

João Victor Marques de Queiroz

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar, D. Sc.

Março de 2022

REAÇÃO MODELO NA DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ E BASICIDADE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

João Victor Marques de Queiroz

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Alexandre De Castro Leiras Gomes, D. Sc.

Pedro Nothaft Romano, D. Sc.

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Q3r Queiroz, João Victor Marques de
Reação modelo na determinação de acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos / João Victor Marques de Queiroz. -- Rio de Janeiro, 2022. 109 f.

Orientadora: Raquel Massad Cavalcante.
Coorientador: Eduardo Falabella de Souza-Aguiar.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Reação Modelo. 2. Catálise Heterogênea. 3. Catalisador. 4. Acidez e Basicidade. 5. Monografia (Graduação - UFRJ/EQ). I. Cavalcante, Raquel Massad, orient. II. Souza-Aguiar, Eduardo Falabella de , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

DEDICATÓRIA

Dedico essa monografia aos meus tios Alberto e Gildete, que são os anjos que lá de cima olham por mim assim como dedico ainda a todas as pessoas em vida que são anjos de Deus na Terra e que de alguma forma sempre estão a me ajudar e apoiar, que me permitiram até agora em nenhum momento pensar em desistir.

*“Não encontre um defeito, encontre uma solução.
Qualquer um sabe queixar-se.”*

Henry Ford

AGRADECIMENTOS

A minha trajetória na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, tem tanta gente para agradecer, que não conseguirei nesses parágrafos externar toda minha gratidão. Primeiramente, agradecer a Deus, pela oportunidade concedida de estudar na melhor universidade de engenharia química do Brasil, bem como permitir viver e dar forças mediante as dificuldades que surgiram nessa caminhada, sem o qual não poderia chegar ao fim.

Obrigado a toda minha família de sangue e de coração. Aos meus pais Marizete e João Paulo, que fizeram o possível e o impossível, para possibilitar a melhor educação que um jovem negro e periférico poderia ter, o exemplo da luta de vocês, moldaram o profissional dedicado que sou hoje. Obrigado as minhas mães de coração, Iara, Alexandra e Diana, que mesmo sem laços sanguíneos cuidam da minha pessoa como um filho biológico de vocês, me sentindo honrado e agraciado por esse sentimento.

Obrigado aos meus amigos Matheus, Joana Lídia, Bruna Alves, Bruna Pitta, Larissa Barros e Camila Castro, vocês me deram todo apoio e incentivo nessa trajetória, me ouviram e incentivaram em todos os momentos. Em especial, a Bruna Alves que muitas das vezes me trazia um choque de realidade e ao meu Matheus Nassaralla, que sempre trazia um ombro e uma palavra amigo, sempre preocupado comigo durante todos os momentos de graduação.

Agradecimento, em especial a minha orientadora Raquel Massad, que numa reunião de Semana de Escola de Química virou uma das amigas mais importante da minha vida que ganhei na Escola de Química. Possuidora de uma sinceridade singular, foi apoiadora e incentivadora da minha graduação, me ajudou e deu todo suporte para essa chegar nesse momento, foi quem esteve nos momentos baixos da minha graduação me mostrando que eu era capaz de concluir, mostrando que o amor ao ensino é um dos poderes mais transformadores na vida do ser humano.

Agradecimento que externo ao meu orientador Eduardo Falabella, que ao receber o convite, sempre se dispôs a ajudar e trazer ideias construtivas ao trabalho. Sempre solícito e disponível a ajudar, me indicando referências para estudo e fornecendo críticas para a melhor elaboração do trabalho. Um profissional exemplar e um professor excelente, que me dá honra de ser seu orientando neste trabalho e contribuir ainda mais para a ciência no nosso país.

Por último, agradecer aos amigos que essa graduação me proporcionou, que sempre me ajudaram e me ajudam, sendo pessoas que quero levar para vida, destacando-se, Virginia Correa, Felipe Silva, Michelly Miles, Alexandre Leiras, Karen Signori, Kese Pontes, Matheus Perrissé e Fernanda Fernandes. Esses anos não seriam tão perfeitos sem a presença de vocês.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

REAÇÃO MODELO NA DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ E BASICIDADE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

João Victor Marques de Queiroz

Março, 2022

Orientadores: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. Eduardo Falabella de Souza-Aguiar, D. Sc.

No intuito de se avaliar o emprego de um determinado catalisador heterogêneo em um processo industrial ou na fabricação de novos catalisadores, é necessário que as propriedades químicas sejam caracterizadas com o objetivo de averiguar se as propriedades do material catalítico são adequadas às condições de processo. Uma propriedade bastante importante na caracterização é a acidez e/ou basicidade dos sítios ativos presentes no material catalítico, que podem ser ácidos (Brønsted-Lowry e Lewis), básicos ou uma combinação da presença de ambos os tipos anteriores na estrutura (caráter bifuncional). Uma das técnicas de determinação do caráter ácido-base de catalisadores sólidos é a reação modelo, que consiste no emprego do catalisador em uma reação química que possui produtos distintos quando catalisadas em meios diferentes (ácido, básico ou anfótero), cuja principal vantagem da técnica é que sua determinação ocorre nas condições operacionais da escala industrial em que o catalisador é usado, proporcionando uma resposta acurada. A necessidade de conhecimento aprofundado da técnica impulsionou uma revisão da literatura que identificou as reações modelo mais utilizadas, a saber: teste alfa (identificação de sítios ácidos em zeólitas através da reação de craqueamento catalítico de n-hexano), conversão de MBOH (identificação de sítios ativos ácidos, básicos e bifuncionais de acordo com os produtos obtido na transformação química de 2-metilbut-3-en-1-in-2-ol), isomerização de but-1-eno (avaliação do caráter ácido ou básico do catalisador segunda a razão de isômeros cis/trans but-2-eno obtidos após conversão do reagente), desidratação e desidrogenação de isopropanol (identificação de sítios ativos ácidos ou básicos segundo a rota de conversão do álcool observada no meio reacional), condensação de Knoevenagel (identificação de sítios ativos básicos por meio da ocorrência de reação química entre benzaldeído e um composto com um grupo metileno ativo) e redução de Meerwein – Ponndorf – Verley (reação de transferência de hidrogênio de aldeídos e cetonas possibilitando a identificação da presença de sítios ácidos de Lewis, sítios básicos e sítios ácido-base). Para cada uma das reações estudadas no trabalho, foram reportados os aspectos mais importantes da técnica (produtos obtidos, condições experimentais, modelagem cinética e principais desvantagens) bem como estudos de caracterização de catalisadores que são consagrados na literatura e estudos de caracterização recentes. A revisão bibliográfica possibilitou identificar que todas as reações modelos apresentadas são ainda empregadas nos estudos das propriedades ácido-base dos catalisadores e que a escolha ou não de uma reação modelo na caracterização da acidez e basicidade dos materiais catalíticos é influenciada por dois fatores: o tipo de material catalítico e os tipos de sítios ativos a serem caracterizados pela técnica. Além disso, foi abordado o estudo de outras técnicas de caracterização de forma a estabelecer relações da reação modelo com as demais técnicas, dessa forma, fornecendo um reporte didático da temática apresentada.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução.....	1
Capítulo II – Objetivo	4
Capítulo III – Catálise Heterogênea	5
3.1. Propriedades Físicas	7
3.2. Propriedades Químicas.....	8
3.3. Propriedades Dinâmicas ou Catalíticas	9
3.4. Catalisadores Mássicos e Catalisadores Suportados	10
Capítulo IV – Acidez e Basicidade de Catalisadores Heterogêneos.....	11
4.1. Sítios Ácidos de Brønsted – Lowry (BAS).....	11
4.2. Sítios Ácidos de Lewis (LAS)	13
4.3. Sítios Básicos.....	14
Capítulo V – Reações Modelo.....	16
5.1. Teste Alfa	17
5.2. Conversão de 2-metilbut-3-en-1-in-2-ol (MBOH).....	21
5.3. Reação de Isomerização de But-1-eno.....	29
5.4. Reação de Desidratação e Desidrogenação de Isopropanol	38
5.5. Reação de Ciclização de Acetonilacetona	44
5.6. Condensação Knoevenagel	49
5.7. Reações de Transferência de Hidrogênio: Redução de Meerwein-Ponndorf-Verley	53
Capítulo VI – Técnicas de Caracterização de Sítios Ativos.....	63
6.1. Dessorção Programada de Temperatura	63
6.2. Microcalorimetria	66
6.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	69
6.4. Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN-MAS)	74
Capítulo VII – Considerações Finais	78
Referências Bibliográficas	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Produtos obtidos a partir do etanol por rotas catalíticas ácidas e básicas	2
Figura 2	Diagrama de energia potencial de uma reação catalítica heterogênea	5
Figura 3	Etapas de um processo catalítico heterogêneo	6
Figura 4	Seletividade em reações paralelas e em série	9
Figura 5	Formação de BAS em aluminossilicatos	12
Figura 6	Processo de desidroxilação em zeólitas	13
Figura 7	Sítios básicos na estrutura de zeólitas	15
Figura 8	Valores de α em zeólitas ZSM-5 em função da composição de Alumínio	19
Figura 9	Atividade de Craqueamento (valores parâmetro α) em função do volume do mesoporo	20
Figura 10	Reação modelo de conversão de MBOH	22
Figura 11	Mecanismo de reação de MBOH sobre catalisadores ácidos	22
Figura 12	Mecanismo de reação do MBOH sobre a superfície básica	23
Figura 13	Mecanismo da reação de conversão de MBOH na formação de MIPK	24
Figura 14	Mecanismo da isomerização de but-1-eno catalisada por sítios ativos ácidos	30
Figura 15	Mecanismo da isomerização de but-1-eno catalisada por sítios ativos básicos	31
Figura 16	Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em Sm_2O_3	32
Figura 17	Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em 5% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$	33
Figura 18	Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em SAPO – 5	34
Figura 19	Mecanismo LHHW para a reação de isomerização de but-1-eno	36

Figura 20	Mecanismo da Reação de Conversão do Álcool Isopropílico em catalisadores ácido-base	39
Figura 21	Taxas de Desidratação e Desidrogenação e Razão entre as taxas de catalisadores SnO ₂ – V ₂ O ₅	40
Figura 22	Relação entre Acidez Específica e Indicador de Basicidade	40
Figura 23	Mecanismo da Reação Modelo de Ciclização de Acetonilacetona	44
Figura 24	Mecanismo de Condensação de Knoevenagel usando Benzaldeído em Sítios Básicos	50
Figura 25	Esquema de reação de redução MPV em sítios ácidos e básicos	58
Figura 26	Mecanismo de Reação de MPV em catalisador ácido (A), básico (B) e bifuncional (C)	59
Figura 27	Reação catalítica de MPV do HMF para 2,5-bis(alcoximetil)-furano usando propano-2-ol	59
Figura 28	Reação modelo de conversão entre ciclopentanol e ciclohexanol em sítios ativos.	60
Figura 29	Diagrama Esquemático do Equipamento de Dessorção Programada de Temperatura	64
Figura 30	Curvas de Perfil em Análise TPD de Amônia em catalisadores silicoaluminofosfatos	65
Figura 31	Diagrama Esquemático do Microcalorímetro	66
Figura 32	Regiões em curva típica de calor diferencial de adsorção por quantidade adsorvida	67
Figura 33	Gráfico de calor diferencial de adsorção de CO ₂ em função da cobertura de adsorvato	68
Figura 34	Isoterma de adsorção de CO ₂ na temperatura de 25 °C	69
Figura 35	Diagrama de Blocos do Espectrofotômetro FTIR	71
Figura 36	Estruturas de espécies de carbonato em óxidos metálicos no espectro de IR.	72
Figura 37	Espectro FTIR de dióxido de carbono adsorvido em catalisadores mistos de Mg – Al.	73
Figura 38	Estrutura do espectrômetro de ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN – MAS)	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Índice alfa de catalisadores de aluminossilicato cristalino	19
Tabela 2	Distribuição de produtos na conversão de MBOH em catalisadores	25
Tabela 3	Catalisadores e condições operacionais usados da reação modelo de MBOH em trabalhos usando fluxo contínuo	26
Tabela 4	Catalisadores e condições operacionais usados da reação modelo de MBOH em trabalhos usando fluxo alternado	28
Tabela 5	Dados de razão cis/trans da reação de isomerização de but-1-eno no uso de catalisadores	31
Tabela 6	Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de Ountaksinkul e colaboradores	37
Tabela 7	Acidez e Basicidade de catalisadores óxidos pela reação modelo de decomposição de isopropanol	41
Tabela 8	Seletividades de DMF e MCP de catalisadores na reação modelo de ciclização da acetnilacetona	46
Tabela 9	Avaliação da basicidade de catalisadores heterogêneos pela condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e o cianoacetato de etila ou malononitrila	52
Tabela 10	Reagentes e catalisadores para a reação de redução MPV propostos por diversos autores	54
Tabela 11	Bandas de infravermelho referentes as diversas espécies de carbonato	73
Tabela 12	Mudanças de RMN de ^1H e classificação de hidroxilas em catalisadores sólidos	75
Tabela 13	Faixa de deslocamentos químicos em RMN de ^{27}Al de alguns estados de coordenação	76
Tabela 14	Moléculas de sonda e técnicas de RMN MAS usadas na identificação de sítios ativos ácidos	76

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAS	Sítio ácido de Brønsted – Lowry
DMF	2,5 – dimetilfurano
DOR	Rotação orientada dupla
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HMB	3-hidroxi-3-metil-2-butanona
HMF	5-hidroxi-metilfurfural
HTR	Reações de transferência de hidrogênio
IPA	Álcool isopropílico
IR	Infravermelho
LAS	Sítio ácido de Lewis
LHHW	Modelo de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson
MAS	Rotação de ângulo mágico
MBOH	2-metilbut-3-en-1-in-2-ol
MBYNE	3-metil-3-buten-1-ino
MCP	3 – metil – 2 – ciclopentanona
MIPK	3-metil-3-buten-2-butanona
MPV	Redução de Meerwein – Ponndorf – Verley
MQMAS	Rotação de múltiplos ângulos mágicos
PRENAL	3-metil-2-butenal
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Número de spin
SAPO	Silicoaluminofosfato
SAR	Razão sílica/alumina
TDP	Dessorção programada de temperatura
TOF	Frequência de rotatividade

Capítulo I – Introdução

A Catálise é a área da Cinética Química que estuda o uso de catalisadores e os processos catalíticos. O primeiro reconhecimento dessa área foi no ano de 1836 por Jöns Jacob Berzelius e posteriormente, pelo químico e filósofo Wilhelm Ostwald Park que, em 1895, usou a definição clássica de catalisador como uma substância ou mistura de substâncias que acelera uma reação química sem afetar a posição de equilíbrio e não são consumidas pela reação (HAGEN, 2015), recebendo o Prêmio Nobel de Química no início do século seguinte, em 1909, devido aos trabalhos desenvolvidos sobre catálise, marcando o início desse ramo de pesquisa.

Os pesquisadores desse campo de trabalho, tradicionalmente, dividem a catálise em três grandes áreas: catálise homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática. Na catálise homogênea, o catalisador utilizado no sistema reacional opera na mesma fase que os reagentes. Na catálise heterogênea, entretanto, o catalisador está numa fase diferente da fase em que estão presentes os reagentes; geralmente, o catalisador é sólido enquanto os reagentes estão em fase líquida ou gasosa. Por último, na catálise enzimática, ocorre o uso de proteínas especializadas e enzimas, visto pelos especialistas como um caso especial de catálise heterogênea.

A catálise desempenha um papel preponderante em nossa sociedade atualmente, visto que cerca de 85 – 90% dos processos químicos existentes da indústria química incluem pelo menos uma etapa catalítica no seu processo de fabricação, sendo que deste percentual, 80% dos processos utilizam catalisadores heterogêneos (VÉDRINE, 2019 e ZAERA, 2002), destacando-se processos de fabricação de combustíveis, algumas *commodities* (metanol e etilenoglicol) e de fármacos, refino de petróleo, processamento petroquímico e muitos outros produtos ou insumos que são consumidos diariamente.

A grande procura de inserir etapas catalíticas em rotas químicas em escala industrial está atrelada à preocupação atual em realizar processos ambientalmente sustentáveis, que possibilitam a formação do produto desejado de maneira rápida (altas taxas de produção) associada a uma menor utilização de recursos gerando menos resíduos. Nesse ponto, entra uma característica dos catalisadores que não está presente na definição clássica de Ostwald (HAGEN, 2015): a seletividade, que permite que entre os diversos produtos prováveis sejam obtidos os produtos desejados para uma determinada reação (ROTHENBERG, 2017).

A seletividade de um catalisador heterogêneo está diretamente atrelada às suas propriedades texturais e químicas, logo, a caracterização do material catalítico sólido é de grande importância, pois propriedades como área superficial, volume de poros, distribuição de

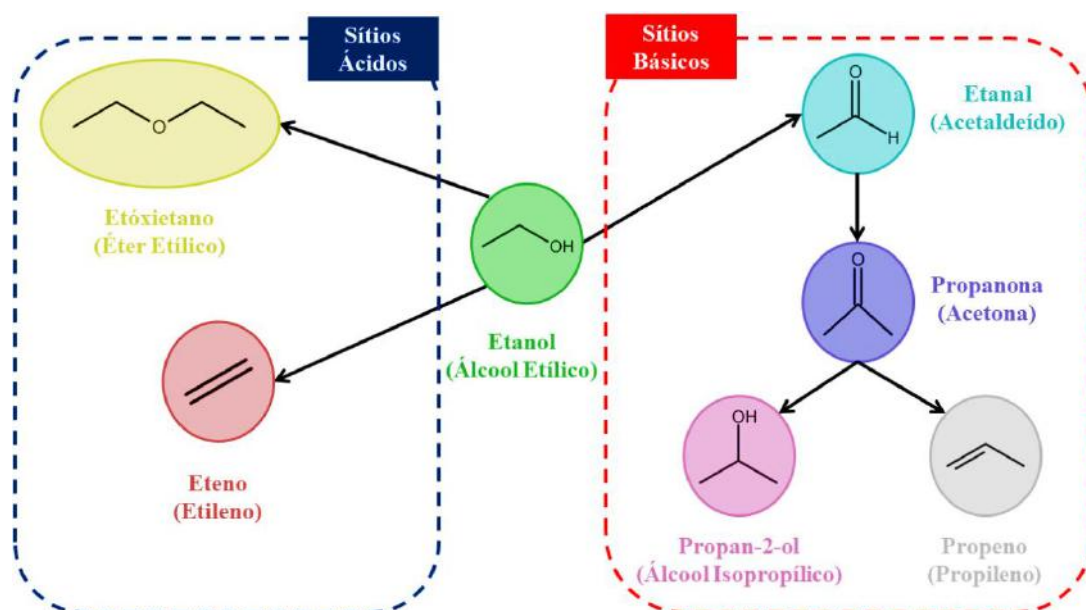
poros, porosidade e a natureza ácido-base dos sítios ativos possuem influência direta sobre o número e a acessibilidade dos sítios ativos (VAZZOLER, 2019).

Entre as propriedades químicas, a determinação do caráter ácido-base é vital para o desenvolvimento de novos catalisadores ou estudo da influência de catalisadores em processos químicos, visto que reações podem gerar produtos distintos em diferentes meios reacionais, ou seja, uma determinada reação catalisada em meio ácido leva à formação de um certo produto enquanto que a mesma reação catalisada em meio básico gera um produto totalmente distinto.

Uma das técnicas de determinação de acidez e basicidade de catalisadores é a realização de reações modelo, que associadas a diversas técnicas espectrométricas podem emitir informações sobre o comportamento ácido-base do catalisador e dessa forma, obter conhecimento sobre quais produtos podem ou não ser obtidos no emprego de um catalisador dada uma condição operacional de processo.

Entre os processos industriais em que a utilização de tal técnica de caracterização apresenta bastante potencial na indústria química, destaca-se a conversão do etanol. Na presença de catalisadores com sítios ativos ácidos ocorre a desidratação do reagente, produzindo eteno (altas temperaturas) e éter dietílico (baixas temperaturas), enquanto que em presença de materiais catalíticos com sítios ativos básicos ocorre a desidrogenação do insumo químico formando acetaldeído, acetona (reação aldólica), IPA (excesso de hidrogênio) e propeno (XIA et. al, 2017). A Figura 1 ilustra as rotas químicas de conversão do álcool etílico na presença de sítios ativos ácidos e básicos.

Figura 1: Produtos obtidos a partir do etanol por rotas catalíticas ácidas e básicas



Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de Xia et. al, 2017)

Assim, a partir dos conhecimentos da acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos, um produto ou mais podem ser obtidos de maneira seletiva no processo partindo do etanol como matéria-prima. Portanto, visando à compreensão acerca das reações modelo empregadas para a formulação de testes de caracterização de acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos, este trabalho propõe realizar uma revisão da literatura de tal técnica mencionada, reportando as variáveis mais importantes no processo tecnológico bem como os catalisadores que foram avaliados pela mesma técnica e o emprego industrial realizado.

Capítulo II – Objetivo

A presente monografia é elaborada com o objetivo de fazer uma revisão da literatura acerca da utilização das reações modelo como ferramenta da caracterização ácido-base de catalisadores heterogêneos, identificando as reações modelos mais utilizadas para essa finalidade, os parâmetros mais importantes de cada uma das técnicas (reagentes, equipamentos, concentrações de operação e produtos) e a quais catalisadores a técnica de reação modelo já foi aplicada (estudo de caso).

No intuito de concluir o referido objetivo, o trabalho é organizado da seguinte forma:

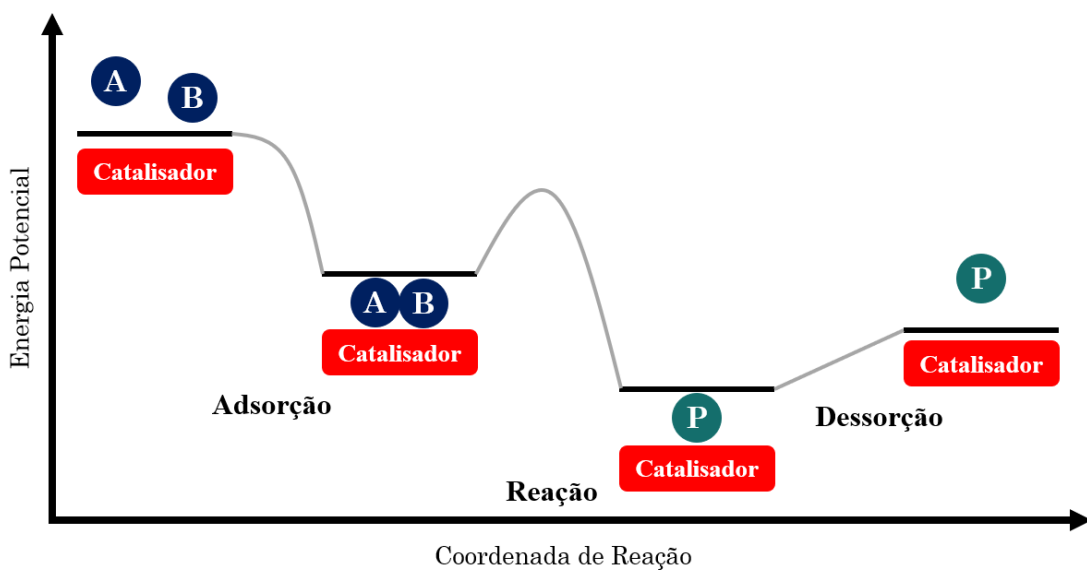
- Capítulo III – Cinética Heterogênea: esse capítulo aprofunda-se na ideia de cinética heterogênea trazendo todas as características importantes do processo na ótica reacional e difusional e as características importantes de um catalisador.
- Capítulo IV – Acidez e Basicidade de Catalisadores Heterogêneos: informa como é realizada a avaliação de acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos.
- Capítulo V – Reações Modelo: reporta o conceito de reação modelo e como está associado à caracterização de catalisadores heterogêneos.
- Capítulo VI – Caracterização de Catalisadores: no sexto capítulo apresentam-se quais técnicas auxiliares são usadas no processo de confirmação dos sítios ativos presentes definidos na reação modelo empregada.
- Capítulo VII – Conclusão: por último, no sétimo capítulo as conclusões do trabalho e perspectivas futuras de trabalho

Capítulo III – Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea trabalha com reações catalíticas que envolvem mais de uma fase no sistema reacional. Geralmente, tratam de transformações químicas que apresentam a presença de um catalisador em fase sólida enquanto os reagentes e produtos envolvidos no processo estão na fase líquida ou gasosa (FOGLER, 2016). A grande vantagem desse tipo de catálise está no fato de que os catalisadores utilizados são recuperados do sistema por métodos simples de separação, podendo ser reutilizados, trazendo uma economia atrativa à planta industrial dado o elevado custo dos catalisadores (HAGEN, 2015).

Uma reação catalítica heterogênea é explicada por alguns mecanismos, por exemplo o mecanismo de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson e o mecanismo de Eley-Rideal (SCHMAL, 2018; NIEMANTSVERDIET, 2007 e TAKIGAWA *et. al*, 2018). Nesses mecanismos, a reação se inicia quando ocorre a adsorção das moléculas de reagentes na superfície do catalisador, onde haverá a quebra ou enfraquecimento das ligações intramoleculares. Depois, as espécies adsorvidas reagem na superfície do material catalítico, em uma ou várias etapas consecutivas e, por último, os produtos são dessorvidos da superfície para outra fase presente no meio reacional, regenerando ao final desse processo os sítios ativos na superfície e podendo iniciar, novamente, um novo ciclo catalítico. A Figura 2 reporta um gráfico qualitativo da energia potencial das três etapas mencionadas conforme o caminho da reação.

Figura 2: Diagrama de energia potencial de uma reação catalítica heterogênea

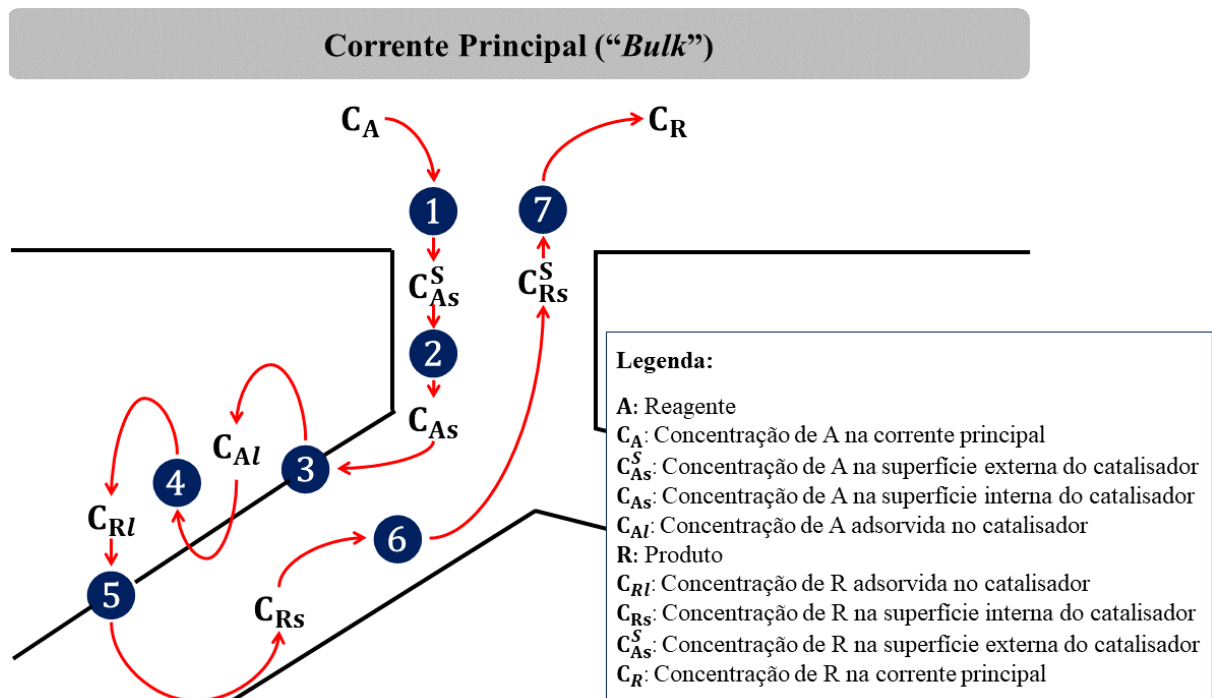


Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de TAKIGAWA *et. al*, 2018)

Além da transformação química existem etapas de transferência de calor e de massa que influenciam o progresso da reação química. Esses fenômenos de transporte presentes estão associados ao transporte dos reagentes até o meio em que se encontra o catalisador e as interações entre o fluido e sólido nas condições de processo. Dessa forma, grande parte da literatura (HAGEN, 2007; FOGLER, 2016; FROMENT, BISCHOFF e DE WILDE, 2011), aponta sete etapas para um processo catalítico heterogêneo genérico, descritas a seguir e uma ilustração do processo é apresentado na Figura 3.

1. Transporte dos reagentes da corrente principal (“bulk”) para a superfície do catalisador
2. Transporte dos reagentes nos poros do catalisador (superfície catalítica interna).
3. Adsorção de reagentes na superfície do catalisador
4. Reação química na superfície do catalisador
5. Dessorção dos produtos na superfície do catalisador
6. Difusão dos produtos presente nos poros do catalisador de volta à superfície da partícula
7. Difusão dos produtos da superfície da partícula para o fluxo principal de fluido (“bulk”)

Figura 3: Etapas de um processo catalítico heterogêneo



Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de FROMENT, BISCHOFF e DE WILDE, 2011)

A função principal do catalisador é fornecer um caminho energeticamente favorável para a reação desejada, diminuindo a energia de ativação da reação quando comparada à mesma sem o catalisador, aumentando sua velocidade (NIEMANTSVERDRIET, 2007). Além da sua função principal, outros atributos do catalisador heterogêneo são requisitados para esse mecanismo ocorrer com uma produção significativa, como a 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 uma boa acessibilidade de reagentes e produtos aos sítios ativos do catalisador (ERTL et al., 2008).

Devido à procura de um catalisador sólido que atenda às exigências mínimas de uma determinada aplicação industrial, é importante o estudo das propriedades desses materiais, que podem ser classificadas em dinâmicas (ou catalíticas), químicas e físicas que serão discutidas individualmente nas seções desse capítulo. O estudo dessas propriedades é importante, porque a escolha de um catalisador ou um projeto de desenvolvimento de catalisador para determinado processo considera um aprimoramento das propriedades físicas, químicas e dinâmicas. (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

3.1. Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos catalisadores dizem respeito ao aspecto físico do material catalítico, e estão inclusas nessa classe, o tamanho de partícula, densidade, volume de poro, porosidade, tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro, área de superfície BET, concentração de sítio ativo (área de superfície catalítica) e dispersão.

A densidade é definida como quantidade de massa por unidade de volume, e nesse caso, pode ser reportada de três formas: densidade do leito (ρ_b , quando o volume apurado é do leito), densidade da partícula (ρ_p , em que o volume calculado é o volume do *pellet*) e densidade do sólido (ρ_s , cujo volume avaliado é o do próprio sólido). Na prática, as quantidades de catalisador são especificadas, geralmente, com base no volume e na densidade da partícula, também conhecida a densidade aparente (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

As densidades são importantes para avaliação de outros parâmetros, como por exemplo, quando a densidade da partícula é usada para o cálculo do módulo de Thiele¹, enquanto a

¹ Módulo de Thiele Generalizado (Φ): Razão entre a taxa de reação química de primeira ordem e a taxa de transferência de massa por difusão. Esse parâmetro é um indicativo de qual etapa (difusão interna ou reação na superfície) é limitante na velocidade global da reação.

densidade do leito e da partícula são utilizadas na determinação da porosidade da partícula. A porosidade, por sua vez é definida como a razão do volume de vazios em relação ao volume total presentes numa partícula, equivalente à razão entre densidade do leito pela densidade da partícula, cuja importância está na sua utilidade no cálculo e na modelagem das resistências de difusão de poros e de transferência de massa de filme (FOGLER, 2016).

A porosidade tem relação direta com as propriedades físicas referentes às dimensões dos poros: tamanho e volume dos poros. O tamanho do poro é definido como a distância entre duas paredes opostas do poro, embora no contexto de catálise seja comum referir-se ao diâmetro do poro (d_p) como magnitude de tamanho devido à geometria cilíndrica de poros adotada (SALAMON, 2014 e ERTL et. al, 2008). Segundo a IUPAC, o tamanho do poro é classificado em três categorias conforme o tamanho do diâmetro, a saber: microporo ($d_p < 2$ nm), mesoporo (2 nm $< d_p < 50$ nm) e macroporo ($d_p > 50$ nm).

O volume de poro, por sua vez, é definido como o volume ocupado pelos espaços vazios existentes nos poros do catalisador, sendo também classificado usando-se as mesmas três categorias envolvidas no tamanho do poro (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). A combinação do tamanho e volume dos poros permite inferir a distribuição de poros dentro do catalisador, que é um parâmetro que está relacionado com a área total do sólido (SILVA, RODRIGUES e NONO, 2008). Além disso, o tamanho do poro do material catalítico permite compreender se o catalisador atuará como uma peneira molecular, que são catalisadores com tamanhos pequenos o suficiente para admitirem a entrada de pequenas moléculas nos interstícios e a restrição de moléculas grandes.

A área superficial de um catalisador indica a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos na interface sólido-fluido e determina o quanto significativa é a velocidade da reação. A magnitude dessa área é provida por uma estrutura de poros interna. Por último, a área da superfície catalítica é uma medida da concentração de sítios ativos disponíveis para a adsorção dos reagentes numa reação química e seu valor é relacionado à área superficial disponível, tornando a área superficial uma propriedade importante na caracterização do catalisador (ERTL et. al, 2008).

3.2. Propriedades Químicas

As propriedades químicas são aquelas que estão relacionadas à estrutura química do material e incluem acidez e basicidade, a composição da superfície (composição química por elemento), estado de oxidação da fase catalítica (estado químico de valência) e estrutura

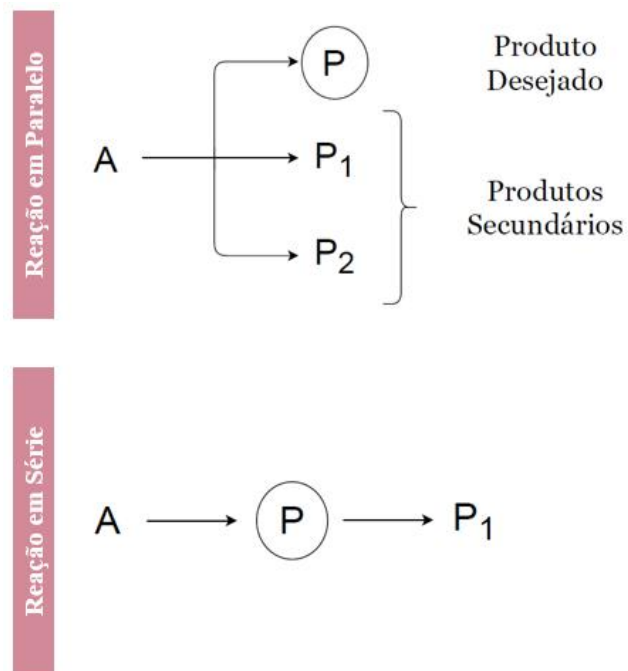
(arranjo geométrico dos átomos, elétrons e ligações dos átomos que compõem o material). As propriedades químicas são importantes, pois todas as propriedades catalíticas sofrem influências de uma ou mais propriedades dessa categoria.

3.3. Propriedades Dinâmicas ou Catalíticas

As propriedades dinâmicas ou catalíticas dos catalisadores são propriedades que se concentram no comportamento do material catalítico durante a transformação química, e nessa classificação estão presentes propriedades catalíticas, como atividade, seletividade, estabilidade e frequência de rotatividade.

A seletividade indica a fração do material de partida convertida no produto desejado em detrimento dos demais produtos existentes no meio reacional. O valor dessa propriedade pode ser expresso como a razão da quantidade ou taxa relativa do produto desejado pela quantidade de reagente convertida, indicando informações sobre o curso da reação (HAGEN, 2015). Outra forma de cálculo da seletividade é a razão da quantidade de produto desejado formado pela quantidade dos outros produtos obtidos na reação. A Figura 4 apresenta esquema de reações paralelas e sequenciais onde a seletividade está relacionada com a produção de um produto P desejado obtido a partir de uma matéria-prima A.

Figura 4: Seletividade em reações paralelas e em série



Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de HAGEN, 2015)

A atividade, por sua vez, é uma propriedade que mensura o quão rápido uma ou mais reações ocorrem na presença do material catalítico. A atividade pode ser definida em termos de cinética ou de um ponto de vista mais prático. Num tratamento cinético formal, é apropriado expressar a atividade por meio da taxa de reação ou equivalente, medida em condições específicas de temperatura, pressão, conversão e concentração que estarão presentes no reator (ERTL et al., 2008).

Outra propriedade catalítica importante é a estabilidade que representa uma medida do declínio da atividade em condições especificadas, indicando a vida útil da matéria-prima catalítica em reatores industriais (HAGEN, 2015). A estabilidade é avaliada em três aspectos (químico, térmico e mecânico) sendo influenciada por vários fatores, incluindo decomposição, coque e envenenamento.

Por último, a frequência de rotatividade (TOF, do inglês “*turnover frequency*”) é um parâmetro que quantifica a atividade específica de um sítio catalítico para uma reação sob condições reacionais definidas pelo número de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem no sítio por unidade de tempo (HAGEN, 2015).

3.4. Catalisadores Mássicos e Catalisadores Suportados

Os catalisadores heterogêneos são classificados, segundo o procedimento de preparação, em duas principais categorias: catalisadores mássicos e catalisadores suportados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa (componente químico responsável pela ocorrência da reação química de interesse), como exemplo, os catalisadores de óxidos metálicos e zeólitas (SILVA; RODRIGUES & NONO, 2008 e AFONSO et. al, 2003). Por outro lado, os catalisadores suportados são os materiais em que a fase ativa está dispersa sobre uma substância menos ativa, denominada suporte, cuja função é fornecer ao material fabricado elevada porosidade e resistência mecânica (FOGLER, 2016 e BERROCAL, 2005).

Na produção de um catalisador suportado, a deposição do componente ativo no suporte desejado ocorre de diversas formas, destacando-se o processo de impregnação que consiste no contato do suporte sólido com uma solução contendo a fase ativa, finalizando o processo de fabricação com a filtração, secagem e calcinação do catalisador resultante (ROTHENBERG, 2017). Caso o volume de solução empregado seja igual ao volume de poros o processo é denominado de impregnação seca, caso contrário, quando o volume de solução excede o volume dos poros do suporte, o processo é chamado de impregnação úmida (HAGEN, 2015).

Capítulo IV – Acidez e Basicidade de Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores são frequentemente desenvolvidos para um processo particular, isto é, para uma determinada reação química em um reator específico sob certas condições. Nesse ponto de vista, uma das formas para atingir valores altos de rendimento e seletividade da reação é utilizar ácidos e bases sólidas, também conhecidos por catalisadores ácido-base, como catalisadores heterogêneos dessas transformações. Esse mecanismo de catálise está presente em diversos processos nas indústrias de refino de petróleo, petroquímica, farmacêutica, agroquímica, de aromas e de fragrâncias (KARGE, 2008).

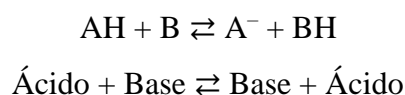
Os benefícios da aplicação em processos industriais de ácidos e bases sólidos são os mesmos já citados pela catálise heterogênea como facilidade de separação e reuso gerando baixos custos de produção, maior segurança e fácil manuseio na escala industrial quando comparado a catalisadores homogêneos de mesma finalidade que podem ser extremamente corrosivos (SHELDON; ARENDS e HANEFELD, 2007).

Dessa forma, a determinação do caráter ácido ou básico dos sítios ativos de catalisadores heterogêneos é de grande interesse para prever e controlar seu comportamento catalítico, devido à conversão e a seletividade de uma reação química serem influenciadas pela natureza, quantidade (concentração ou densidade) e força dos sítios ativos ácidos ou básicos presentes no material (GERVASINI e AUROUX, 1991).

Na literatura, existem três categorias de sítios ativos de catalisadores ácido-base: sítios ácidos de Brønsted – Lowry, sítios ácidos de Lewis e sítios básicos. Cada um desses tipos de sítios será estudado nas seções seguintes.

4.1. Sítios Ácidos de Brønsted – Lowry (BAS)

Segundo a concepção dos químicos Johannes Nicolaus Brønsted e Thomas Martin Lowry, ácido é definido como toda espécie química capaz de doar prótons, enquanto uma base é definida como toda espécie capaz de receber prótons, sendo essa partícula fundamental representada pelo cátion do átomo de hidrogênio (H^+) (BRØNSTED, 1928). A representação desse conceito, denominado Brønsted – Lowry, pode ser representada pelas seguintes equações químicas:

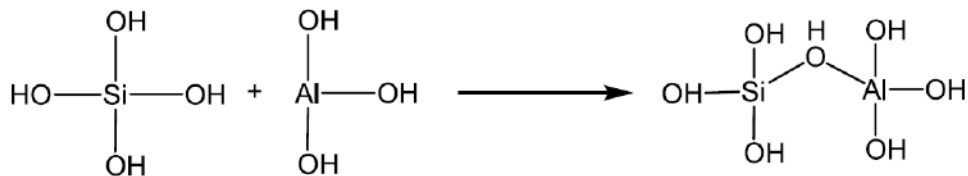


Portanto, um sítio ácido de Brønsted - Lowry ou BAS (*Brønsted Acid Site*) é um local disponível para reação dentro do catalisador ácido-base que apresenta um grupo doador de prótons, representado geralmente pela existência de grupos hidroxilas (–OH) em superfícies de óxidos (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A existência desses grupamentos hidroxilas na estrutura do material é oriunda da modificação de átomos presentes na rede cristalina por outro átomo de um estado de oxidação em uma unidade inferior do substituído, gerando na rede cristalina uma carga líquida negativa o que leva a inserção de prótons no material para realizar a neutralização de cargas e a consequente formação de grupos ácidos (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2017).

Um exemplo da presença de BAS ocorre na formação de aluminossilicatos cristalinos, ou seja, zeólitas. As zeólitas que apresentam apenas átomos de silício (número de oxidação +4) na sua estrutura, são eletricamente neutras. Quando átomos de Si são substituídos por átomos de alumínio (número de oxidação +3) em sua rede para formação do material aluminossilicato, geram no sistema uma carga negativa que é balanceada por prótons, gerando grupos hidroxilas ou cátions metálicos que são chamados na literatura de “cátions de compensação” (AUROUX, 2006 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Formação de BAS em aluminossilicatos

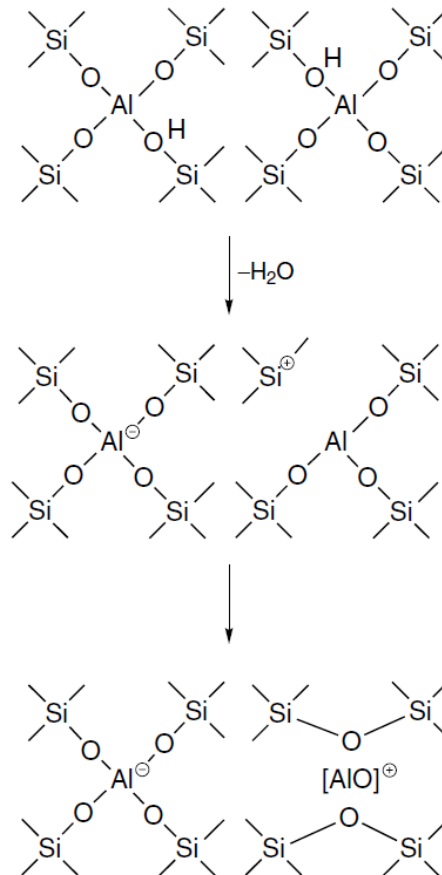


Fonte: LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008

Quanto maior a quantidade de prótons no material, maior será a densidade de sítios ácidos de Brønsted do material catalítico. No caso das zeólitas aluminossilicato, a acidez de Brønsted está diretamente relacionada com a razão de átomos de silício por átomos de alumínio, denominada de SAR (*silica/alumina ratio*), que indica que quanto menor essa razão mais átomos de alumínio estão presentes, portanto, mais prótons são adicionados ao catalisador até um certo limite, porque existindo átomos de alumínio em abundância a força dos sítios diminui e pode comprometer a estrutura da rede cristalina do material (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Os sítios ácidos de Brønsted – Lowry assim como são formados no catalisador também podem ser removidos do material, através, por exemplo, do aquecimento em uma corrente inerte de gás ou vácuo, isto é, via um processo de desidroxilação (KARGE, 2008). Na Figura 6, é apresentado um esquema do processo de desidroxilação em uma zeólita para tal finalidade.

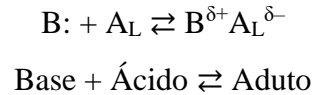
Figura 6: Processo de desidroxilação em zeólitas



Fonte: KARGE, 2008

4.2. Sítios Ácidos de Lewis (LAS)

Enquanto a definição de ácido e base pela teoria de Brønsted – Lowry parte de uma visão protônica, a definição de ácido e base elaborada pelo físico-químico norte – americano Gilbert Newton Lewis parte de um conceito eletrônico: ácido é toda espécie química que éceptor de par de elétrons, em contrapartida, base é toda espécie química que é doadora de par de elétrons (Lewis, 1938). O conceito de Lewis é ilustrado pela equação química a seguir, que apresenta uma reação entre um ácido (A) e uma base (B):



A partir da descrição ácido-base de Lewis, define-se sítio ácido de Lewis ou LAS (*Lewis Acid Site*) como um local disponível para reação dentro do catalisador ácido-base que apresenta um grupo aceptor de elétrons. Nos ácidos sólidos, a acidez de Lewis está associada aos sistemas não próticos oriundos da interação principalmente com metais de transição através de seus orbitais d incompletos, aptos para receber elétrons (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Um exemplo da ocorrência de LAS é na formação de clusters de óxidos de alumínio no interior dos poros das zeólitas pela extração do alumínio da rede, cuja estrutura apresenta átomos de alumínio em coordenação octaédrica e tetraédrica, gerando uma estrutura capaz de receber elétrons. (LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

Uma observação importante é em que grande parte dos catalisadores heterogêneos, os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis estão presentes simultaneamente na estrutura do material, sendo praticamente impossível existir um único tipo de sítio ácido presente (LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008). Essa verificação traz consigo a necessidade do profissional de catálise conhecer qual(is) tipo(s) de sítio(s) ativo(s) ácido(s) são determinados pelas técnicas de caracterização escolhidas na hora de determinar a acidez dos materiais catalíticos.

4.3. Sítios Básicos

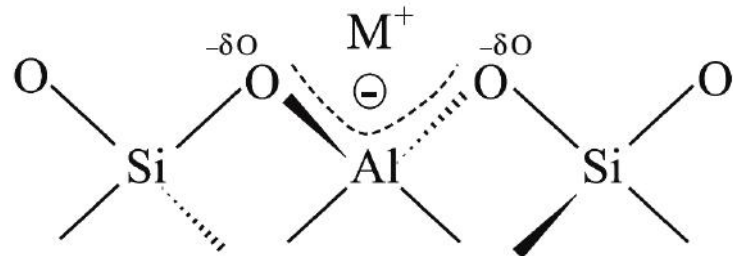
Analisando os conceitos de basicidade de Brønsted – Lowry e de Lewis, percebe-se que no ponto de vista do primeiro autor as espécies capazes de aceitar um próton são denominadas base, ao passo que, para o segundo autor uma base seria uma espécie capaz doar elétrons, uma vez que possuem pares de elétrons isolados. Portanto, uma base de Lewis é, na prática, equivalente a uma base de Brønsted.

Nesse sentido, os sítios básicos são definidos como locais disponíveis para reação dentro do catalisador ácido-base que apresentam um grupo com caráter básico. Os catalisadores básicos podem ser: compostos básicos suportados, óxidos básicos de alcalinos terrosos ou mistura de óxidos como perovskita ou hidrotalcita (SPEIGHT, 2017).

No aspecto prático, os sítios básicos estão associados à presença de átomos de oxigênio estruturais próximos aos cátions compensadores de carga e a força desse centro ativo depende, principalmente, da acidez do cátion compensador de carga (MARTINS e CARDOSO, 2006 &

ALMEIDA et. al, 2010), conforme a Figura 7, que ilustra a presença de sítios ativos básicos na estrutura de uma zeólita.

Figura 7: Sítios básicos na estrutura de zeólitas



Fonte: MARTINS e CARDOSO, 2006

Capítulo V – Reações Modelo

No desenvolvimento de catalisadores como na construção de rotas catalíticas é fundamental que tanto os fabricantes como os usuários devam dispor de métodos simples e precisos para caracterização dos materiais produzidos ou utilizados. Existe uma diversidade de métodos para caracterizar sítios ácidos e básicos de catalisadores, incluindo FT-IR, ESR, NMR, Raman, UV-Vis, XPS, microcalorimetria de adsorção, dessorção programada por temperatura (TDP) associada a moléculas de sonda (GUISNET, 1985 e MA & ZAERA, 2006).

Entretanto, a maioria das abordagens descritas enfrenta o problema de que a medição e a descrição dos sítios ativos são feitas em condições operacionais distantes daquelas aplicadas no processo químico em escala industrial, o que coloca em xeque se os sítios caracterizados existem ou não nas as mesmas condições em que processo catalítico será executado (GUISNET & PINARD, 2018 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

Uma alternativa de solucionar essa problemática é utilizar uma reação catalítica modelo, definida como uma reação química de teste que permita distinguir a natureza, a força e o número de sítios ativos do catalisador, afinal, a única e melhor maneira de confirmar ou verificar atuação de um material dito catalisador é testando o mesmo em uma reação química (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2017 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008). Obviamente, quanto mais próxima as condições de testagem forem das condições de transformação industrial, mais precisa será a avaliação do catalisador; porém, nessas exigências a caracterização torna-se mais cara e demorada (GUISNET, 1990).

As reações modelo são escolhidas para estabelecer uma escala de acidez e basicidade bem como a identificação de sítios ativos ácidos e básicos, através da análise de uma reação química (isomerização, conversão, óxido-redução, craqueamento). O material de partida apresentará um produto quando a reação for catalisada em meio ácido e outro produto diferente quando catalisada em meio básico (VÉDRINE, 2015 e ONO & HATTORI, 2012). Cabe ressaltar, que em certas condições pode existir um terceiro caminho reacional gerando um novo produto em meio anfótero.

Na literatura, é reportado que a reação modelo escolhida deve satisfazer sempre duas condições para que seu uso seja apropriado: primeiro, que a reação deve prosseguir ao longo de um caminho no qual reações colaterais extensas não devem ocorrer e segundo, que a conversão durante a reação seja um valor baixo que possibilite medir diretamente as taxas de reação por método diferencial (LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008). A primeira condição está

associada ao fato que se houver várias reações colaterais existirá uma infinidade de produtos que apresentarão um trabalho inviável nas metodologias de caracterização, enquanto a segunda condição está associada ao fato de evitar que os resultados estejam influenciados por restrições termodinâmicas e excluir a influência na inibição do produto.

Uma grande variedade de reações modelos foi proposta no intuito da determinação de acidez e basicidade de catalisadores e estão disponíveis na literatura (GUINET & PINARD, 2018; LERCHER, JENTYS e BRAIT, 2008; VÉDRINE, 2015; ONO & HATTORI, 2012 e SCHMAL, 2018). Assim, nas próximas seções serão reportadas algumas reações modelo desenvolvidas e utilizadas como objeto para caracterização do caráter ácido-base de materiais catalíticos e quais catalisadores são usados e/ou aplicação industriais apresentadas para cada método de caracterização descrito.

5.1. Teste Alfa

A reação modelo mais famosa é o *alpha test* (teste alfa) desenvolvida pelos pesquisadores Paul B. Weisz e Joseph N. Miale do departamento de pesquisas da empresa Mobil, que consiste na reação de craqueamento catalítico de n-hexano. O teste catalítico consiste na reação de conversão do hidrocarboneto em um microrreator tubular de vidro Pyrex com certa quantidade catalisador (1,5 mL) armazenada dentro do reator, no qual o n-hexano é alimentado em uma corrente saturada de gás hélio ($p_{\text{hexano}} = 0,2 \text{ atm}$) de vazão volumétrica $F = 10 \text{ mL/min}$ com uma velocidade espacial horária de líquido (LHSV) de $0,5 \text{ s}^{-1}$ e um tempo de contato superficial (τ) de 9 segundos e condições de temperatura que permitam conversões de hexano na faixa de 5% e 40%. (HOPKINS, et al., 1988 e MIALE, CHEN e WEISZ, 1966).

O teste alfa é uma transformação química catalisada por sítios ácidos, portanto é desenvolvido e usado para avaliar as propriedades dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, catalisador para qual o teste é o mais aplicado (GAFFNEY, PIERANTOZZI e SEGER, 1989). A reação de craqueamento do n-hexano é representada como uma reação de primeira ordem em relação ao reagente cuja constante da taxa na temperatura de 811 K é determinada pela extrapolação da equação de Arrhenius e sua energia de ativação (E_a) é definida como 126 kJ/mol, porque a primeira série de zeólitas utilizadas nesse teste apresentavam um valor próximo ao de energia assumido (HOPKINS, et al., 1988).

No intuito de medir a atividade ácida intrínseca do catalisador obtida na reação modelo, define-se o parâmetro alfa (α) que representa a razão da constante de taxa de primeira ordem

obtida para conversão de n-hexano do catalisador testado em relação à constante da taxa de mesma ordem para reação com um padrão de sílica-alumina amorfa de referência, medidas na condição padrão de temperatura do teste, estabelecido pelos inventores em 811 K ou 1000 °F (MIALE e WEISZ, 1965; MIALE, CHEN e WEISZ, 1966; HOPKINS, et al., 1988; KNOTT et. al, 2018; CHEN e REAGAN, 1979; CHAPPELLIÈRE, et al. 2021). A magnitude da constante da taxa de reação (k) em qualquer temperatura é calculada a partir da Eq. (1) apresentada a seguir.

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left[\frac{1}{1 - \chi_{nC_6}^T} \right] \quad (\text{EQ. 1})$$

onde: $\chi_{nC_6}^T$ é a conversão de hexano na temperatura T em kelvin

τ é o tempo de contato superficial (s).

A partir dos dados dessa razão é possível estabelecer uma comparação da acidez entre diversos catalisadores, tornando a análise útil na caracterização de propriedades químicas do material, em outras palavras, o parâmetro alfa estabelece uma medida da acidez dos sítios ativos presentes no catalisador que quanto maior seu valor, mais ácido o catalisador analisado será.

Na Tabela 1, são reportados os valores do índice alfa para uma variedade de zeólitas (sintéticas e naturais) que foram testadas pelos inventores da metodologia de caracterização, observando-se valores de índice numa faixa de mais de quatro ordens de grandeza que catalisadores convencionais de craqueamento e que os índices altos são atingíveis por modificação catiônica adequada em uma série de estruturas cristalinas diferentes (MIALE e WEISZ, 1965; MIALE, CHEN e WEISZ, 1966).

Tabela 1: Índice alfa de catalisadores de aluminossilicato cristalino

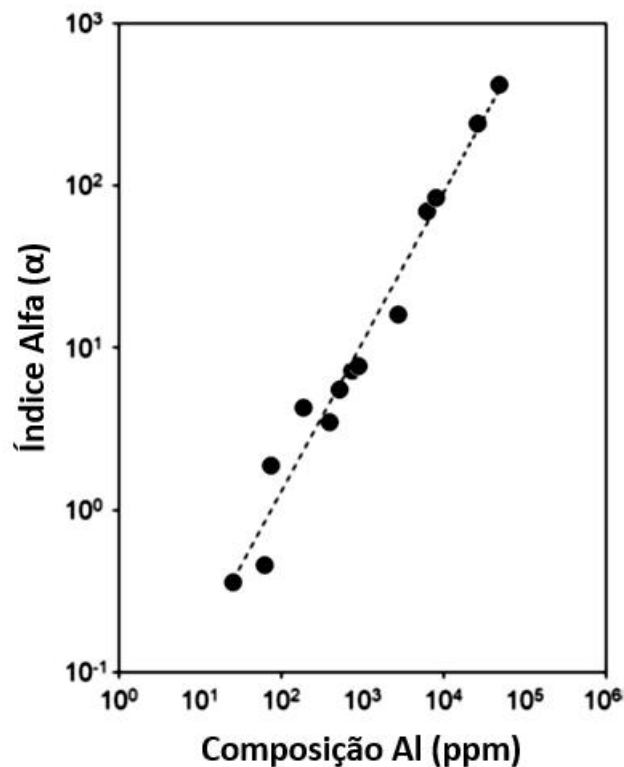
Número	Estrutura da Zeólita	Cátions na Solução de troca	Índice α
1	Amorfa $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	O	1
2	Faujasita (sintética)	Ca	1,1
3	Faujasita (sintética)	H(NH ₄)	6400
4	Faujasita (sintética)	La, H	7000
5	Faujasita (sintética)	Ce, La, H	> 10000
6	Faujasita (sintética)	Ce, La, H(NH ₄)	> 10000
7	Faujasita (sintética)	Ce, La, H(NH ₄)	20
8	A-Zeolita (sintética)	Ca	0,6
9	ZK – 5 (sintética)	–	38

10	ZK – 5 (sintética)	H	450
11	Mordenita (sintética)	Ca	1,8
12	Mordenita (sintética)	Ca, H	40 – 200
13	Mordenita (sintética)	H	> 10000
14	Mordenita (natural, Nova Escócia)	H	2500
15	Mordenita (natural, Nova Escócia)	H	> 10000
16	Gmelinita (natural, Brancoft)	H(NH ₄)	> 10000
17	Chabazita (natural, Nova Escócia)	H(NH ₄)	> 10000
18	Stilbita (natural, Nova Escócia)	H(NH ₄)	120

Fonte: MIALE e WEISZ, 1965

Uma aplicação importante desse teste catalítico é no estudo de Haag e colaboradores para a compreensão das propriedades catalíticas de uma série de amostras de zeólitas ZSM-5 preparadas com uma ampla faixa de proporção de alumínio (Si/Al = 10 – 10000) que indicou que o valor de α variava linearmente com o aumento da composição de alumínio nas zeólitas conforme ilustrado na Figura 8, indicando para os autores que os prótons que compensavam cada sítio de Al eram cataliticamente equivalentes, independente da diversidade de sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício presentes na estrutura (KNOTT et.al, 2018 e HAAG, LAGO, WEISZ, 1984).

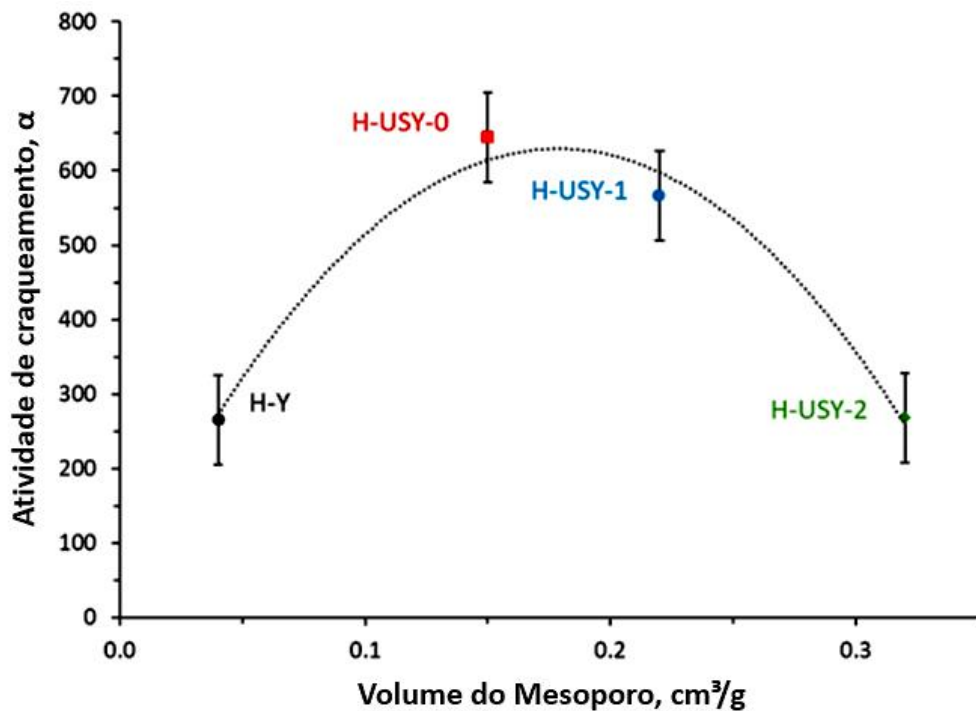
Figura 8: Valores de α em zeólitas ZSM-5 em função da composição de Alumínio



Fonte: KNOTT et. al, 2018

Uma aplicação mais recente do teste alfa está presente no trabalho de Chapellière e colaboradores no estudo de propriedades catalíticas, entre elas a acidez, de uma série de zeólitas HY sintetizadas com volumes de mesoporos na faixa de 0,04 a 0,32 cm³/g. Os valores de índice alfa dos catalisadores testados foram comparados em função do volume de mesoporos do catalisador, obtendo-se um gráfico quadrático ilustrado na Figura 9, informando uma atividade ótima quando o catalisador possui uma mesoporosidade de 0,15 cm³/g. Essa observação experimental, segundo autores, é relacionada a um estágio de equilíbrio entre o aumento da taxa de transporte nos materiais mesoporosos e a diminuição do número de sítios ativos de Brønsted (CHAPELLIÈRE, et al. 2021).

Figura 9: Atividade de Craqueamento (valores parâmetro α) em função do volume do mesoporo.



Fonte: CHAPELLIÈRE, et al. 2021.

Além disso, existem na literatura trabalhos que trazem propostas de alterações para realização do teste alfa. As modificações indicadas vão desde mudanças das variáveis de operação, como composição de hexano na corrente de hélio, vazão volumétrica e tempo de operação (GAFFNEY, PIERANTOZZI e SEGER, 1989) até alterações que contemplassem as diferentes energias de ativação que cada catalisador apresentava nas condições de reação, opondo-se à adoção de uma energia de ativação constante para todos os catalisadores, proposta no método original (HOPKINS, et al., 1988).

Na atualidade, é escassa a presença do teste alfa na literatura como método de avaliação da acidez de catalisadores heterogêneos, devido à restrita aplicação da técnica, que é apenas utilizada para mensurar a acidez de catalisadores zeolíticos. Outras técnicas de caracterização, que serão discutidas nas sessões seguintes, apresentam uma maior abrangência de materiais catalíticos a serem caracterizados e a possibilidade de identificar sítios ativos básicos nos catalisadores estudados.

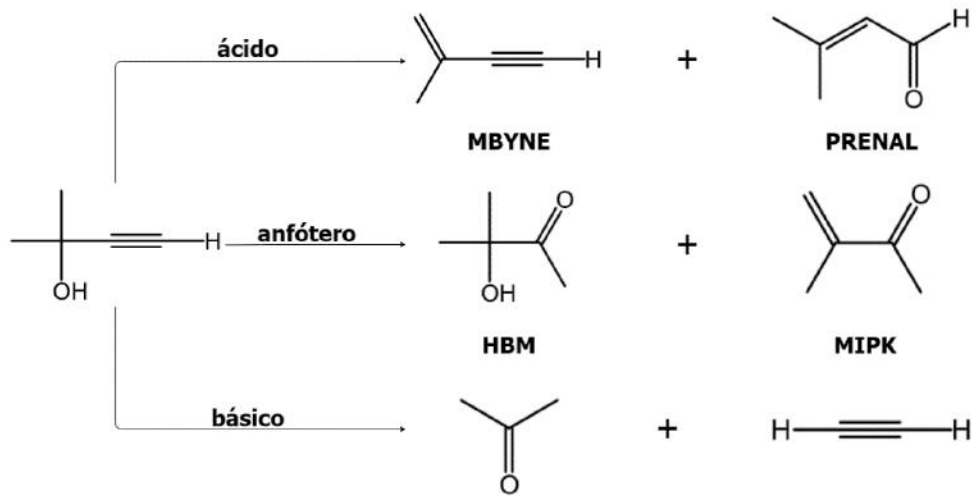
Aplicações recentes na literatura para essa reação modelo são no estudo do efeito da adição de lantânio em zeólita Beta protônica (H-BEA) nas reações de craqueamento e dessulfurização de tiofeno e n-hexano (ALMEIDA et. al, 2019) e na quantificação da influência da água na mobilidade de espécies de alumínio e seus efeitos no craqueamento de alcanos em zeólitas HZSM-5 de várias razões Si/Al (PHAM et. al, 2021).

5.2. Conversão de 2-metilbut-3-en-1-in-2-ol (MBOH)

Uma reação modelo bastante utilizada na caracterização das propriedades ácido-base de catalisadores é a conversão de 2-metilbut-3-en-1-in-2-ol (MBOH) reportada por Lauron-Pernot e colaboradores no ano de 1991. O estudo é realizado em um reator tubular de quartzo (unidade de bancada automatizada), onde em sua seção central é suportada uma carga de 400 mg de catalisador, pré-tratada com temperaturas superiores a 200 °C usando gás nitrogênio a uma vazão volumétrica de 4 L/h no intervalo de 2 horas. Depois do pré-tratamento, a temperatura do reator é reduzida para 130 °C ou 150 °C e introduz-se uma corrente de entrada de 4% de MBOH gasoso em nitrogênio de vazão total de 4 L/h durante um período de admissão de 5 minutos, sendo os produtos da transformação química analisados através de cromatógrafo de gás com detector de ionização de chama (LAURON-PERNOT, LUCK e POPA, 1991).

A reação química em questão irá seguir três caminhos distintos a depender das propriedades ácido-base do catalisador utilizado no processo: em sítios ácidos, o MBOH sofre principalmente desidratação produzindo 3-metil-3-buten-1-ino (MBYNE) e em menor proporção apresenta um rearranjo intermolecular produzindo 3-metil-2-butenal (PRENAL); em sítios básicos, o reagente sofre uma reação de quebra de ligações carbono-carbono (decomposição) gerando acetona e acetileno como produtos nessa rota e; em em sítios anfóteros ocorre a formação de 3-hidroxi-3-metil-2-butanona (HMB) e 3-metil-3-buten-2-butanona (MIPK), a partir de uma reação de hidratação (LAURON-PERNOT, 2006). As três rotas de síntese desse método de caracterização são esquematizadas na Figura 10.

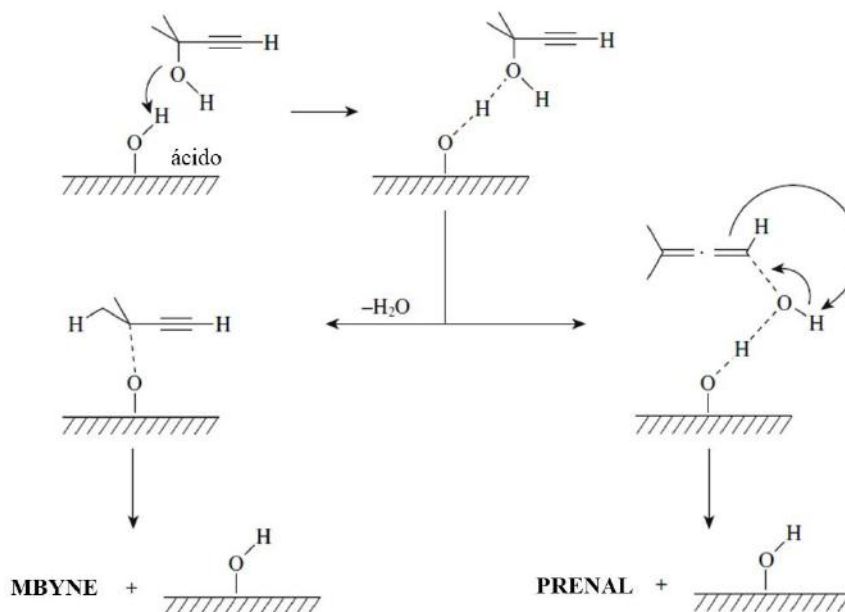
Figura 10: Reação modelo de conversão de MBOH.



Fonte: LAURON-PERNOT, 2006

O mecanismo de transformação do MBOH em sítios ativos ácidos foi proposto pelos pesquisadores que inventaram a reação modelo conforme ilustra a Figura 11. A formação do produto principal MBYNE é explicada pela adição de um próton ácido de Brønsted ao oxigênio do grupamento hidroxila do reagente, gerando a eliminação de uma molécula de água no reagente, restaurando o sítio ativo e a dessorção de MBYNE (ALSAWALHA e ROESSNER, 2008). Enquanto o produto secundário surge do rearranjo intermolecular pela formação da ligação dupla carbono e oxigênio, em contrapartida à abstração do hidrogênio pela ligação tripla transformando numa ligação dupla.

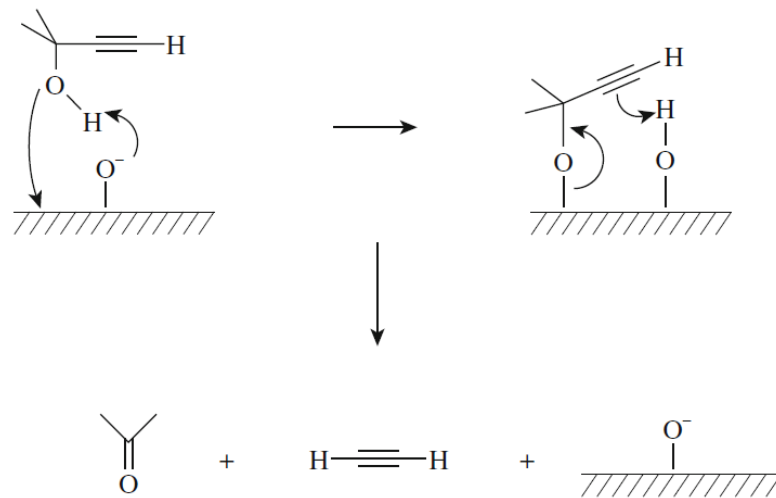
Figura 11: Mecanismo de reação de MBOH sobre catalisadores ácidos.



Fonte: ONO & HATTORI, 2012

O mecanismo de decomposição de MBOH em acetileno e acetona proposto pelos autores é apresentado na Figura 12. A formação dos produtos dessa rota catalítica é atrelada ao fato que a superfície básica abstrai o átomo de hidrogênio presente da hidroxila enquanto ocorre adsorção do reagente a interface do catalisador. Nesse ponto, ocorre a abstração do átomo de hidrogênio retirado pelo sítio básico por parte da ligação tripla ao mesmo tempo que ocorre a dessorção do oxigênio adsorvido formando carbonila e quebrando o intermediário nas duas moléculas já citadas.

Figura 12: Mecanismo de reação do MBOH sobre a superfície básica.

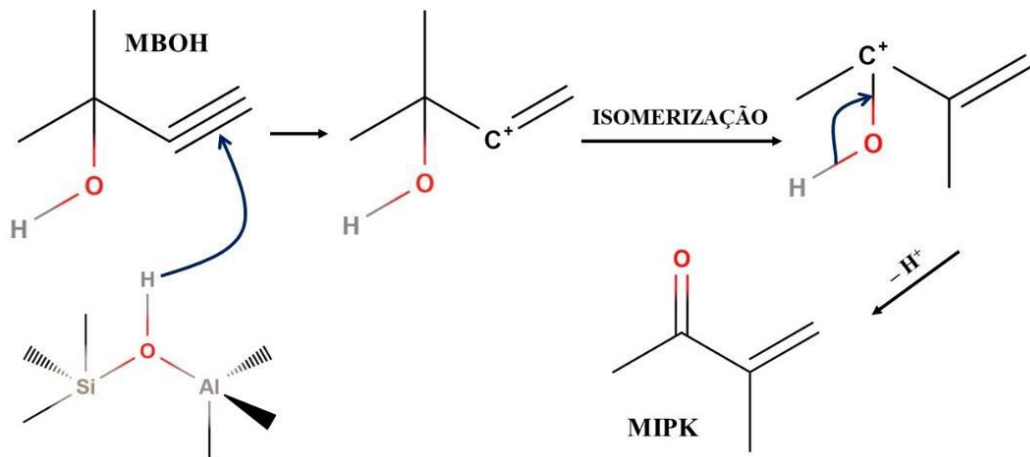


Fonte: ONO & HATTORI, 2012

A reação em meio anfótero não teve um mecanismo proposto pelos autores durante a criação da reação modelo. Atualmente, a literatura explica que a formação do HMB a partir do MBOH corresponde à hidratação da ligação tripla fornecida pelo próprio material catalítico (através das hidroxilas na superfície) ou por uma reação lateral como a desidratação em MBYNE ou condensação de acetona (LAURON-PERNOT, 2006). Enquanto a formação de MIPK, outro produto da rota anfótera, seria decorrente da desidratação de HMB ou pela isomerização direta de MBOH desencadeada por sítios ativos ácidos de Bronsted, indicado na Figura 13 (LAURON-PERNOT, 2006 e ALSAWALHA e ROESSNER, 2008).

Os resultados de conversão de MBOH e seletividade dos produtos são determinados de acordo com as equações Eq. 2 e Eq. 3. As concentrações na fase vapor de cada um dos componentes após a reação são obtidas pela análise dos picos reportadas na análise de cromatografia a gás.

Figura 13: Mecanismo da reação de conversão de MBOH na formação de MIPK



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ALSAWALHA e ROESSNER, 2008)

$$\chi_{\text{MBOH}} = \frac{(C_{\text{MBOH}})^0 - C_{\text{MBOH}}}{(C_{\text{MBOH}})^0} \times 100 \quad (\text{EQ. 2})$$

$$S_i = \frac{\alpha_i C_i}{\sum \alpha_i C_i - C_{\text{MBOH}}} \quad (\text{EQ. 3})$$

Onde: χ_{MBOH} é a conversão percentual de MBOH

$(C_{\text{MBOH}})^0$ é a concentração molar inicial de MBOH

C_{MBOH} é a concentração molar final de MBOH

C_i é a concentração do componente i na fase gasosa

α_i é o fator de correção sendo $\alpha_i = 1$ para todos os produtos, exceto para acetileno e acetona que é definido como $\alpha_i = 0,5$.

A comprovação experimental da caracterização da acidez e/ou basicidade dos catalisadores mediante o emprego dessa reação modelo foi demonstrado pelos pesquisadores por meio da aplicação do teste catalítico proposto em catalisadores tipicamente ácidos ou básicos, cuja distribuição de produtos obtidos na decomposição de MBOH para cada um dos catalisadores encontra-se disponível na Tabela 2. Os resultados apresentaram com fidelidade o caminho da reação modelo esperado: em catalisador ácido - $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a reação é seletiva para MBYNE e PRENAL, em presença de base sólida - MgO é observada apenas a formação de acetona e etino e em óxidos anfóteros como o ZrO_2 , ocorre formação de HMB.

Tabela 2: Distribuição de Produtos na conversão de MBOH em catalisadores

Catalisador	X_{MBOH}	Seletividade (%)					
		MBYNE	PRENAL	C ₂ H ₂	Acetona	HMB	MIPK
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	25	90	9	0,5	0,5	0	0
MgO	70	0	0	52	48	0	0
ZnO	20	0	0	50	50	0	0
ZrO ₂	8	18	0	2	18	76	0

Fonte: LAURON-PERNOT, LUCK e POPA, 1991

Uma aplicação dessa reação modelo foi no trabalho de caracterização da acidez e basicidade de uma série de zeólitas com alteração alcalina, como zeólitas X, Y, A, L, MOR e ZMS, realizado pelos pesquisadores Huang e Kaliaguine (HUANG e KALIAGUINE, 1993). O estudo chegou à conclusão que a forte basicidade presente nas zeólitas X modificadas produz uma seletividade quase de 100% para acetona e acetileno. Em contra partida, a forte acidez de Lewis presente na estrutura das zeólitas ZSM-5 modificadas resultou em alta seletividade para MBYNE. Foi observado que os sítios ácidos de Brønsted levavam à formação de MBYNE, PRENAL e MIPK, mostrando que essa reação modelo é uma das poucas capaz de diferenciar os tipos de sítios ativos e, principalmente, identificar sítios básicos, cuja detecção é rara neste campo de trabalho (HUANG e KALIAGUINE, 1993 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

Não somente esse trabalho, mas diversos estudos foram publicados partindo dessa reação modelo durante os seus mais de trinta anos de existência. Na totalidade dos trabalhos a reação é conduzida em fase gasosa; todavia, as condições de processo variam de um estudo para o outro, destacando-se a escolha de fluxo contínuo ou fluxo alternado (ou pulsado) de reagentes na unidade reacional (LAURON-PERNOT, 2006). A comparação dos dois modos de fluxo foi realizada por Bautista e colaboradores que reportaram que para ambos processos foram obtidos os mesmos resultados da cinética da reação e dos desempenhos catalíticos (BAUTISTA et. al, 1999). Algumas das diferentes condições de processo e catalisadores estudados são compiladas na Tabela 3 para os trabalhos científicos que utilizam o método pulsado e, na Tabela 4, os estudos acadêmicos que optaram pelo emprego de fluxo contínuo de reagente.

Tabela 3: Catalisadores e condições operacionais usados da reação modelo de MBOH em trabalhos usando fluxo contínuo.

Material	Massa de Catalisador (g)	WHSV MBOH (L · h⁻¹ · g⁻¹)	Temperatura da Reação (K)	Propriedades determinadas	Trabalho Reportado
Fosfatos					
Fosfato de Níquel (II) VSB – 5	NI	0,180	523 – 573	A e B	GUILLOU <i>et. al.</i> , 2001
CrAPO – 5	0,500	NI	623	A e B	ZADROZNA, SOUVAGE e KORNATOWSKI, 2002
AlPO ₄ – Césio óxido	0,080	25,50 h ⁻¹	573	B	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
Fosfato de Vanádio (VPO)	1	0,670	453	A e B	TANNER <i>et. al.</i> , 2002
VPO (Bi/V = 0 – 0,350)	NI	NI	453	A, B e Ph	ZAZHIGALOV, 2002
Nitretos					
Nitretos de Metais de Transição	0,020	1,000	388 – 453	A	KELLER; LAURON-PERNOT e DJÉGA-MARIADASSOU, 2002
Nitretos de Molibdênio e Tungstênio	0,500	0,055	453	B	MCGEE; BEJ e THOMPSON, 2005
Diversos					
Hidróxidos, Nitratos, Carbonatos, Fluoretos suportados em Alumina, Zeólitas trocadas por álcali	NI	10,8 – 254	453	B	HANDA <i>et. al.</i> , 1999

Legenda: A = acidez, B = basicidade, Ph = anfótero e NI = não informado no trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LAURON-PERNOT, 2006)

Tabela 3: Catalisadores e condições operacionais usados da reação modelo de MBOH em trabalhos usando fluxo contínuo (continuação).

Material	Massa de Catalisador (g)	WHSV MBOH (L · h ⁻¹ · g ⁻¹)	Temperatura da Reação (K)	Propriedades determinadas	Trabalho Reportado
Óxidos Inorgânicos					
Sílica, Alumina, Zircônia e Magnésia	0,400	0,400	453	A e B	LAURON-PERNOT, LUCK e POPA, 1991
Óxidos Zinco/Magnésio e Aluminatos	0,0125	6,400	453	B	LAHOUSSE <i>et. al.</i> , 1994
Zircônia	0,020	1,300	453	Ph	AUDRY <i>et. al.</i> , 1997
MgO Modificados por Cs ⁺ , Ba ²⁺ e Y ³⁺	0,250	0,260	343	B	THOMASSON; TYAGI e KNÖZINGER, 1999.
MgO	0,020	5,190	393	B	BAILLY <i>et. al.</i> , 2005
Zeólitas					
Modificador por Álcalis	0,050	114,0	453	A e B	HUANG e KALIAGUINE, 1993
Modificador por Álcalis	3,000	2 h ⁻¹	393	B	MEYER e HOELDERICH, 1999
Hidróxidos duplos em camadas (LDH)					
Hidrotalcitas de Magnésio – Alumínio	0,150	0,100 – 0,050	353 – 473	A e B	CONSTANTINO e PINNAVAIA, 1995
Hidrotalcitas de Magnésio – Alumínio	1,000	0,670	453	B	TANNER <i>et. al.</i> , 2005

Legenda: A = acidez, B = basicidade, Ph = anfótero e NI = não informado no trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LAURON-PERNOT, 2006)

Tabela 4: Catalisadores e condições operacionais usados da reação modelo de MBOH em trabalhos usando fluxo alternado

Material	Volume Pulsado (μL)	Vazão de Gás Carreador ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	Massa de Catalisador (g)	Temperatura da Reação (K)	Propriedades determinadas	Trabalho Reportado
Óxidos Inorgânicos						
MgO, Zinco-óxido e Silica Alumina	0,5 – 2,0	4,5 – 6,6	0,020	433 – 623	A, B e Ph	ARAMENDÍA <i>et. al</i> , 1999
Cobre em Óxido de Magnésio	2,0	1,8	0,100	473	B	CHIKÁN, MOLNÁR e BALÁZSIK, 1999
Óxidos Magnésio – Titânio e Oxidos de Magnésio – Zinco-óxido	0,5	4,5	0,020	333 – 623	B	ARAMENDÍA <i>et. al</i> , 2002
Hidróxidos duplos em camadas (LDH)						
Hidróxido de Lítio Alumínio e LDH Magnésio Alumínio	1	1,5	0,050	523	A e B	CHISEN <i>et. al</i> , 1998
Fosfatos						
AlPO_4 – Césio óxido	1	1,8	0,01 – 0,03	473 – 673	B	BAUTISTA <i>et. al</i> , 1998

Legenda: A = acidez, B = basicidade, Ph = anfótero e NI = não informado no trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LAURON-PERNOT, 2006)

A reação modelo de conversão de MBOH é uma técnica de caracterização bastante presente nas literaturas atuais como método de caracterização de acidez e basicidade de catalisadores, visto sua capacidade de determinar de maneira efetiva a caracterização de sítios ativos ácido, básico e bifuncionais. Os estudos recentes sobre a técnica procuram focar, principalmente sobre o caráter básico dos sítios ativos de catalisadores, destacando-se o estudo de Alsawalha de investigação das propriedades básicas de diversas argilas naturais (ALSAWALHA, 2018) e o trabalho de Petit e colaboradores acerca das propriedades catalíticas de catalisadores sólidos de hidroxiapatita substituídos por óxido de vanádios na desidrogenação oxidativa de propano (PETIT et. al, 2020).

Além disso, existem na literatura outros estudos recentes que buscam informações sobre todos os tipos de sítios ativos que a reação modelo possa identificar como:

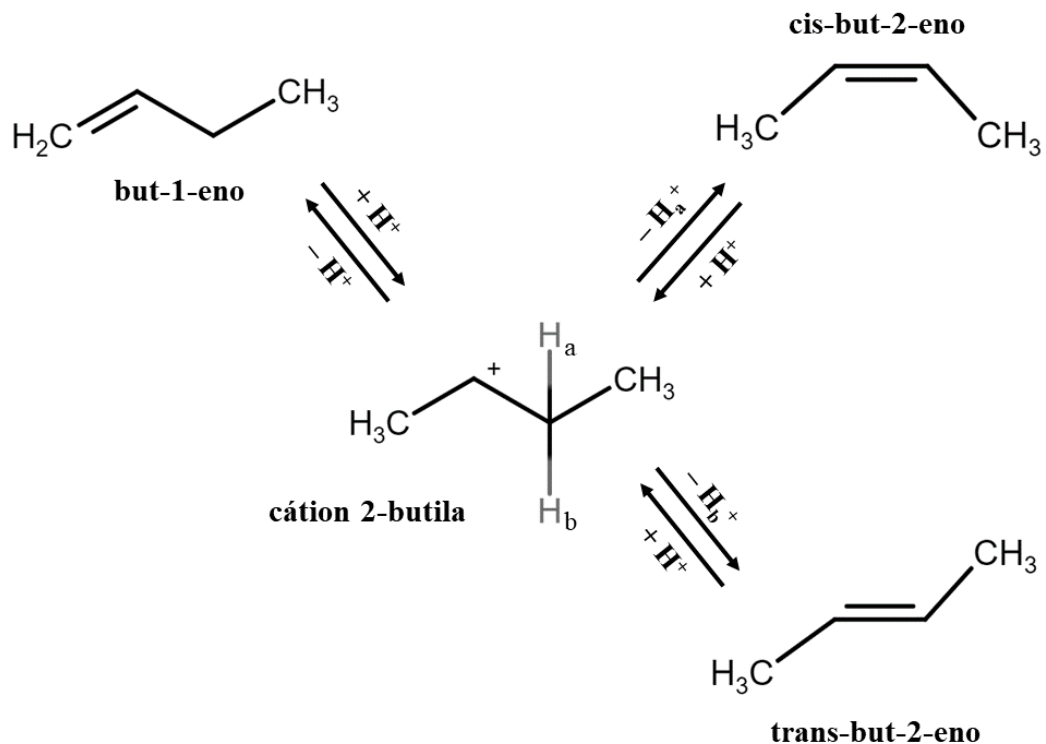
- Estudo das propriedades catalíticas de compósitos constituídos por uma composição fixa de terras raras (La e Ce) e composição variável de alumina, magnésia e zircônia para aplicação na reforma a seco de hidrocarbonetos (VORA, YADAV e BASRUR, 2021);
- Estudo detalhado do efeito do pH na preparação de compósitos de zircônia-alumina via processo de precipitação de zircônia em gamma alumina (PATHAN, MODI e BASRUR, 2020);
- Estudo do impacto da passivação e redução do teor de nitrogênio e oxigênio em associação com a investigação sobre o caráter ácido-base do catalisador Mo₂N (MCGEE e THOMPSONM, 2020); e
- Estudo dos catalisadores de ZrO_x, TiO_x e MgO_x puros ou sólidos mistos de Mg-Ti e Zr-Ti para potencial produção de álcool furfurílico, via redução de furfural (HIDALGO-CARRILLO et. al, 2018).

5.3. Reação de Isomerização de But-1-eno

Um outro exemplo de reação modelo encontrado na literatura é a reação de isomerização do but-1-eno, proposto pelos autores Herman Pines e Werner O. Haag, a partir de uma reação de isomerização de 5 – 16 gramas de but-1-eno e 1,4 – 20 gramas de catalisador (no trabalho foram sódio-antraceno, sódio-alumina e lítio-alumina) utilizando uma autoclave rotativa de 450 mL na faixa de temperatura de 37 – 195 °C, durante um intervalo de tempo de 160 a 245 minutos (PINES e HAAG, 1958).

A reação de isomerização de but-1-eno tem seu mecanismo bem estabelecido na literatura. A reação quando catalisada por sítios ácidos forma o cátion 2-butila pela protonação do reagente pelo sítio ativo em questão, seguido da restauração do sítio ácido pela abstração de um dos dois hidrogênios (H_a ou H_b) do carbono adjacente não terminal, levando a produção dos isômeros cis e trans de but-2-eno em quantidade equivalente ou bem próximas, porque a probabilidade de perder H_a ou H_b é considerada exatamente a mesma (VÉDRINE, 2015 e HATTORI & ONO, 2018). A Figura 14 ilustra o mecanismo em catalisadores ácidos da reação.

Figura 14: Mecanismo da isomerização de but-1-eno catalisada por sítios ativos ácidos.

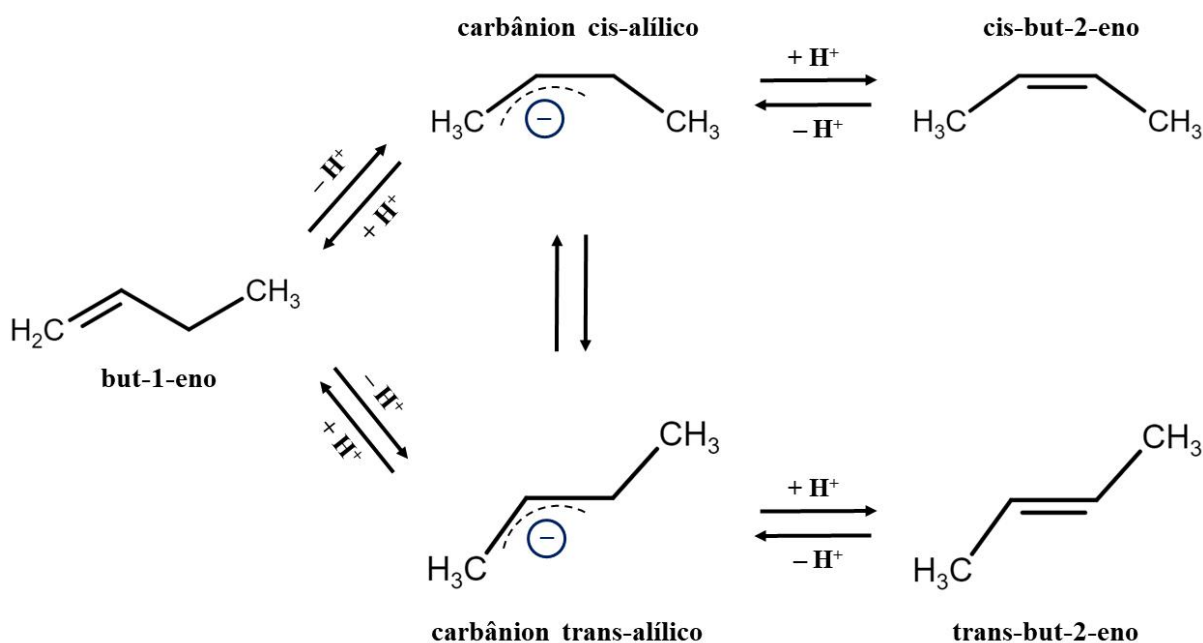


Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO & HATTORI, 2012)

Em contrapartida ao mecanismo no meio ácido, quando a catálise envolve sítios básicos, ocorre a abstração do hidrogênio alílico pelo sítio citado resultando na formação de carbânions cis e trans alílicos; entretanto, o isômero cis é mais estável produzindo uma concentração maior de cis-but-2-eno em comparação ao isômero trans (HATTORI, 2001 e HATTORI & ONO, 2018). Além disso, a interconversão direta entre isômeros cis e trans do carbânions tem uma elevada barreira energética, o que favorece ainda mais a formação do isômero cis no processo (ONO & HATTORI, 2012). O mecanismo da isomerização em sítios básicos é reportado na Figura 15.

Assim, a análise da razão de formação de isômeros cis/trans permite definir o caráter ácido-base do catalisador. Uma elevada razão de isômero cis/trans indica a presença de sítios ativos básicos, enquanto uma razão próxima a unidade indica a presença de sítios ativos ácidos no catalisador (HATTORI & ONO, 2018). Na Tabela 5 estão apresentados valores da razão cis/trans para uma variedade de catalisadores que foram estudados na literatura com essa metodologia. Uma vantagem dessa reação modelo é que esse tipo de transformação não exige sítios ativos fortes, o que permite seu emprego na caracterização em uma variedade de catalisadores (LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

Figura 15: Mecanismo da isomerização de but-1-eno catalisada por sítios ativos básicos



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008)

Tabela 5: Dados de razão cis/trans da reação de isomerização de but-1-eno no uso de catalisadores.

Catalisador	Temperatura de Reação (K)	Razão Cis/Trans	Referência
Li – Al ₂ O ₃	313	1,00	PINES e HAAG, 1960
KOH	593	9,09	FOSTER e CVETANOVIC, 1959.
LiOH	713	1,67	FOSTER e CVETANOVIC, 1959.
Alcoa	573	1,21	FOSTER e CVETANOVIC, 1959.
K/K – X	273	3,00	TSUJI; YAGI e HATTORI, 1991.
Rb/Rb – X	273	11,0	TSUJI; YAGI e HATTORI, 1991.
Cs – X	423	5,00	TSUJI; YAGI e HATTORI, 1991.
Cs/Cs – X	423	9,00	TSUJI; YAGI e HATTORI, 1991.
ZrO ₂	372	1,39	NAKANO et. al, 1979.
SAPO – 5/1	473	0,94	RICHTER. Et al, 1994.

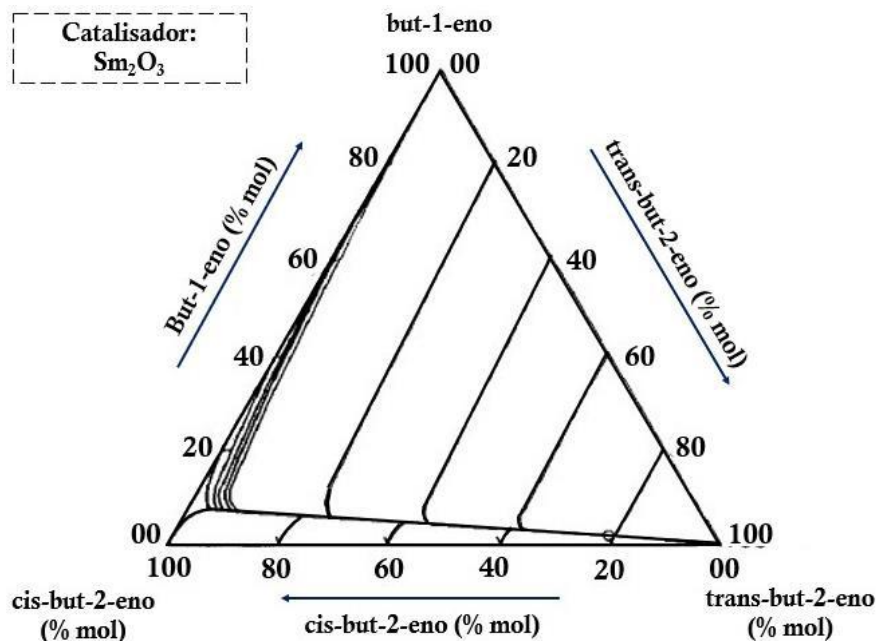
SAPO – 5/3	473	1,00	RICHTER. Et al, 1994.
SAPO – 31	473	0,85	RICHTER. Et al, 1994.
SAPO – 11	473	0,75	RICHTER. Et al, 1994.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O emprego dessa reação modelo ganha destaque no trabalho do pesquisador Tsuchiya no estudo da determinação do caráter ácido – base de zeólitas Y e óxidos de metal, no qual é inserido um método de diagrama ternário onde as frações molares de but-1-eno, cis-but-2-eno e trans-but-2-eno foram incluídas no diagrama triangular e esboçadas curvas que correspondem ao comportamento dinâmico durante o processo reacional, cujo formato das curvas é estritamente relacionado ao caráter dos sítios ativos (TSUCHIYA, et al. 1993 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

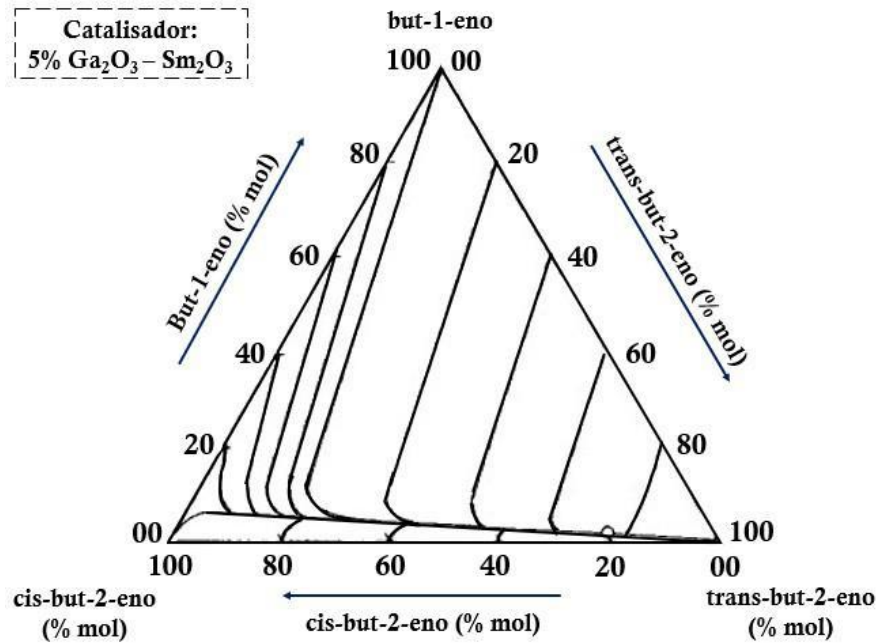
As Figuras 16 e 17 ilustram os diagramas ternários na reação de isomerização de but-1-eno usando catalisadores de óxido de samário (Sm_2O_3) e óxido de samário modificado por óxido de gálio (Ga_2O_3) obtidos no estudo do autor. Observando ambos os diagramas, tem-se que as curvas iniciam no topo do triângulo e com o percurso da reação desviam para o lado esquerdo indicando uma maior concentração de cis-but-2-eno e indicando presença de sítios ativos básicos nos dois catalisadores analisados. Caso o catalisador testado possuísse sítios ácidos, o comportamento da curva seria em linha reta perpendicular à base do triângulo ou com um leve desvio para um dos lados do polígono.

Figura 16: Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em Sm_2O_3



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de TSUCHIYA, et al. 1993)

Figura 17: Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em 5% Ga₂O₃ – Sm₂O₃



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de TSUCHIYA, et al. 1993)

O emprego de diagramas triangulares para caracterização da acidez e basicidade dos materiais catalíticos está presente em diversos trabalhos, sendo uma ferramenta bastante utilizada nesse método de caracterização. Um exemplo disso é o trabalho de Richter e colaboradores que estudaram a reação de isomerização de n-butenos sobre peneiras moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO – 5, SAPO – 31 e SAPO – 11) e via medições cinéticas observaram que todos os catalisadores utilizados possuíam sítios ativos ácidos e que a estereosseletividade da reação é inversamente proporcional ao tamanho dos poros das peneiras moleculares, ou seja, peneiras de menor tamanho de diâmetro geravam uma menor quantidade do produto cis da transformação química (RICHTER et. al, 1994).

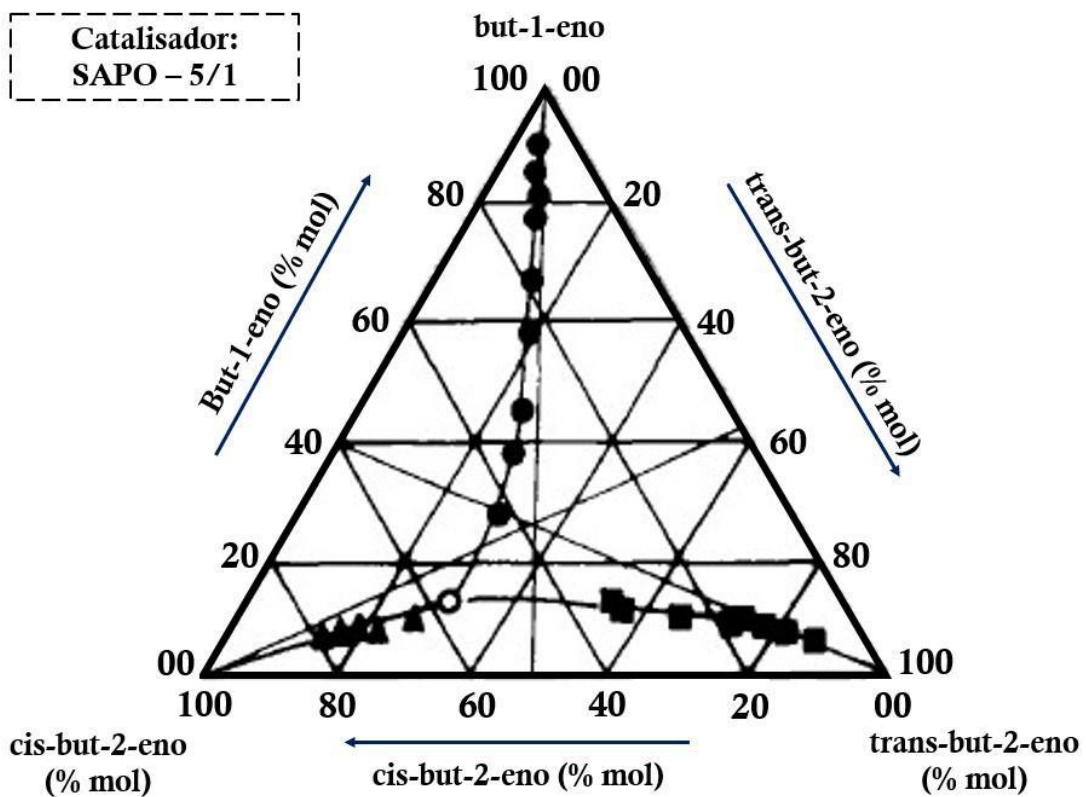
A influência do tamanho dos poros na produção de um dos produtos em quantidade superior ao outro está relacionada ao conceito de seletividade de forma, bastante importante nas aplicações das peneiras moleculares. A seletividade de forma é definida como a diferenciação de reagentes, produtos ou intermediários de reação consoante a forma e o tamanho do catalisador (CSICSERY, 1986).

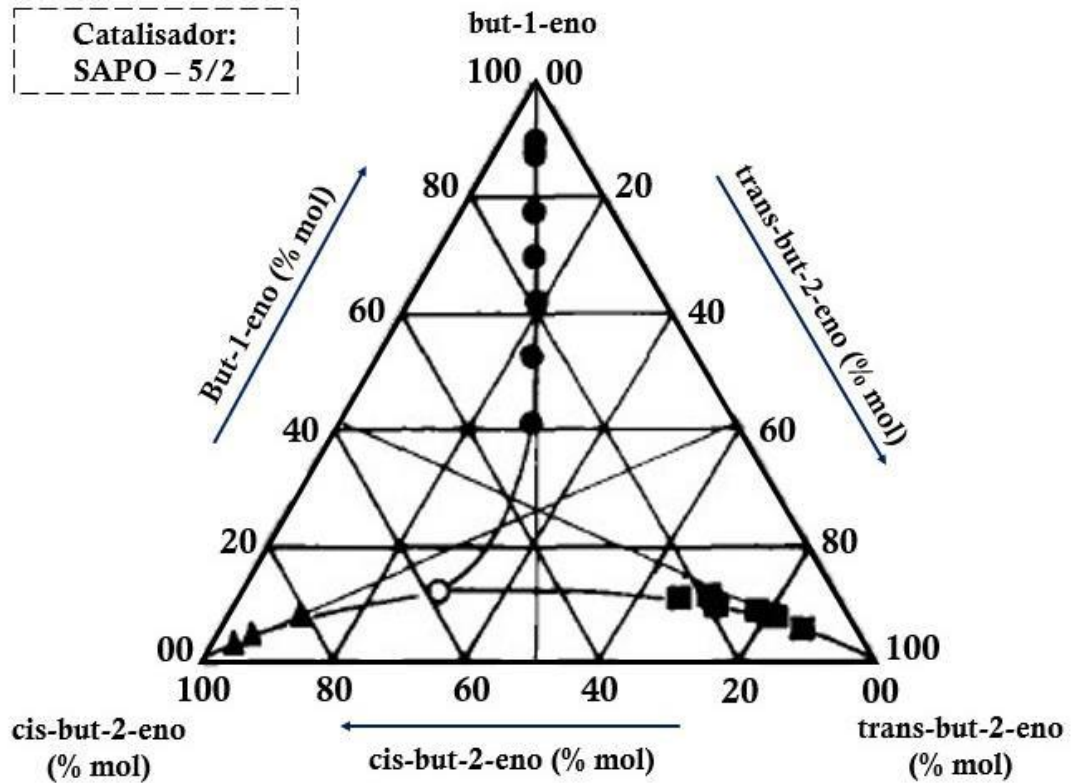
A seletividade de forma é classificada segundo a limitação que o tamanho do poro gera no sistema reacional, sendo três categorias a saber: (1) seletividade de forma do reagente quando uma parcela das moléculas na mistura reagente é pequena para difundir através dos poros do material catalítico, (2) seletividade de forma do produto quando uma parte dos produtos formados da reação possui dimensões capazes de difundir para a corrente principal e

serem observados e (3) seletividade de forma restrita ao estado de transição que ocorre quando determinadas reações são impedidas porque o estado de transição correspondente requer mais espaço do que o disponível nas cavidades (CSICSERY, 1984). No trabalho mencionado, os catalisadores apresentaram uma seletividade de forma do produto, que segundo explicação dos autores, ocorre pelo elevado tamanho molecular do cis-but-2-eno em contraste ao tamanho do trans-but-2-eno, favorecendo a formação do isômero trans na reação (RICHTER et. al, 1994).

A Figura 18 apresenta dois diagramas ternários para o perfil da reação de conversão de but-1-eno estudado pelos pesquisadores para dois catalisadores SAPO – 5 que diferem na sua modelagem na composição de SiO₂ e no diâmetro médio do poro, no qual a SAPO – 5/1 apresenta valores maiores dos dois parâmetros que a SAPO – 5/2. Nas figuras, os pontos pretos referem-se ao comportamento da conversão de but-1-eno e conforme esperado as curvas oriundas destes pontos seguem o comportamento de catalisadores de sítio ácido, seguindo em linha reta (SAPO – 5/2) ou com uma leve curvatura ou inclinação para direita (SAPO – 5/1), mostrando a relação direta do diâmetro com a razão cis/trans de produtos obtidos.

Figura 18: Diagrama ternário do perfil da reação de isomerização de but-1-eno em SAPO - 5





Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de RICHTER et. al, 1994)

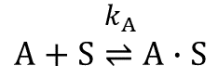
Outro estudo relevante é a cinética intrínseca da reação modelo, ou seja, o comportamento cinético da reação sem nenhuma influência de efeitos de transferência de massa e de calor no processo químico. Nessa abordagem, a grande parte dos trabalhos busca determinar qual modelo cinético apresenta melhor ajuste aos dados experimentais obtidos nas condições de processo usadas na cinética intrínseca (FORNI, ZANDERIGHI e CARR'A, 1968; AGUAYO, et. al, 1990 & GARCIA-OCHOA e SANTOS, 1995).

Um estudo recente de Ountaksinkul e colaboradores abordou a cinética intrínseca da reação de isomerização sobre um catalisador básico comercial de MgO usando um reator do tipo Berty (reator com recirculação interna e de comportamento semelhante ao CSTR com mistura perfeita) e observaram que os resultados experimentais obtiveram o melhor ajuste com o modelo de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW), apresentando um erro relativo de 5% (OUNTAKSINKUL et. al., 2020).

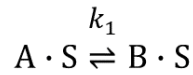
O mecanismo LHHW possui três etapas a se conhecer: (1) adsorção de but-1-eno no sítio ativo, (2) reação de conversão de but-1-eno na superfície do catalisador, e (3) dessorção dos produtos formados, ilustrados na Figura 19. A segunda etapa (reação superficial) é a limitante dessa transformação segundo o estudo realizado.

Figura 19: Mecanismo LHHW para a reação de isomerização de but-1-eno

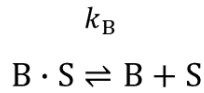
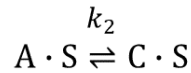
Mecanismo Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW)



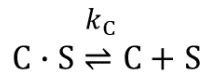
Adsorção



Reação Superficial



Dessorção



Legenda:

A = but-1-eno

B = trans-but-2-eno

C = cis-but-2-eno

S = sítio ativo

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de OUNTAKSINKUL et. al., 2020)

As expressões das taxas de reação, constante da taxa de reação e constante de equilíbrio são reportados nas equações Eq. 4 – Eq. 7 a seguir.

$$r_1 = k_1 \frac{P_A - \frac{P_B}{K_{eq,1}}}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (\text{EQ. 4})$$

$$r_2 = k_2 \frac{P_A - \frac{P_C}{K_{eq,2}}}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (\text{EQ. 5})$$

$$k_1 = A_i \exp \left[-\frac{E_{a,i}}{RT} \right] \quad (\text{EQ. 6})$$

$$K_i = K_{oi} \exp \left[-\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{EQ. 7})$$

Onde: r_i é a taxa de reação por massa unitária do sólido ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_i é a constante da taxa de reação ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

P_i é a pressão parcial (bar)

$K_{\text{eq},i}$ é a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional)

K_i é o coeficiente de adsorção (bar^{-1})

$K_{0,i}$ é o coeficiente de adsorção na temperatura de referência (bar^{-1})

ΔH_i é a entalpia de adsorção (kJ/mol)

R é a constante dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T é a temperatura (K)

T_0 é a temperatura de referência (K) definida no estudo como $T_0 = 723,15\text{K}$

A_i é o fator pré – exponencial da equação de Arrhenius ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$E_{a,i}$ é a energia de ativação (kJ/mol)

Os parâmetros cinéticos e adsorptivos da reação pelo modelo LHHW obtidos pelos autores na análise da transformação de but-1-eno em catalisador de MgO comercial são compilados na Tabela 6 de acordo com a notação representada e legendada na Figura 19. Cabe ressaltar que o modelo cinético de melhor ajuste encontrado pelos autores também é proposto por outros autores em trabalhos presentes na literatura (BAIRD e LUNSFORD, 1972 e LEE e BUTT, 1977).

Tabela 6: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de Ountaksinkul e colaboradores

Constantes das taxas de reação			
Parâmetro	A_i	$E_{a,i}$	R^2
k₁	9,053	78,608	0,995
k₂	0,615	61,520	0,995
Constantes de Adsorção			
Parâmetro	$K_{0,i}$	ΔH_i	R^2
K_A	0,570	– 16,610	0,960
K_B	2,493	– 13,420	0,962
K_C	2,729	– 13,556	0,65

Fonte: OUNTAKSINKUL et. al., 2020

Pela natureza da técnica ser capaz distinguir os sítios ativos ácidos e básicos, seu emprego na literatura é bastante recorrente, sendo utilizado para caracterização de acidez e basicidade de diversos catalisadores. Recentemente, um estudo realizado pelos autores Dubkov, Piryutko e Kharitonov (DUBKOV, PIRYUTKO e KHARITONOV, 2019) empregou a reação modelo de isomerização 1-butenos para avaliar as propriedades ácido-base de diversos catalisadores (MgO, γ -Al₂O₃, HY, NaZSM-5, HZSM-5 e *Amberlyst-15*).

Aplicações mais atuais da técnica também estão presentes nos seguintes trabalhos: investigação das propriedades catalíticas do catalisador multifuncional composto por Ag e ZrO₂ suportados em sílica para aplicação em reação em cascata de conversão de etanol para butadieno (MIYAKE, BREZICKI e DAVIS, 2022); estudo do efeito da adição de íons metálicos (em especial Ga³⁺) nas propriedades texturais em catalisadores de ZrO₂ para aplicação em reação em cascata de conversão de etanol para isobuteno (YAMAMOTO et. al, 2021) e investigação das propriedades ácido-base de uma série de hidrotalcitas tetrametálicas de diferentes percentuais de Ni em sua composição para potencial aplicação no processo de síntese de poligliceróis (ALLOUI et. al, 2020).

5.4. Reação de Desidratação e Desidrogenação de Isopropanol

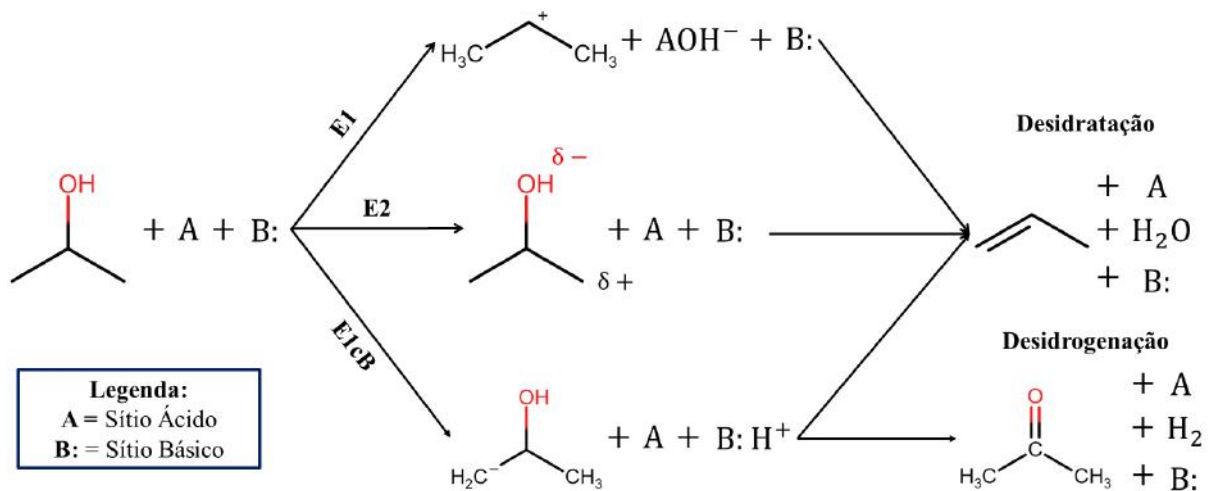
Outro exemplo de reação modelo para caracterização ácido/base de catalisadores heterogêneos é a conversão de propano-2-ol. Esse teste catalítico foi proposto por Ai na década de 1970 e baseia-se na reação de uma corrente gasosa de entrada de vazão volumétrica em torno de 1,5 – 2,0 L/h com a fração molar de álcool isopropílico (IPA) de 1,65 % no gás inerte carreador (ar ou nitrogênio), percolando a quantidade de catalisador usado (que varia entre 1,0 a 25 gramas) presente no interior do leito do reator mantendo o sistema de reação na faixa de temperatura de 165 – 185 °C (AI, 1975 e AI & SUZUKI, 1973).

A transformação química apresenta comportamentos distintos quando catalisada por ácidos ou bases sólidos heterogêneos. Ocorre a formação de propeno quando o material catalítico empregado apresenta caráter ácido predominante, via reação de desidratação, enquanto que se produzem propanona e gás hidrogênio, quando utilizados catalisadores de caráter básico ou redox via reação de desidrogenação, conforme reporta a Figura 20.

Esse comportamento mediante a acidez ou basicidade do meio é explicada pelo mecanismo que a reação sofrerá de acordo ao caráter ácido-base do catalisador ilustrado na Figura 20. Nos sítios ácidos de Brønsted (catalisadores de forte acidez) ocorre o mecanismo E₁

pela formação de íon carbênio por abstração de um grupo OH; nos sítios ácidos e básicos próximos (catalisadores bifuncionais) ocorre o mecanismo E₂, a partir da eliminação de um próton e grupo OH do álcool e nos sítios básicos fortes (catalisadores básicos fortes) existirá o mecanismo E_{1cB} com a desidratação e formação de carbânion (VÉDRINE, 2015).

Figura 20: Mecanismo da Reação de Conversão do Álcool Isopropílico em catalisadores ácido-base:

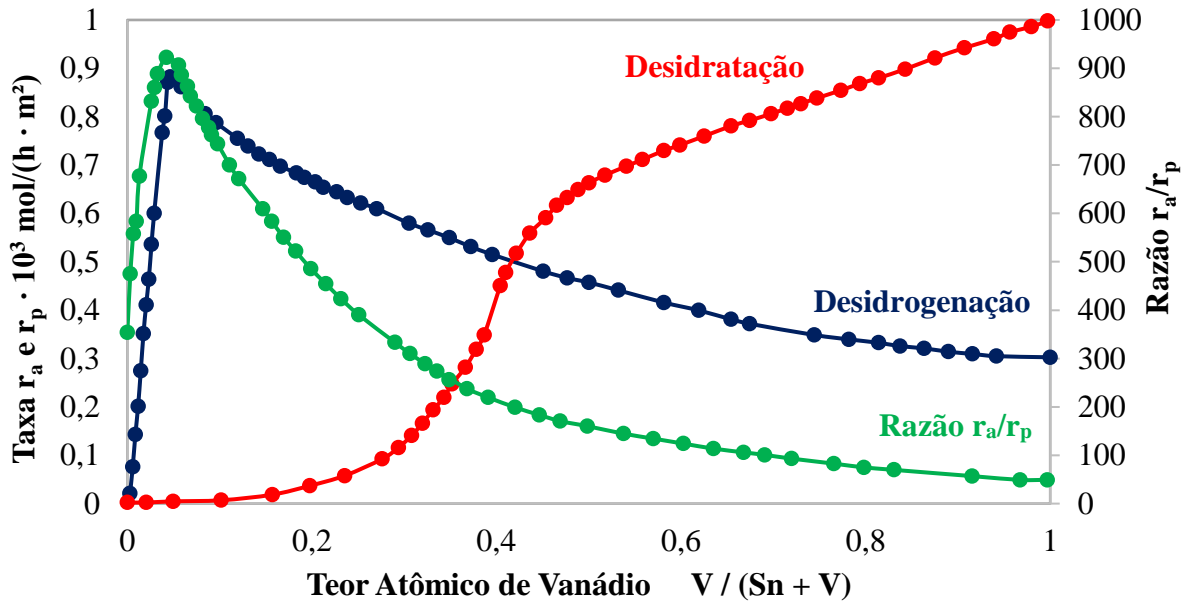


Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de HATTORI e ONO, 2018 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008)

Na ótica determinística do caráter ácido-base dos catalisadores, A_i assume que a taxa de desidratação de IPA em propileno (denominada r_p) é uma medida de acidez do catalisador. Em contrapartida, o valor da razão da taxa de desidrogenação (denominada r_a) pela taxa de desidratação seria um indicador da basicidade do material catalítico (A_i , 1977 e GERVASINI & AUROUX, 1991). Logo, nessa metodologia, os valores de r_p e r_a/r_p indicarão as acidez e basicidade dos catalisadores testados e foram comprovados pela relação com o número de sítios ativos usando a técnica de dessorção a temperatura programada com NH_3 e CO_2 como moléculas de sonda.

Um dos primeiros trabalhos a aplicar essa metodologia de caracterização foi a investigação de A_i sobre uma diversidade de catalisadores $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ com diferentes composições de pentóxido de vanádio datado em 1975. O estudo apresentou que catalisadores de SnO_2 puros são notavelmente básicos e com o acréscimo do teor de vanádio a basicidade é aumentada, alcançando o máximo da razão r_a/r_p em 5% de átomos de V, caindo drasticamente à medida que há crescimento do teor de V, passando a aumentar a taxa de desidratação e assim aumentando a acidez dos materiais catalíticos fabricados (A_i , 1975). A Figura 21 ilustra as taxas de desidratação e desidrogenação bem como os valores da razão r_a/r_p em função do teor de vanádio.

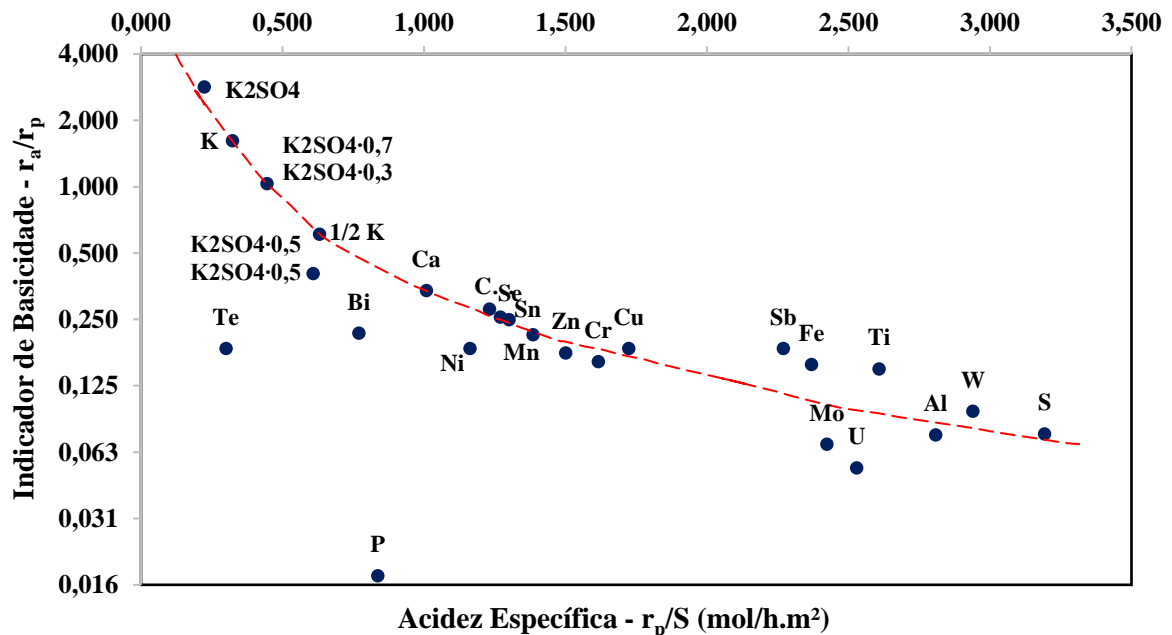
Figura 21: Taxas de Desidratação e Desidrogenação e Razão entre as taxas de catalisadores $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de AI, 1975)

Outro estudo importante também do pesquisador Ai em 1977 é a investigação de uma série de catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{X}_n\text{O}_m$ (razão atômica = 9:1) como extensão do trabalho de 1975 para uma série homogênea de óxidos de diversos elementos metálicos, como Al, Sb, Bi, Te, Fe, Ni, Cr, Co, Zn, entre outros. O estudo apresentou que os indicadores de acidez e basicidade são inversamente proporcionais para uma variedade de óxidos como era de se esperar dado o trabalho anteriormente citado, exceto para os casos de P_2O_5 e TeO_2 (AI, 1977) ilustrado na Figura 22.

Figura 22: Relação entre Acidez Específica e Indicador de Basicidade



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de AI, 1997)

Na mesma linha do trabalho anteriormente mencionado, no ano de 1991, as autoras Gervasini e Auroux utilizaram a decomposição do isopropanol como reação modelo para investigar o caráter ácido-básico de uma série de catalisadores no objetivo de avaliar a integridade do teste a um conjunto heterogêneo de óxidos metálicos (GERVASINI e AUROUX, 1991). Nesse trabalho, as medidas de acidez e basicidade dos catalisadores usados foram modeladas pelas equações 8 e 9 abaixo:

$$A = \frac{k_P}{k_P(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (\text{EQ. 8})$$

$$B = \frac{k_A}{k_P} \times \frac{k_P(\text{MgO})}{k_A(\text{MgO})} \quad (\text{EQ. 9})$$

Onde: A é o indicador de acidez de um catalisador

B é o indicador de basicidade de um catalisador

k_P é a constante da taxa de desidratação usando o catalisador na temperatura T

$k_P(\text{Al}_2\text{O}_3)$ é a constante da taxa de desidratação usando a alumina na temperatura T

$k_P(\text{MgO})$ é a constante da taxa de desidratação usando a magnésia na temperatura T

k_A é a constante da taxa de desidrogenação usando o catalisador na temperatura T

$k_A(\text{MgO})$ é a constante da taxa de desidrogenação usando a magnésia na temperatura T

Os valores de constantes das taxas de desidratação e desidrogenação foram calculados em três valores de temperatura (423 K, 473 K e 523 K) por meio da interpolação ou extrapolação usando os parâmetros da equação de Arrhenius obtido experimentalmente para cada catalisador testado. Os dados de acidez e basicidade encontrados para cada um dos catalisadores utilizados no estudo nas três temperaturas adotadas estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7: Acidez e Basicidade de Catalisadores Óxidos pela Reação Modelo de Decomposição de Isopropanol

Catalisador	A			B		
	423 K	473 K	523 K	423 K	473 K	523 K
Al₂O₃	1	1	1	0,052	0,021	0,010
BeO	0,0018	0,0073	0,0230	5150	104	4,42
CaO	0,0021	0,0029	0,0036	64,6	17,8	6,29
Ga₂O₃	0,018	0,028	0,039	57,7	11,7	3,20
MgO	0,0149	0,054	0,025	1	1	1

MoO₃	192	64,1	26,4	0,040	0,064	0,093
Nb₂O₅	0,463	0,687	0,945	2,25	0,171	0,021
Pr₆O₁₁	0,0041	0,011	0,025	1950	233	41,7
Ta₂O₅	4,523	2,027	1,059	0,053	0,016	0,0061
ThO₂	0,112	0,037	0,015	13,6	12,9	12,4
TiO₂	1,96	1,87	1,80	0,102	0,088	0,079
WO₃	234	102	52,5	0,014	0,016	0,018
ZnO	0,162	0,157	0,153	4,49	14,1	35,5
ZrO₂	6,86	3,81	2,36	0,988	0,540	0,331

Fonte: GERVASINI e AUROUX, 1991

Os valores de acidez e basicidade reportados mostram que não é possível estabelecer uma medição única de acidez e basicidade entre os materiais catalíticos investigados porque as ordens dos parâmetros A e B são bastante influenciadas pela temperatura da reação. Além disso, devido à grande heterogeneidade das séries de óxidos investigadas, os valores de acidez e basicidade medidos não se correlacionaram com as medidas diretas de sítios ácidos e básicos, diferente dos valores obtidos nos trabalhos de Ai.

A alternativa para o problema encontrado pelas pesquisadoras foi definir quais parâmetros influenciavam as reações, possibilitando uma comparação mais fiel ao teste utilizado. Na acidez foi observado que existe uma relação linear entre a energia de ativação da reação de formação do propeno e a adsorção calorimétrica de amônia, permitindo que grupos de catalisadores de mesma dependência linear possam ser comparados de maneira fidedigna, enquanto na basicidade não foi encontrado nenhuma correlação entre parâmetros existentes.

A conclusão dos autores foi que a decomposição catalítica do propan-2-ol é um excelente teste para determinação do caráter ácido para comparar catalisadores de óxidos metálicos, porém para determinação do caráter básico dos materiais catalíticos é necessário cautela no seu emprego, porque a cinética da reação de produção de acetona depende da força dos sítios ativos básicos enquanto a reação de propeno apenas depende da quantidade de sítios ativos (GERVASINI e AUROUX, 1991).

A crítica da validade desse método de caracterização para identificação de materiais catalíticos básicos também é reportada por Lahousse e colaboradores em 1994, quando investigaram a implementação da reação modelo de conversão de álcool isopropílico na determinação de basicidade numa variedade catalisadores (MgO, ZnO, ZnAl₂O₄, Zn₄Al₂O₇, MgAl₂O₇ e Mg₄Al₂O₇) e comparam os resultados dessa reação modelo com a reação modelo

de conversão de metil-butanol (MBOH) que na literatura é uma das reações mais bem estabelecidas para esse tipo de sítio (LAHOUSSE, et al. 1994).

O estudo dos autores apontou que todos os catalisadores selecionados quando submetidos à caracterização pela conversão de MBOH apresentaram a identificação dos sítios básicos através da obtenção de acetona e eteno no teste; em contrapartida, quando submetidos à caracterização pela reação modelo de desidrogenação/desidratação de isopropanol, apenas os catalisadores de Zn e seus aluminatos promoveram desidrogenação, não sendo o teste capaz de identificar os sítios básicos dos demais catalisadores usados no estudo. Essa incongruência nos resultados apresentados pela reação modelo de conversão de IPA para os sítios básicos está associada ao fato que a rota de desidrogenação é influenciada por outros fatores além da basicidade dos materiais como as propriedades redox do catalisador (LAURON-PERNOT, 2006).

Outra aplicação dessa reação modelo presente na literatura é na investigação do caráter ácido-base de zeólitas X e Y trocadas por metais alcalinos realizado por Hathaway e Davis. O estudo apresentou que os sítios ácidos de Brønsted e Lewis produzem propeno enquanto a formação da acetona que ocorre em sítios básicos só aumentou de maneira significativa para amostras com grau de troca iônica superior a 100%, indicando que os óxidos alcalinos eram sítios ativos para a reação de desidrogenação (HATHAWAY e DAVIS, 1989).

Devido à necessidade de propriedade redox para a identificação do caráter básico de catalisadores, é bastante comum na literatura que em trabalhos contemporâneos de caracterização de catalisadores ácidos e básicos que não apresentam caráter redox na sua estrutura, a reação modelo em questão seja acompanhada com outra técnica de caracterização para evitar interferências na determinação das propriedades ácido-base dos materiais catalíticos. Esse é o caso do trabalho Stawicka e colaboradores de investigação das propriedades ácido-base de catalisadores metálicos (Ce e Nb) e bimetálicos (Ce + Nb) suportados em espumas celulares mesoporosas (STAWICKA et. al, 2019), que utiliza além da reação modelo de isopropanol a reação modelo de ciclização de hexa-2,5-diona, que será discutida na seção seguinte.

Nos trabalhos em que o foco é a identificação de sítios ativos ácidos ou que a estrutura catalítica possui propriedade redox em seu meio, a presente técnica é bastante utilizada, dado o custo baixo do reagente e a facilidade de manuseio em laboratório. Recentemente, o método de caracterização é visto na literatura referente à determinação da acidez e basicidade dos seguintes catalisadores: óxidos bimetálicos à base de cério (BRANCO et. al, 2021), hidrotalcita derivados

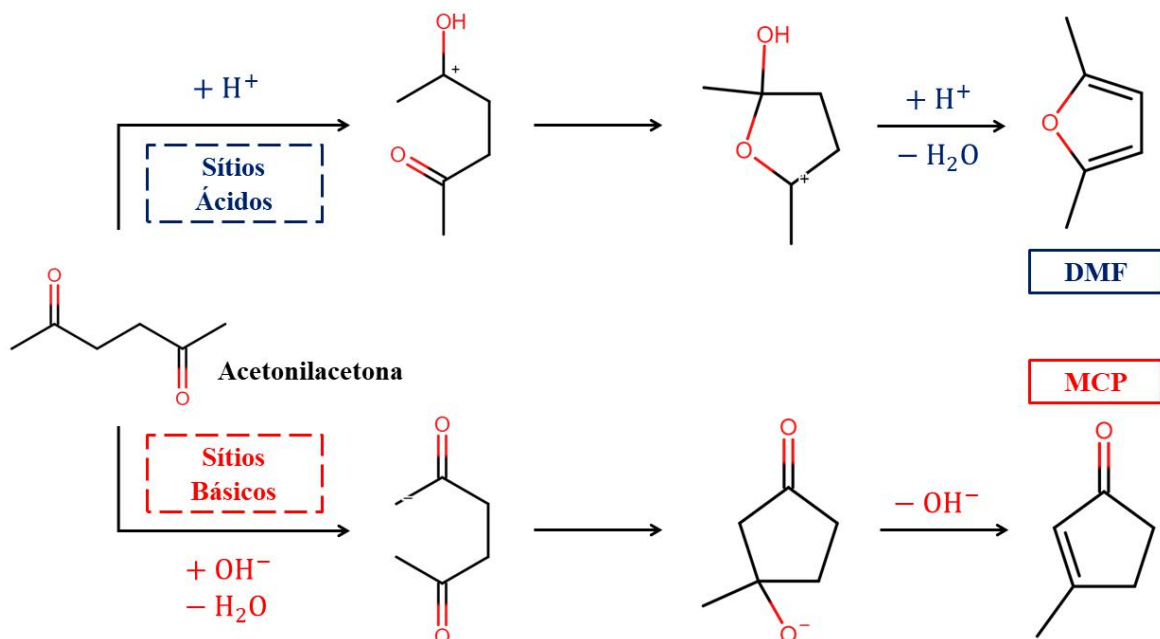
de óxidos mistos de NiAl e NiAlMg (ABDELSADEK et. al, 2022), platina suportada em alumina e alumina-céria (PÉREZ-PASTENES et. al, 2021) e cobre suportado em óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (MORALES-ANZURES, 2020).

5.5. Reação de Ciclização de Acetonilacetona

A reação modelo de ciclização de acetonilacetona foi proposta pela primeira vez por Dessau em 1990 para distinção do caráter ácido-base de zeólitas, principalmente de H-ZSM-5 modificadas. O procedimento experimental consiste na adição de acetonilacetona, em fase gasosa, a uma vazão volumétrica na faixa de 2,0 – 2,4 mL/h numa corrente de nitrogênio de 45-90 cm^3/min para o interior do reator de fluxo descendente de vidro contendo 1 grama de catalisador a temperatura reacional de 350 °C (DESSAU, 1990).

O reagente em questão é conhecido por sofrer ciclizações intermoleculares catalisadas por ácido ou por base, obtendo nesses dois caminhos de catálise produtos bastante distintos: em sítios ácidos ocorre a formação de 2,5 – dimetilfurano (DMF), em contrapartida, na presença de sítio básicos a reação gera 3 – metil – 2 – ciclopentanona (MCP) como produto principal através da formação de carbânions no carbono α menos substituído (DESSAU, 1990 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008). O mecanismo de reações para cada um dos tipos de catálises citado é representado no esquema da Figura 23.

Figura 23: Mecanismo da Reação Modelo de Ciclização de Acetonilacetona.



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de DESSAU, 1990).

A primeira aplicação desse teste catalítico é o próprio trabalho de Dessau, no qual ocorreu a proposta do teste, em que foi avaliada a influência do método de fabricação de catalisadores ZSM-5 sobre o caráter ácido-base dos mesmos (DESSAU, 1990). Usando a reação modelo proposta o autor concluiu que os catalisadores ZSM-5 formulados com alto teor de sílica e excesso de íons alcalinos ($\text{Na}^+\text{ZSM-5-I}$ e $\text{Na}^+\text{ZSM-5-II}$) são catalisadores básicos.

O efeito da impregnação de cátions de metais alcalinos em catalisadores também é reportado em outros trabalhos, como o trabalho de Michalska e colaboradores, que estudaram o efeito da carga de cátions alcalinos em peneiras moleculares mesoporosas (MCM – 41), através da impregnação seca usando acetatos de metais alcalinos como mecanismo de deposição dos cátions metálicos nas amostras do catalisador mencionado (ONO & HATTORI, 2012 e MICHALSKA, *et al.*, 2006). O estudo, utilizando a reação modelo de ciclização de acetilacetona para determinação da acidez e basicidade dos sítios ativos, mostrou que esse catalisador ácido após a adição apresentou a seletividade total ou em maior porcentagem para obtenção de MCP, conforme os dados existentes da Tabela 8, confirmando a alteração para o caráter básico do material catalítico impregnado com cátions metálicos e indicando que a acidez e basicidade desse material são reguladas pela escolha do metal utilizado para impregnação.

Outra aplicação dessa reação modelo é bastante consagrada na literatura é o trabalho de Calvino-Casilda e colaboradores, que testaram a reação para uma diversidade de óxidos de alumínio, sílica e nióbio e comparados com o teste catalítico utilizando isopropanol. O estudo dos autores observou que a conversão de Hexan-2,5-diona depende fortemente da composição da matriz, mostrando que a modificação dos suportes com metais alcalinos aumenta a conversão do reagente, e ademais, a classificação dos catalisadores em comparação a outra reação modelo apresentou diferenças quanto à basicidade, atribuído a diferentes mecanismos reacionais dos reagentes utilizados nos testes catalíticos (CALVINO-CASILDA *et al.*, 2006 e LERCHER; JENTYS & BRAIT, 2008).

O teste reportado, assim como o mencionado anterior, apresenta uma limitação técnica: a reação modelo não é sensível para a caracterização ácido-base de catalisadores heterogêneos que exibam comportamento bifuncional, como catalisadores de AlPO_4 impregnados com óxido de Césio (BAUTISTA *et al.*, 1999). Neste sentido, em catalisadores bifuncionais é necessária a escolha de uma outra reação modelo que viabilize a caracterização adequada, como a conversão de MBOH.

Tabela 8: Seletividades de DMF e MCP de catalisadores na reação modelo de ciclização da acetnilacetona

Catalisadores	Temperatura da Reação (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)		Razão MCP/DMF	Caráter Ácido - Base	Trabalho Reportado
			DMF	MCP			
H-ZSM-5 (Si/Al = 35)	498	25,0	24,0	0,7	0,029	A	DESSAU, 1990
H-ZSM-5 (Si/Al = 35)	523	96,8	98,7	1,2	0,012	A	DESSAU, 1990
H-ZSM-5 (Si/Al = 300)	623	99,9	97,7	1,5	0,015	A	DESSAU, 1990
Na-ZSM-5 (Si/Al = 300)	623	99,9	4,4	89,1	20,250	B	DESSAU, 1990
Na-ZSM-5 (Si/Al = 13000)	573	51,4	0,1	49,0	490,000	B	DESSAU, 1990
Na-ZSM-5 (Si/Al = 13000)	623	99,7	0,5	92,6	185,200	B	DESSAU, 1990
MgO	573	20,0	0,0	100,0	∞	B	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	573	20,0	99,0	1,0	0,010	A	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
AlPO ₄	573	20,0	67,0	33,0	0,493	A	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
5 % p CsOAc/AlPO ₄	573	20,0	60,5	39,5	0,653	A	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
10 % p CsOAc/AlPO ₄	573	20,0	49,3	50,7	1,028	A e B	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
20 % p CsOAc/AlPO ₄	573	20,0	17,9	82,0	4,581	B	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
30 % p CsOAc/AlPO ₄	573	20,0	2,0	98,0	49,000	B	BAUTISTA <i>et. al.</i> , 1999
Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	20,0	58,0	38,0	0,655	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Li/Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	19,0	51,0	45,0	0,882	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Na/Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	29,0	52,0	42,0	0,808	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
K/Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	36,0	59,0	38,0	0,644	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	42,0	55,0	40,0	0,727	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	623	49,0	54,0	41,0	0,759	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Nb ₂ O ₅	623	15,0	54,0	42,0	0,778	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Li/Nb ₂ O ₅	623	41,0	46,0	48,0	1,043	A e B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006

Legenda: A = ácido, B = básico, A e B = ácido e básico e NR = não reportado.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO e HATTORI, 2012)

Tabela 8: Seletividades de DMF e MCP para catalisadores testados pela reação modelo de ciclização da acetnilacetona (continuação)

Catalisadores	Temperatura da Reação (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)		Razão MCP/DMF	Caráter Ácido - Base	Trabalho Reportado
			DMF	MCP			
Na/Nb ₂ O ₅	623	11,0	50,0	45,0	0,900	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
K/Nb ₂ O ₅	623	9,0	52,0	44,0	0,846	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/Nb ₂ O ₅	623	17,0	47,0	48,0	1,021	A e B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/Nb ₂ O ₅	623	15,0	50,0	45,0	0,900	A	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Al ₂ O ₃	623	71,0	13,0	77,0	5,923	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Li/Al ₂ O ₃	623	70,0	15,0	74,0	4,933	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Na/Al ₂ O ₃	623	90,0	2,0	87,0	43,500	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
K/Al ₂ O ₃	623	70,0	0,4	89,0	222,500	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/Al ₂ O ₃	623	91,0	1,0	87,0	87,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/Al ₂ O ₃	623	94,0	1,0	86,0	86,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
SiO ₂	623	35,0	9,0	83,0	9,222	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Li/SiO ₂	623	80,0	0,3	89,7	299,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Na/SiO ₂	623	92,0	0,2	88,8	444,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
K/SiO ₂	623	77,0	0,1	89,9	899,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/SiO ₂	623	94,0	0,3	87,7	292,333	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/SiO ₂	623	80,0	0,2	87,8	439,000	B	CALVINO-CASILDA <i>et. al.</i> , 2006
Ca/2Ce2Nb/MCF	NR	25,0	1	99	99,000	B	GRZELAK <i>et. al.</i> , 2020
Ca/1Ce3Nb/MCF	NR	50,0	4	96	24,000	B	GRZELAK <i>et. al.</i> , 2020
Ca/3Ce1Nb/MCF	NR	59,0	2	98	49,000	B	GRZELAK <i>et. al.</i> , 2020
MCM-41	623	18,0	100,0	0,0	0,000	A	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Li/MCM-41	623	29,0	12,8	87,2	6,813	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006

Legenda: A = ácido, B = básico, A e B = ácido e básico e NR = não reportado.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO e HATTORI, 2012)

Tabela 8: Seletividades de DMF e MCP para catalisadores testados pela reação modelo de ciclização da acetnilacetona (continuação)

Catalisadores	Temperatura da Reação (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)		Razão MCP/DMF	Caráter Ácido - Base	Trabalho Reportado
			DMF	MCP			
Na/MCM-41	623	30,0	0,0	100,0	∞	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
K/MCM-41	623	79,0	0,0	100,0	∞	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/MCM-41	623	81,0	0,0	100,0	∞	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/MCM-41	623	89,0	0,0	100,0	∞	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
AlMCM-41	623	56,0	100,0	0,0	0,000	A	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Li/AlMCM-41	623	29,0	27,8	72,2	2,597	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Na/AlMCM-41	623	53,0	4,8	95,2	19,833	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
K/AlMCM-41	623	56,0	1,4	98,6	70,429	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/AlMCM-41	623	47,0	3,2	96,8	30,250	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/AlMCM-41	623	31,0	28,2	61,7	2,188	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
NbMCM-41	623	62,0	100,0	0,0	0,000	A	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Li/NbMCM-41	623	38,0	3,4	96,6	28,412	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Na/NbMCM-41	623	40,0	0,6	99,4	165,667	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
K/NbMCM-41	623	59,0	0	100	∞	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Rb/NbMCM-41	623	33,0	0,4	99,6	249,000	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
Cs/NbMCM-41	623	26,0	1,7	98,3	57,824	B	MICHALSKA <i>et. al.</i> , 2006
NbSiO _x	623	32,0	100	0	0,000	A	GOLINSKA <i>et. al.</i> , 2011
0.5VSb/NbSiO _x	623	10,0	81	19	0,248	A	GOLINSKA <i>et. al.</i> , 2011
0.5VSb/NbSiO _x (813)	623	7,0	84	16	0,198	A	GOLINSKA <i>et. al.</i> , 2011
0.5VSb/SiO ₂	623	4,0	87	13	0,199	A	GOLINSKA <i>et. al.</i> , 2011
Sb _{0.95} V _{0.95} O ₄	623	40,0	18	82	4,691	B	GOLINSKA <i>et. al.</i> , 2011

Legenda: A = ácido, B = básico, A e B = ácido e básico e NR = não reportado.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO e HATTORI, 2012)

A utilização dessa reação modelo em caracterização das propriedades ácidos básicas desse catalisador é bastante utilizada, principalmente porque permite encontrar sítios ativos ácidos e básicos presentes em sua caracterização assim como a conversão de MBOH. Na literatura atual, há reportes do emprego da técnica no desenvolvimento de catalisadores contendo paládio suportado em espumas mesocelular de Ce e Ce-Nb (GRZELAK et. al, 2021) como também na determinação da acidez e basicidade de zeólitas modificadas por niobiosilicatos (WOJTASZEK-GURDAK, ZIELINSKA e ZIOLEK, 2019) e catalisadores de cálcio e nióbio suportados espumas celulares mesoestruturadas (KRYSZAK et. al, 2019)

5.6. Condensação Knoevenagel

A condensação de Knoevenagel é definida como a reação entre um aldeído ou cetona e qualquer composto tendo um grupo metileno ativo (JONES, 2004). Na prática, é uma reação que envolve uma adição nucleofílica de um composto de hidrogênio ativo a um grupo carbonila, seguida de uma reação de desidratação, obtendo uma enona α, β conjugada como produto da transformação química (STAWICKA e ZIOLEK, 2020).

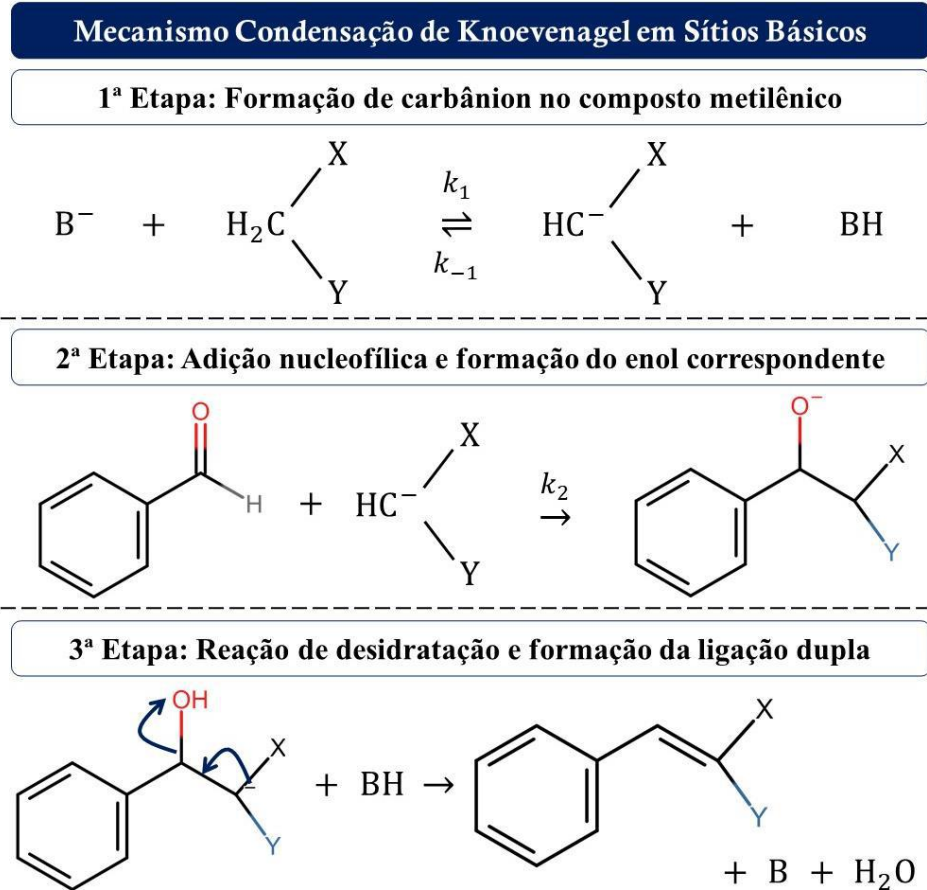
A condensação de Knoevenagel é uma classe de reação muito útil na síntese orgânica, sendo frequentemente utilizada como reações modelo para caracterizar as propriedades básicas de catalisadores heterogêneos, destacando-se a seleção de reações entre benzaldeído e compostos com um grupo metileno ativo (ONO & HATTORI, 2012). A condensação de Knoevenagel, usando benzaldeído e um composto com grupo metileno ativo, quando catalisada por sítios básicos apresenta o mecanismo identificado pela Figura 24.

Quanto à cinética deste esquema de reação, o trabalho de Corma e colaboradores, reportou que a taxa de reação é de primeira ordem em relação à concentração do composto metilênico ($[CH_2XY]$) quando a abstração de prótons pelo material catalítico (1ª Etapa) é a etapa controladora do mecanismo, conforme modelado pela equação 10, ou a taxa de reação é de segunda ordem quando a etapa determinante da reação é a enolização (2ª Etapa), modelado pela equação 11 (CORMA, et. al., 1990 e ONO & HATTORI, 2012).

No trabalho em questão, os autores avaliaram a cinética da condensação de Knoevenagel sobre zeólitas trocadas com cátions alcalinos, ajustando os dados experimentais a expressões cinéticas de primeira e segunda ordem pelo método de mínimos quadrados. O resultado indicou que ambos os modelos se ajustaram aos dados experimentais adotados, sendo a cinética de

segunda ordem o modelo cinético de melhor ajuste observado pelo coeficiente de correlação, sugerindo que nesses catalisadores a enolização é um processo rápido (CORMA, et. al., 1990).

Figura 24: Mecanismo de Condensação de Knoevenagel usando Benzaldeído em Sítios Básicos



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO & HATTORI, 2012)

$$r = k_1[CH_2XY] \quad (\text{EQ. 10})$$

$$r = k_2 K_1 \frac{[CH_2XY][C_7H_6O]}{1 + K_1[CH_2XY]} \quad (\text{EQ. 11})$$

Onde: r é a taxa de reação

k_1 é a constante da taxa de reação de formação de carbânion

k_2 é a constante da taxa de reação de formação de enol

K_1 é a constante de equilíbrio da reação de formação de carbânion

$[CH_2XY]$ é a concentração molar do composto metilênico

$[C_7H_6O]$ é a concentração molar do benzaldeído

A literatura destaca que dentre os compostos com grupo metileno ativo, o cianoacetato de etila ($C_5H_7NO_2$) e malononitrila ($C_3H_2N_2$) são as moléculas mais usadas para reação com aldeído aromático mencionado anteriormente (ONO & HATTORI, 2012). Os resultados obtidos na aplicação da condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e o cianoacetato de etila ou malononitrila para estudo da basicidade de diversos catalisadores estudados na literatura estão presentes na Tabela 9.

Uma aplicação bastante relevante nesse teste catalítico é no trabalho de Corma, Martín-Aranda e Sanches que utilizaram da reação modelo para avaliação da reação de condensação de benzaldeído, 2-nitrobenzaldeído e 2-trifluorometilbenzaldeído com cianoacetato de etila e malonato de etila para obtenção de intermediários para a produção de derivados de dihidropiridina usando os catalisadores zeólitas do tipo NaX e zeólitas NaGeX. (CORMA; MARTIN-ARANDA & SANCHEZ, 1990). Os dados experimentais apresentaram que a substituição dos átomos de silício pelos átomos de germânio na fabricação da zeólita modificada resultaram em um forte aumento da atividade relacionado a mudanças da basicidade do novo catalisador elaborado (CORMA; MARTIN-ARANDA & SANCHEZ, 1990).

Outro trabalho de mesma relevância é no estudo de Corma e Martín-Miranda na elaboração de catalisadores básicos fortes, preparados a partir da substituição de cátions Mg^{2+} por cátions de metais alcalinos nas bordas dos centros octaédricos de sepiolita. Os materiais catalíticos obtidos apresentaram uma basicidade superior às das zeólitas X alcalinas, sendo capazes de catalisar a condensação de Knoevenagel em temperaturas moderadas. A ordem decrescente de atividade encontrada para as sepiolitas modificadas conforme a Tabela 9 é representada por: $Cs > K > Na > Li$. (CORMA & MARTIN-ARANDA, 1991).

Apesar de apenas determinar a basicidade de catalisadores heterogêneos, por não ter restrição ao tipo de catalisador a ser empregado na técnica, a condensação de Knoevenagel é uma reação modelo que atualmente é utilizada na literatura, principalmente em estudos que focam nos efeitos de aumento e decrescimento da basicidade em bases sólidas. Aplicações atuais da técnica consistem no desenvolvimento de catalisadores de estrutura metal-orgânicas (MOF) contendo óxido de cálcio proveniente de casca de ovo (ALJADDUA et. al, 2022) e desenvolvimento de nanocatalisador verde de complexo de prolina-Cu revestido em nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (KALANTARI et. al, 2022).

Tabela 9: Avaliação da Basicidade de Catalisadores Heterogêneos pela Condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e o cianoacetato de etila ou malononitrila

Catalisador	Massa ou Concentração Catalisador	Temperatura da Reação (K)	C ₅ H ₇ NO ₂		C ₃ H ₂ N ₂		Trabalho Reportado
			Tempo (min)	Conversão (%)	Tempo (min)	Conversão (%)	
MgO	4,00 g	293	30	94	5	94	MOISON; TEXIER-BOULLET, & FOUCAUD, 1987
Al ₂ O ₃	3,00 g	323 – 373	3	100	3	96	TEXIER-BOULLET, & FOUCAUD, 1982
ALPON – 4	5% p/p ¹	333	60	36	15	77	CLIMENT, et al., 1996
HT	5% p/p ¹	333	60	16	15	30	CLIMENT, et al., 1996
MgO	5% p/p ¹	333	60	33	15	44	CLIMENT, et al., 1996
XCs	5% p/p ¹	333	60	7	15	78	CLIMENT, et al., 1996
[Ni _{0.73} Al _{0.27} (OH) ₂](CO ₃) _{0.135}	50,0 mg	333	1440	35	30	97	CONSTANTINO, et. al., 2003
Hidrotalcita LDH – F	35,0 mg	298 e 333	120	92	15	100	CHOUDARY, et al., 2001
Hidrotalcita Mg–Al–O–t-Bu	50,0 mg	298	20	98	10	99	CHOUDARY, et al., 2000
Sepiolita – Li	31,0 mg	363	120	28	-	-	CORMA & MARTIN-ARANDA, 1991
Sepiolita – Na	31,0 mg	363	120	57	-	-	CORMA & MARTIN-ARANDA, 1991
Sepiolita – K	31,0 mg	363	120	58	-	-	CORMA & MARTIN-ARANDA, 1991
Sepiolita – Cs	31,0 mg	363	120	68	-	-	CORMA & MARTIN-ARANDA, 1991

Legenda: ¹A porcentagem em peso foi definido como a massa de catalisador empregado em relação a soma total de reagentes na reação.

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de ONO e HATTORI, 2012)

5.7. Reações de Transferência de Hidrogênio: Redução de Meerwein-Ponndorf-Verley

As reações de transferência de hidrogênio (HTR) são definidas como reações de adição de átomos de hidrogênio a uma molécula alvo a partir de uma molécula fonte de hidrogênio que não seja o gás hidrogênio (H_2), consistindo num método conveniente e poderoso para a obtenção de vários compostos hidrogenados atualmente (WANG & ASTRUC, 2021). A grande vantagem dessa tecnologia é a alternativa ao emprego de hidrogênio pressurizado, cuja grande disponibilidade de gás existe apenas em combustíveis fósseis, reduzindo dessa forma a utilidade de materiais não renováveis e condições mais severas de operação (GANDARIAS, et al., 2012).

Segundo o trabalho de Braude e Linstead, as reações de transferência de hidrogênio são classificadas em três categorias: (i) migração de hidrogênio ocorrendo dentro da própria molécula; (ii) desproporcionamento de hidrogênio ocorrendo pela transferência entre unidades doadoras e receptoras idênticas; (iii) transferência hidrogenação-desidrogenação ocorrendo pela transferência entre unidades doadoras e receptoras diferentes. (BRAUDE & LINSTAD, 1954 e BRIEGER & NESTRICK, 1974).

No escopo desse trabalho, o presente estudo focará na última categoria com ênfase nas reações de redução de Meerwein – Ponndorf – Verley (MPV) como reações modelo de trabalho para catalisadores, dado que são as reações mais presentes e estudadas na literatura para o processo de caracterização quanto à acidez e basicidade de catalisadores homogêneos e heterogêneos.

A redução de Meerwein – Ponndorf – Verley (MPV) é uma reação de transferência de hidrogênio de aldeídos e cetonas para os álcoois correspondentes e se distingue por sua quimiosseletividade, por realizar apenas a redução de grupamentos carbonílicos existentes, mesmo na presença de outros grupamentos que possam sofrer redução como ligações duplas conjugadas, halogênios, grupos nitros e grupos ésteres. (CHUAH, et. al, 2006 & UYSAL e BUYUKTAS, 2010).

O uso de catalisadores heterogêneos é amplamente explorado em diversas reações de MPV, conforme dados reportados na Tabela 10, visto que os sítios ativos ácidos e básicos de Lewis são locais preferenciais nessa reação, por meio da qual os catalisadores ácidos levam à desidratação do álcool transformando em alcenos, enquanto catalisadores básicos levam a desidrogenação, convertendo o álcool em aldeído ou cetona (BERKANI, M. et. al, 1995; CHUAH, et. al, 2006; ONO & HATTORI, 2012 & CARRE, et. al, 2008). A Figura 25 apresenta um esquema geral de como ocorre essa reação modelo em sítios ácidos e básicos.

Tabela 10: Reagentes e catalisadores para a reação de redução MPV propostos por diversos autores

Catalisador	Álcool	Cetona ou Aldeído	Produtos Obtidos	Trabalho Reportado
ZrO₂	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
	Etanol	Propanona	Etanal e Propan-2-ol	IVANOV, et al., 1994
	Propan-2-ol	Cinamaldeído	Álcool Cinamílico	LIU, JAENICKE & CHUAH, 2002
	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004
	Propan-2-ol	Crotonaldeído	But-2-en-1-ol e Butanal	AXPUAC. et. al., 2012
	Etanol	Levulinato de Etila	γ – Valerolactona e Etanal	TANG, et. al., 2013
	Butan-2-ol	Levulinato de Butila	γ – Valerolactona, Butan-2-ona e Levulinato de isobutila	CHIA & DUMESIC, 2011
MgO	Etanol	Propanona	Etanal e Propan-2-ol	IVANOV, et al., 1994
	Ciclopentanol	Ciclohexanona	Ciclohexanol	BERKANI, M. et al., 1995
	Propan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol	HEIDARI, et. al., 2009
	Propan-2-ol	Crotonaldeído	But-2-en-1-ol e Butanal	AXPUAC. et. al., 2012
Al₂O₃	Etanol	Propanona	Etanal e Propan-2-ol	IVANOV, et al., 1994
	Ciclopentanol	Ciclohexanona	Ciclohexeno e Ciclopenteno	BERKANI, M. et al., 1995
ZnO	Propan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol e Ciclohexeno	MISHRA & RAO, 2006
CeO₂	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
	Propan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol e Ciclohexeno	MISHRA & RAO, 2006
V₂O₅	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10: Reagentes e catalisadores para a reação de redução MPV propostos por diversos autores (continuação)

Catalisador	Álcool	Cetona ou Aldeído	Produtos Obtidos	Trabalho Reportado
MoO₂	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
TiO₂	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
CaO	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
ThO₂	Propan-2-ol	Butan-2-ona	Butan-2-ol e Propanona	FREIDLIN, et al., 1970
CeO₂ – ZnO	Propan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol e Ciclohexeno	MISHRA & RAO, 2006
MgO/Al₂O₃	Butan-2-ol	Levulinato de Butila	γ – Valerolactona, Butan-2-ona e Levulinato de isobutila	CHIA & DUMESIC, 2011
MgO/ ZrO₂	Butan-2-ol	Levulinato de Butila	γ – Valerolactona, Butan-2-ona e Levulinato de isobutila	CHIA & DUMESIC, 2011
CeZrO_x	Butan-2-ol	Levulinato de Butila	γ – Valerolactona, Butan-2-ona e Levulinato de isobutila	CHIA & DUMESIC, 2011
γ - Al₂O₃	Butan-2-ol	Levulinato de Butila	γ – Valerolactona, Butan-2-ona e Levulinato de isobutila	CHIA & DUMESIC, 2011
Al₂O₃ – Na	Etanol	Propanona	Etanal e Propan-2-ol	IVANOV, et al., 1994
Al₂O₃ – K	Ciclopentanol	Ciclohexanona	Ciclohexeno, Ciclopenteno e Ciclohexanol	BERKANI, M. et al., 1995
NaOH-ZrO₂	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004
NH₄F-ZrO₂	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10: Reagentes e catalisadores para a reação de redução MPV propostos por diversos autores (continuação)

Catalisador	Álcool	Cetona ou Aldeído	Produtos Obtidos	Trabalho Reportado
PO₄-ZrO₂	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004
Zr(OPr)₄/SiO₂	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004
Zr(OR)₄/SiO₂	Propan-2-ol	Cinamaldeído	Álcool Cinamilico	LIU, JAENICKE & CHUAH, 2002
Zr(OR)₄/MCM41	Propan-2-ol	Cinamaldeído	Álcool Cinamilico	LIU, JAENICKE & CHUAH, 2002
Zr(OR)₄/Al-MCM	Propan-2-ol	Cinamaldeído	Álcool Cinamilico	LIU, JAENICKE & CHUAH, 2002
HY	Etanol	Propanona	Etanal	IVANOV, et al., 1994
NaCsZ	Ciclopentanol	Ciclohexanona	Ciclohexeno, Ciclopenteno e Ciclohexanol	BERKANI, M. et al., 1995
Cu – Zn	Butan-1,4-diol	Furfural	2-metilfurano, γ – butirolactona	ZHU, et. al., 2003
Ni RANEY	Propan-2-ol	Levulinato de Etila	γ – Valerolactona	YANG, et al., 2013
Cu – PMO	Metanol	5-hidroximetilfurfural	Dimetilfurano, 2-hexanol e dimetiltetrahidrofurano	HANSEN, et. al., 2012
Pt/C	n-Butanol ou n-Decanol	Furfural	Ciclopentanol, Ciclopentanona, Álcool furfurílico, Metil furano Álcool tetrahidrofurfurílico e 2-metiltetraetrahidrofuro	HRONEC & FULAJTAROVÁ, 2012
	Propan-2-ol	Levulinato de Etila	γ – Valerolactona	YANG, et al., 2013
Ru/C	Propan-2-ol	Furfural	Álcool furfurílico, Furano, Metil furano e Propanona	PANAGIOTOPOULOU & VLACHOS, 2014
	Propan-2-ol	Levulinato de Etila	γ – Valerolactona	YANG, et al., 2013
Al – Zeolita Beta	Butan-2-ol	Levulinato de Metila	γ – Valerolactona	BUI, et. al., 2013

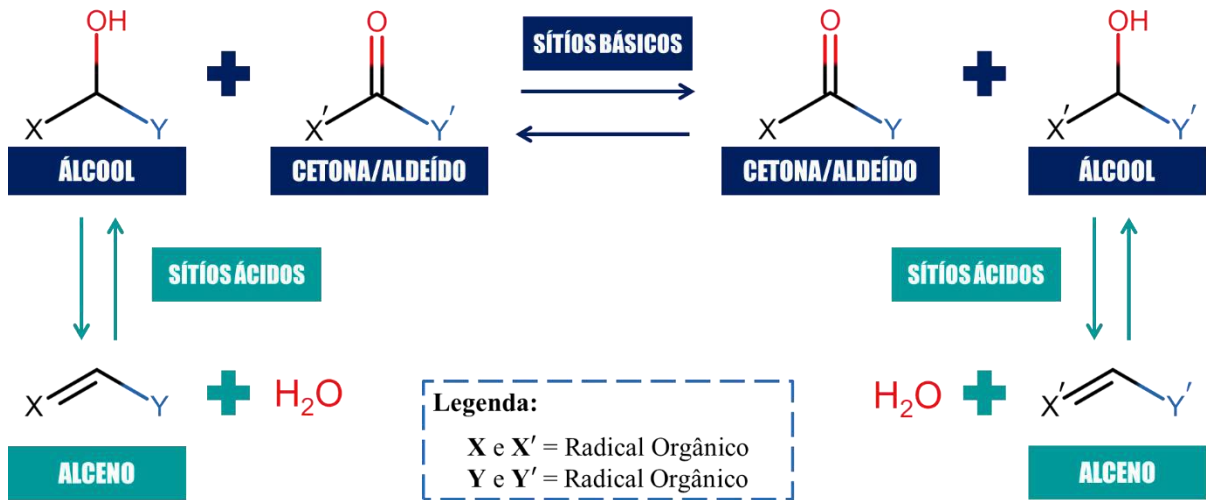
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10: Reagentes e catalisadores para a reação de redução MPV propostos por diversos autores (continuação)

Catalisador	Álcool	Cetona ou Aldeído	Produtos Obtidos	Trabalho Reportado
ZrAl-Zeolita Beta	Pentan-2-ol	Ácido Levulínico	γ – Valerolactona e Levulinato de seceptila	WANG, JAENICKE & CHUAH, 2014
Sn – Zeolita Beta	Butan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol e Butanona	BORONAT, CORMA & RENS, 2006
	Propan-2-ol	5-hidroximetilfurfural	2,5-bis(alcoximetil)furano e 2,5-bis(hidroximetil)furano	JAE, et. al., 2014
	Butan-2-ol	Levulinato de Metila	γ – Valerolactona	BUI, et. al., 2013
Zr – Zeolita Beta	Propan-2-ol	Citral	Nerol, Geraniol e Propanona	ZHU, et al., 2004
	Butan-2-ol	Ciclohexanona	Ciclohexanol e Butanona	BORONAT, CORMA & RENS, 2006
	Propan-2-ol	5-hidroximetilfurfural	2,5-bis(alcoximetil)furano e 2,5-bis(hidroximetil)furano	JAE, et. al., 2014
	Pentan-2-ol	Ácido Levulínico	γ – Valerolactona e Levulinato de seceptila	WANG, JAENICKE & CHUAH, 2014
	Butan-2-ol	Furfural	Álcool furfurílico e Éter furfurílico	BUI, et. al., 2013
	Butan-2-ol	Levulinato de Metila	γ – Valerolactona	BUI, et. al., 2013
Ti – Zeolita Beta	Butan-2-ol	Levulinato de Metila	γ – Valerolactona	BUI, et. al., 2013

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25: Esquema de reação de redução MPV em sítios ácidos e básico



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de CARRE, et. al, 2008)

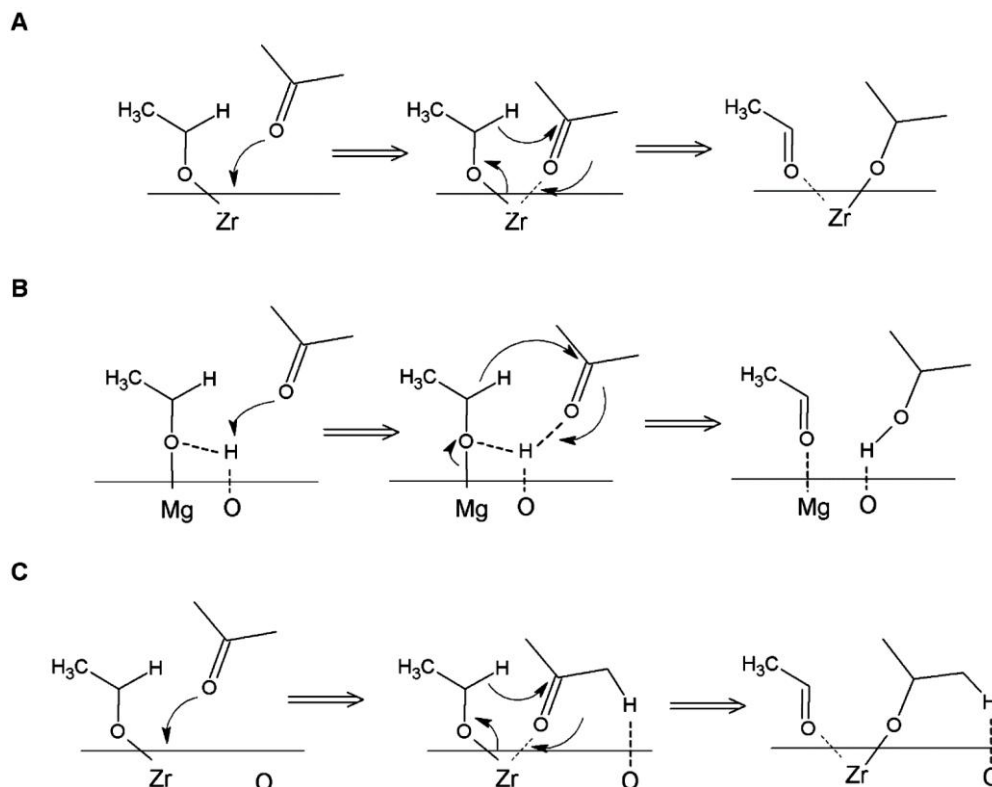
Referente ao mecanismo da reação, existem diversos trabalhos na literatura que realizam propostas de acordo com cada tipo de sítio (LIU, JAENICKE e CHUAH, 2002; IVANOV, et al., 1994; GILKEY e XU, 2016). O mecanismo de reação mais aceito é que nos sítios básicos, o oxigênio do grupo hidroxila coordena-se ao metal presente no sítio ativo enquanto o grupamento carbonila coordena-se por ligações de hidrogênio a hidroxila presente na superfície do catalisador ocorrendo à transferência direta de hidrogênio através de um estado de transição cíclico de seis ligações (LIU, JAENICKE e CHUAH, 2002 & CHIA e DUMESIC, 2011)

Nos catalisadores bifuncionais, o mecanismo proposto para a redução é um mecanismo combinado no qual o intermediário de seis ligações é formado entre os reagentes e tem suas moléculas adsorvidas por um par ácido – base na superfície do catalisador produzindo um novo álcool e um novo composto carbonilado (ARAMENDÍA, et. al., 2003). Por outro lado, nos sítios ácidos de Lewis, a proposta de mecanismo é a formação de ligação coordenada dos reagentes à superfície catalítica, formando vacâncias aniônicas que possibilitam a transferência de hidrogênio, e posteriormente, a ocorrência das reações de desidratação no sistema (MATHEUS, 2019). O esquema ilustrativo do mecanismo de reação em cada um dos três catalisadores mencionados é ilustrado na Figura 26.

Entre as aplicações dessa reação modelo destacam-se aqui dois trabalhos. O primeiro trabalho é Jae e colaboradores (JAE, et. al, 2014) no desenvolvimento de zeólitas para obtenção do composto 2,5-bis(alcoximetil)-furano, um potencial componente do biodiesel. A partir de observações experimentais de trabalhos antigos, os autores relatam um processo de obtenção do produto de interesse através de um conjunto de reações em série que utiliza como insumos o 5-hidroxi-metilfurfural (HMF) e propan-2-ol em excesso na presença de um catalisador

ácido, esquematizado na Figura 27. O conjunto de reações consiste em uma reação de redução de MPV seguido de reações de eterificação devido à presença do álcool utilizado em excesso.

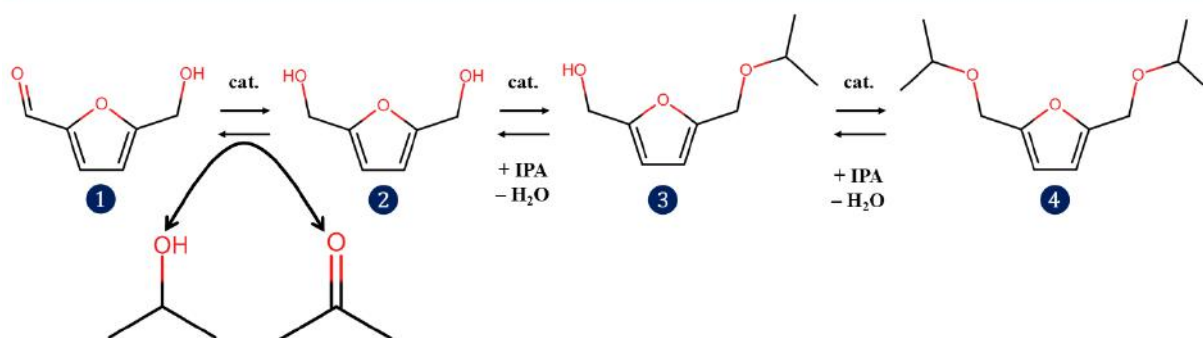
Figura 26: Mecanismo de Reação de MPV em catalisador ácido (A), básico (B) e bifuncional (C)



Fonte: MATHEUS, 2019

Figura 27: Reação catalítica de MPV do HMF para 2,5-bis(alcoximetil)-furanos usando propano-2-ol

Reação de Transferência de Hidrogênio via Redução de Meerwein–Ponndorf–Verley de HMF



Legenda:

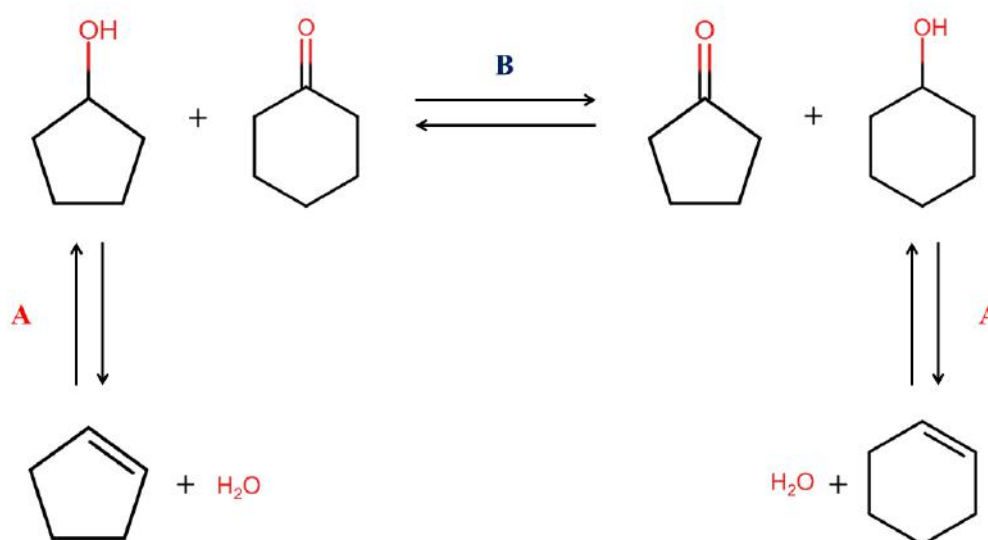
- Composto 1:** 5-hidroximetilfurfural (HMF) **Composto 3:** 5-(1-metiletóxi)metil]-2-furanmetanol
Composto 2: 2,5 – bis(hidroximetil)furano (BHMF) **Composto 4:** 2,5-bis(alcoximetil)-furanos

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de JAE et. al, 2014)

Baseado na necessidade de realizar todas as reações do conjunto usando um único catalisador, o intuito do estudo era obter zeólitas que em sua estrutura possuam sítios ácidos de Lewis que são ativos para as reações presentes na rota de síntese. A avaliação da viabilidade dos catalisadores fabricados foi obtida pelo emprego da própria etapa de redução de MPV da síntese como reação modelo, caracterizando a acidez e basicidade, seguido da comparação de dados de conversão e seletividade. Os dados experimentais mostraram que os catalisadores mais adequados para tal finalidade eram Sn-Beta, Zr-Beta e Sn-MFI e que o processo aumentava a seletividade para a molécula alvo à medida que a fração mássica de HMF diminuía no meio (JAE, et. al., 2014).

O segundo trabalho destacado é o estudo de Carre e colaboradores (Carre, et. al, 2008) na implementação de uma reação modelo de redução de MPV e, posterior emprego do teste catalítico na investigação das propriedades ácido-base de uma série de aluminas de transição. O método de caracterização de acidez e basicidade formulado consiste na transformação química de uma mistura equimolar de ciclopentanol e ciclohexanona, que em sítios ácidos produz ciclopenteno e ciclohexeno via reação de desidratação enquanto em sítios ativos básicos ocorre a formação de ciclopentanona e ciclohexanol via redução de MPV, conforme ilustra a Figura 28. A validade da técnica foi checada pelo uso da reação na caracterização de MgO (catalisador básico) e zeólita HMOR (catalisador ácido), obtendo em cada um dos catalisadores os produtos referentes a presença de seus sítios ativos.

Figura 28: Reação modelo de conversão entre ciclopentanol e ciclohexanol em sítios ativos.



Legenda: A = sítios ativos ácidos e B = sítios ativos básicos

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de Carre et. al, 2008)

Após a demonstração da validade da reação modelo, os autores fizeram o uso da técnica para analisar uma série de amostras de alumina com diferentes fases cristalográficas (eta, gama, delta, teta e alfa) e o estudo demonstrou que as aluminas podem ser classificadas em duas categorias. A primeira categoria é referente as aluminas de fase teta e alfa que apresentaram caráter básico mais próximo ao MgO enquanto a segunda família desse tipo de catalisador compreenderia as fases eta, gama e delta que possuem um caráter ácido-básico (Carre, et. al, 2008). Esse resultado possibilita a compreensão acerca dos diferentes resultados presentes na literatura (IVANOV, et al., 1994 & BERKANI, M. et al., 1995) sobre o respectivo catalisador, nos anos anteriores a pesquisa.

A reação modelo de redução de MPV é um dos métodos mais utilizados na literatura contemporânea para identificação da acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos, porque além de identificar sítios ácidos de Lewis e sítios básicos o método pode ser empregado para uma diversidade de combinação de reagentes que satisfaçam apenas o fato de um deles possuir hidroxila enquanto o outro tenha um grupamento carbonila.

Essa variedade de reagentes permite que o método seja empregado diretamente numa aplicação industrial, ou seja, que a própria reação modelo é a aplicação para qual um catalisador será desenvolvido, afim de aprimorar o rendimento de um determinado produto. Essa estratégia está presente na literatura atual que procura formular catalisadores para obtenção de álcool furfurílico e γ -valerolactona (GVL), dois produtos de derivados de biomassa lignocelulósica com aplicações que vão desde o mercado de biocombustíveis e solventes até ao de insumo químicos para fins diversos, como fabricação de perfumes, vitaminas, fibras e resinas (FANG e RIISAGER, 2022 & RAO et. al, 2021).

O álcool furfurílico é um produto obtido via reação de hidrogenação do furfural, então sua obtenção é viabilizada por uma reação de redução de MPV do furfural usando diferentes álcoois como fontes de hidrogênio na presença de um catalisador ácido-base. Assim, visando ao aumento da produção de álcool furfurílico, estudos recentes na literatura procuram investigar as propriedades ácido-base de catalisadores para essa finalidade utilizando a própria reação como reação modelo. Os catalisadores desenvolvidos e estudados para atender tal finalidade, atualmente são: nanoparticulados magnéticos de Fe_3O_4 (MA et. al, 2020), óxidos mistos de ZrO_2 e Al_2O_3 (GARCÍA-SANCHO et. al, 2021), fosfato de alumínio carregado com metais alcalinos terrosos (FANG e RIISANGER, 2022), estruturas metal-orgânicas de Zr (VALEKAR et. al, 2020) e catalisador de Ruthênio oriundo de caule de mandioca em solos contaminados pelo metal (DUBE et. al, 2022).

O GVL é um produto obtido por meio da hidrogenação de ácido levulinílico e seus ésteres, portanto sua produção ocorre também por uma redução via MPV do reagente utilizando um álcool como fonte de hidrogênio, catalisada por um catalisador bifuncional. Logo, a mesma abordagem de trabalho que é feita para o ácido furfurílico é realizada para o GVL, empregando a reação modelo em diversos catalisadores para a investigação das propriedades ácido-base, sendo os estudos mais recente para os catalisadores de zircônia suportados em óxido de titânio (ZHAO et. al, 2021), de sílica mesoporosa bifuncional contendo zircônia e ácido tungstofosfórico (RAO et. al, 2021) e híbrido funcional de zircônia e uma espécie de capim denominada *pennisetum sínese* (LIU et. al, 2022),

Outra aplicação de destaque dessa reação modelo é o desenvolvimento de catalisadores para obtenção produtos importantes para a indústria petroquímica oriundos da conversão de moléculas derivadas de biomassa sacarínea e amilácea, proporcionando a substituição imediata do processo de produção a partir de matéria-prima fóssil, que é conhecido como o termo “*drop-in*”. Na literatura contemporânea, um estudo de grande relevância da abordagem “*drop-in*” é o trabalho pioneiro de Matheus e colaboradores sobre geração de propeno a partir de etanol por meio de mecanismo MPV (MATHEUS, 2018).

Os autores desse trabalho desenvolveram catalisadores a partir de misturas físicas contendo AgCeO_2 e t-ZrO_2 ou MgO empregando a reação modelo MPV entre etanol e acetona para avaliação dos caráter ácido-base dos sítios ativos dos catalisadores bem como para avaliação da obtenção de propeno no sistema reação. A conclusão dos autores foi que essa reação modelo gera a produção de propeno em catalisadores com sítios ácidos e básicos fortes e que possuam propriedades redox no material catalítico, além disso, foi observado que em certas faixas de temperatura o sistema de reação apresenta mecanismos reacionais distintos, indicando uma faixa de temperatura ótima de operação. Dessa forma, o trabalho possibilita no futuro, novas perspectivas de geração do propeno a partir do álcool etílico, principalmente levando em conta que o Brasil é o maior produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar (biomassa amilácea).

Capítulo VI – Técnicas de Caracterização de Sítios Ativos

No projeto de formulação de catalisadores, depois da determinação da acidez e basicidade via reação modelo é necessário que informações sobre a superfície do material catalítico como a quantidade de sítios ativos, a localização dos sítios ativos e a força desses sítios sejam determinadas a fim de obter o conhecimento das propriedades catalíticas do material e determinar quais produtos serão obtidos numa reação específica, procurando, a partir dessas informações, estabelecer as aplicações industriais mais adequadas ao catalisador elaborado.

Nesse sentido, é necessário o emprego de técnicas físico-químicas de caracterização a fim de determinar alguma nova característica sobre a superfície ou até mesmo corroborar com alguma evidência experimental previamente caracterizada no teste catalítico. Portanto, nas seções seguintes serão reportadas as técnicas de caracterização mais utilizadas na literatura para tal finalidade, bem como aplicações de seus usos em determinados trabalhos acadêmicos reportados no capítulo anterior.

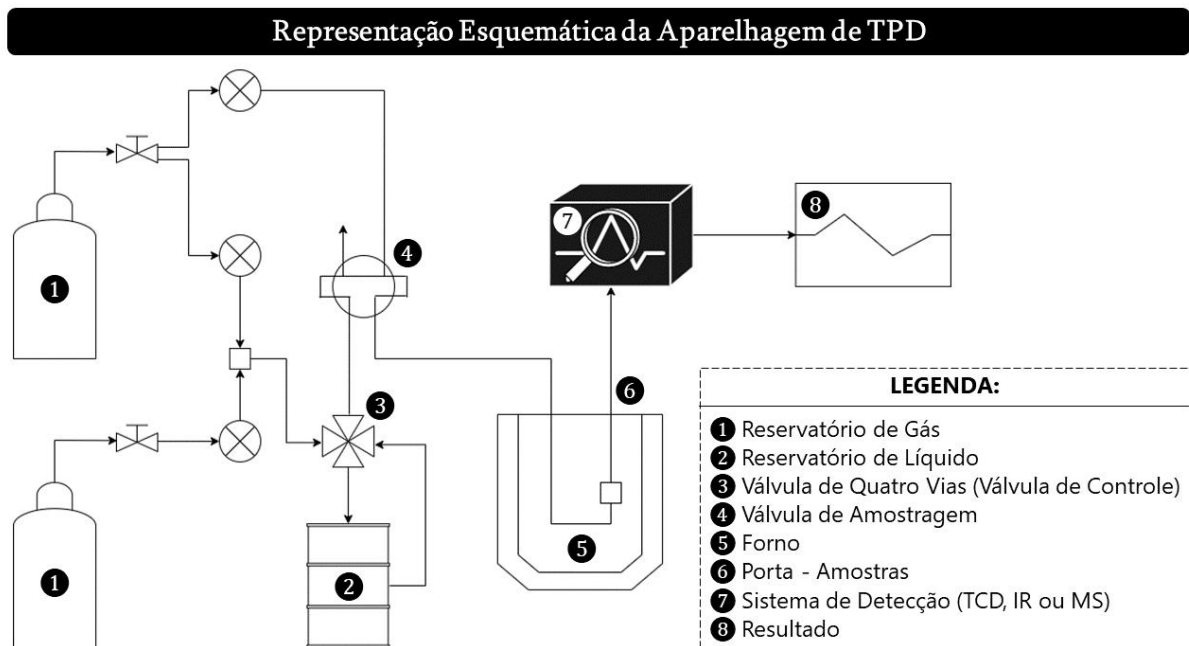
6.1. Dessorção Programada de Temperatura

A técnica de Dessorção Programada de Temperatura (TPD) é um instrumento frequentemente empregado para obter informações acerca da densidade e da força dos sítios ativos presentes no material catalítico que consiste em adsorver moléculas sonda ácidas ou básicas em grau de saturação e na sequência dessorvê-las a uma determinada taxa de temperatura sob um fluxo de gás inerte, com um detector no sistema monitorando a taxa de dessorção no processo (VÉDRINE, 2015).

Uma representação esquemática típica de um equipamento de TPD é ilustrada na Figura 29. A amostra é alocada em um tubo por onde flui um gás inerte. O material a ser adsorvido é alimentado em modo pulsado ou contínuo até atingir o equilíbrio. Depois da eliminação de gases da fração fisissorvida (moléculas ligadas fracamente à superfície catalíticas), a temperatura do sistema é elevada a taxa constante, fazendo com que as moléculas adsorvidas sejam liberadas de maneira progressiva com aumento da temperatura até a completa dessorção. Um sistema de detecção (detector de condutividade térmica, espectrofotômetro IR equipado com célula a gás ou espectrômetro de massa) é colocado posteriormente ao portamostra do sistema permitindo o monitoramento da saída de gás (LEOFANTI, et al., 1997).

A partir do perfil de dessorção da molécula de sonda obtido na análise, obtêm-se a informação das temperaturas em que ocorre a dessorção indicando a força dos sítios ativos presentes no material e a quantidade de gás consumido ou quantidade de moléculas dessorvidas obtidas pelo sinal de resposta em função da temperatura, sinalizando a densidade total de sítios ativos calculada pela área da curva de dessorção (MA & ZAERA, 2006 e VÉDRINE, 2015).

Figura 29: Diagrama Esquemático do Equipamento de Dessorção Programada de Temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LEOFANTI, et al., 1997)

A técnica tem como vantagens o seu uso simples bem como a interpretação simples dos resultados obtidos pelo equipamento. Entretanto, tem a desvantagem que seus resultados têm difícil reprodutibilidade, uma vez que dependem de condições experimentais como quantidade de amostra, vazão volumétrica do gás carreador e a taxa de incremento da temperatura, o que requer que profissionais tenham cautela a interpretar dados dessa técnica de diferentes autores (ONO & HATTORI, 2012).

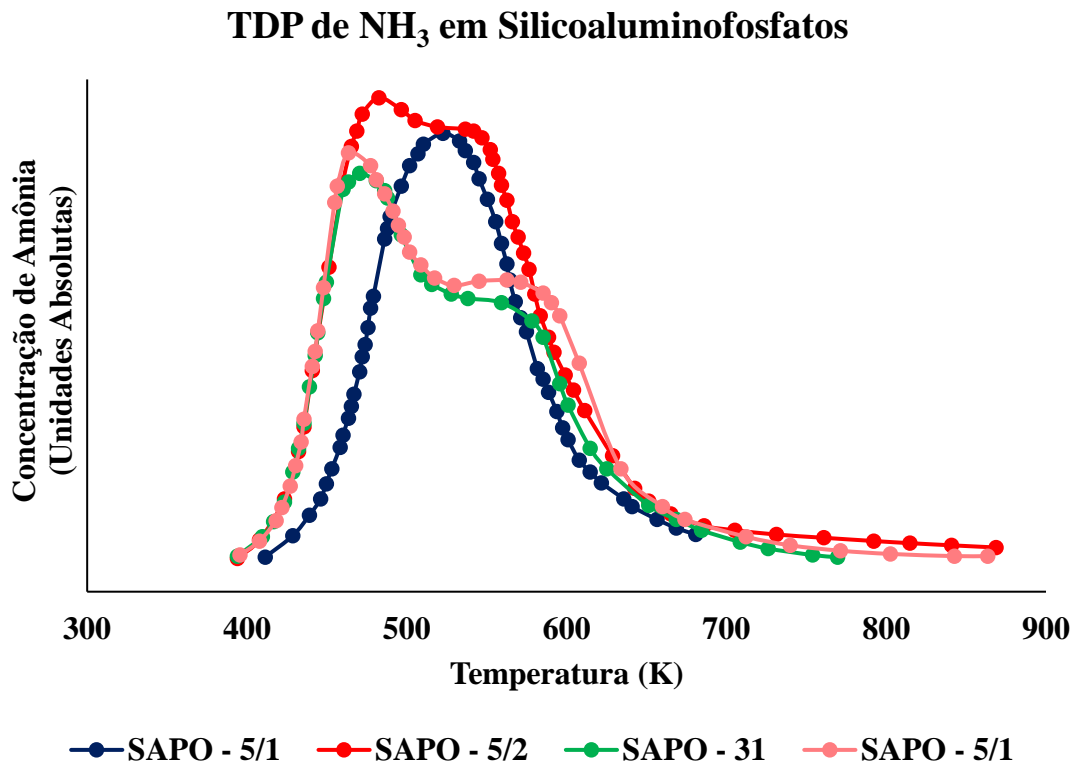
Em catalisadores ácidos, a molécula sonda normalmente utilizada é a amônia (NH_3), possibilitando a técnica de TDP a capacidade de medir a acidez total nos sítios ativos dos catalisadores; entretanto, não consegue fazer a distinção de quais sítios ativos ácidos estão presentes no material catalítico (Brønsted ou Lewis). Por outro lado, nos catalisadores básicos, a molécula de sonda utilizada é, usualmente, dióxido de carbono (CO_2), permitindo que o método de caracterização reporte as informações sobre a quantidade e a força dos sítios ativos

básicos (HATTORI e ONO, 2018). Outras moléculas sonda utilizadas para essa técnica são a piridina, gás oxigênio, gás nitrogênio, monóxido de carbono e água (MA & ZAERA, 2006).

Uma aplicação da técnica de TPD é o trabalho de Richter e colaboradores sobre a reação de isomerização de n-butenos sobre peneiras moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO – 5, SAPO – 31 e SAPO – 11), que utilizaram a técnica de TPD de amônia para avaliar a presença de sítios ativos ácidos dos materiais catalíticos desenvolvidos que são confirmados pela técnica mostrando a presença de LAS e BAS na superfície dos catalisadores, dessa forma corroborando o resultado encontrado na reação modelo (RICHTER et. al, 1994).

A Figura 30 ilustra as curvas obtidas na análise da técnica mencionada. Em todas as curvas reportadas existem dois picos: um de baixa temperatura que segundo os autores caracterizam os sítios ácidos de Lewis devido a defeitos estruturais da alumina de grupos POH e um pico de temperatura elevada representando os fortes sítios ácidos de Brønsted. Além disso, uma observação visual mostra que os catalisadores de menor diâmetro de poros têm maior área e maior fração de sítios ácidos de Brønsted quando comparados aos materiais de maior diâmetro, o que corrobora a observação experimental da aplicação da reação modelo da interação inversamente proporcional de diâmetro do SAPO e da estereosseletividade da reação.

Figura 30: Curvas de Perfil em Análise TPD de Amônia em catalisadores silicoaluminofosfatos

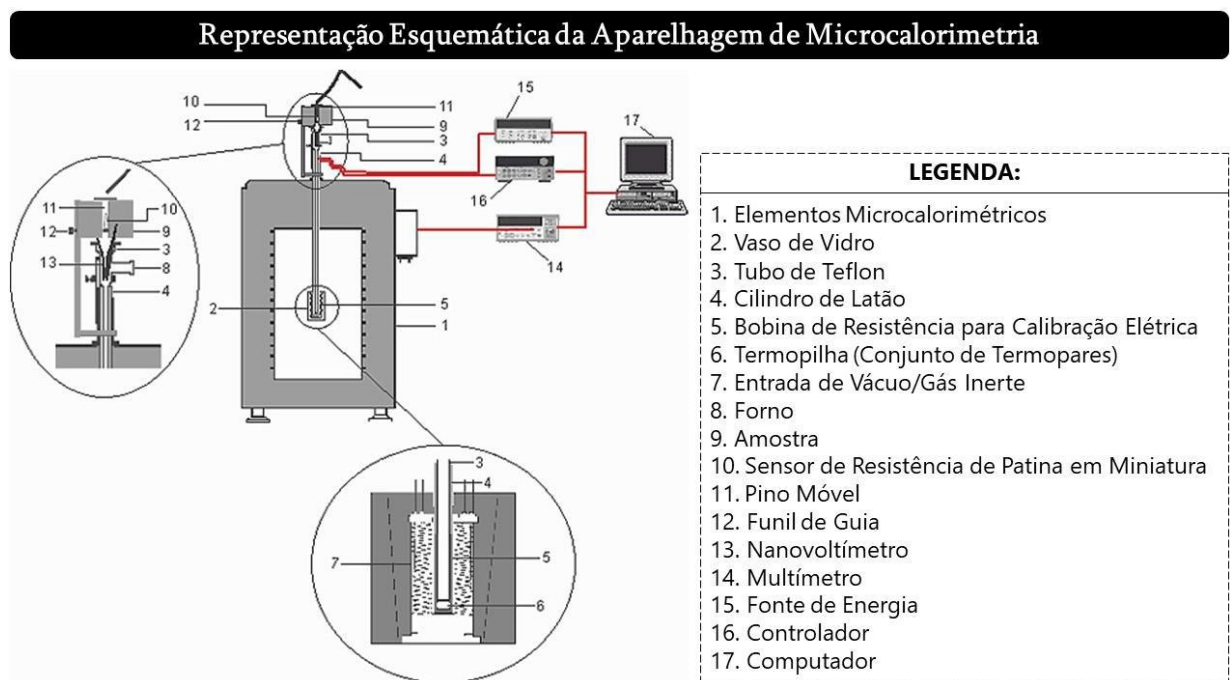


Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de RICHTER et. al, 1994)

6.2. Microcalorimetria

A microcalorimetria é um método térmico de caracterização de catalisadores baseado na medição do calor gerado ou consumido na adsorção de quantidades conhecidas de uma molécula de sonda ácida (dióxido de carbono e dióxido de enxofre) ou básica (piridina, amônia e butilamina) (HATTORI & ONO, 2018 e MA & ZAERA, 2006). O equipamento utilizado nessa técnica de caracterização é o microcalorímetro, onde a amostra é mantida a temperatura constante ao mesmo tempo que uma molécula de sonda se adsorve na superfície do material catalítico analisado e um detector de fluxo de calor emite um sinal proporcional à quantidade de calor transferida por unidade de tempo e outros dados importantes desse processo (AUROUX, 2006). Um esquema do equipamento é ilustrado na Figura 31.

Figura 31: Diagrama Esquemático do Microcalorímetro

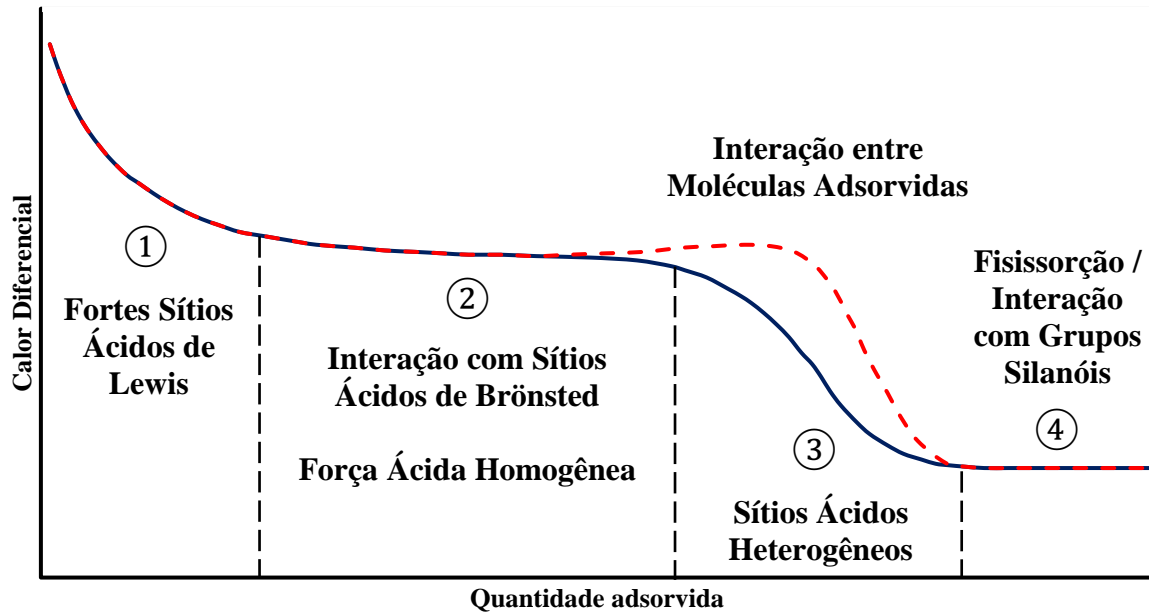


Fonte: MOLECULAR ENERGETICS GROUP, 2021

Os dados obtidos nas medições experimentais de microcalorimetria são reportados de diversas maneiras. Entre elas, destaca-se o perfil gráfico do calor diferencial (calor de adsorção molar para cada dose de adsorvato) como função da quantidade adsorvida conforme ilustra a Figura 32. A curva de perfil mencionada tem quatro regiões bastante distintas: 1) alto calor de adsorção representando a adsorção nos sítios ativos mais fortes que são atribuídos aos sítios de Lewis; 2) uma ou mais regiões de sítios ativos de força intermediária relacionados aos sítios de

Brønsted; 3) região decrescente de calor que significa uma distribuição heterogênea da força dos sítios ativos ou região crescente oriunda das interações entre moléculas adsorvidas e; 4) região de calor diferencial constante indicando a fisissorção da amostra e/ou interação com grupos silanóis (VÉDRINE, 2015 e AUROUX, 2006).

Figura 32: Regiões em curva típica de calor diferencial de adsorção por quantidade adsorvida



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de AUROUX, 2006)

Outros perfis gráficos que são expressos por essa técnica são quantidade de gás adsorvido em função da pressão de equilíbrio, calor integral em função da pressão do sistema ou da quantidade adsorvida, espectro de acidez e variação do parâmetro termocinético como função da quantidade adsorvida da molécula de sonda. Cada um desses perfis gráficos traz resultados específicos e relacionados com alguma necessidade no projeto de caracterização de catalisadores segundo a literatura.

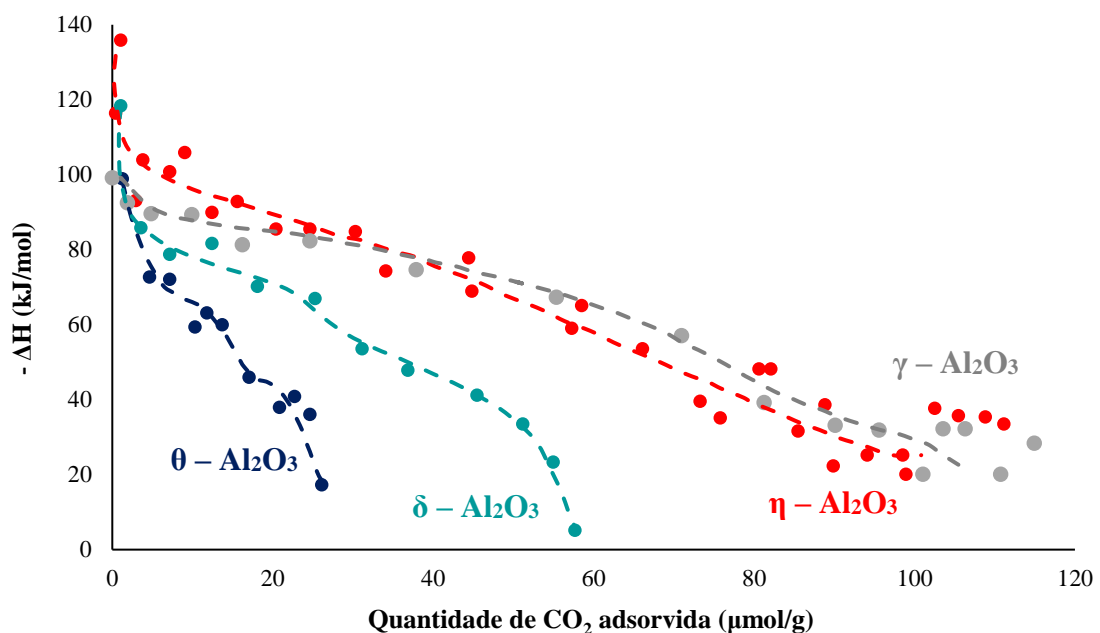
As vantagens da técnica de microcalorimetria é a medição da magnitude da força e distribuição dos sítios ativos ácidos ou básicos com uma acurácia maior que métodos de mesma finalidade como a TPD que necessita da deconvolução dos picos obtidos nos perfis de análise resultando em uma incerteza na caracterização e a sensibilidade para materiais sólidos de baixa área superficial a partir da criação equipamentos mais sofisticados (HATTORI & ONO, 2018 e AL-SARRAF et. a., 1993).

Entretanto, a técnica possui algumas limitações como, por exemplo, a natureza dos sítios adsorvidos e as espécies adsorvidas não são caracterizadas simultaneamente sem outra técnica em conjunto (FTIR, Raman, XPS e NMR) e o fato da técnica reportar resultados errôneos caso o equilíbrio de adsorção seja muito lento, impossibilitando em alguns casos o emprego da técnica em baixas temperaturas (VÉDRINE, 2015 e AUROUX, 2006).

Uma aplicação importante do uso dessa técnica no campo das reações modelo foi no trabalho experimental de Carre e colaboradores, no uso de reações modelo como técnica de determinação de propriedades ácido-base das aluminas. No presente trabalho, os pesquisadores realizaram a reação modelo de conversão de acetilacetona em várias aluminas de transição na faixa de temperatura de 250 a 350 °C para estimação das propriedades ácido-base dos catalisadores e por meio de uso da microcalorimetria de adsorção de CO₂ foi obtida uma correlação que corroborava o comportamento observado desses materiais pela técnica reacional (CARRE et. al, 2010).

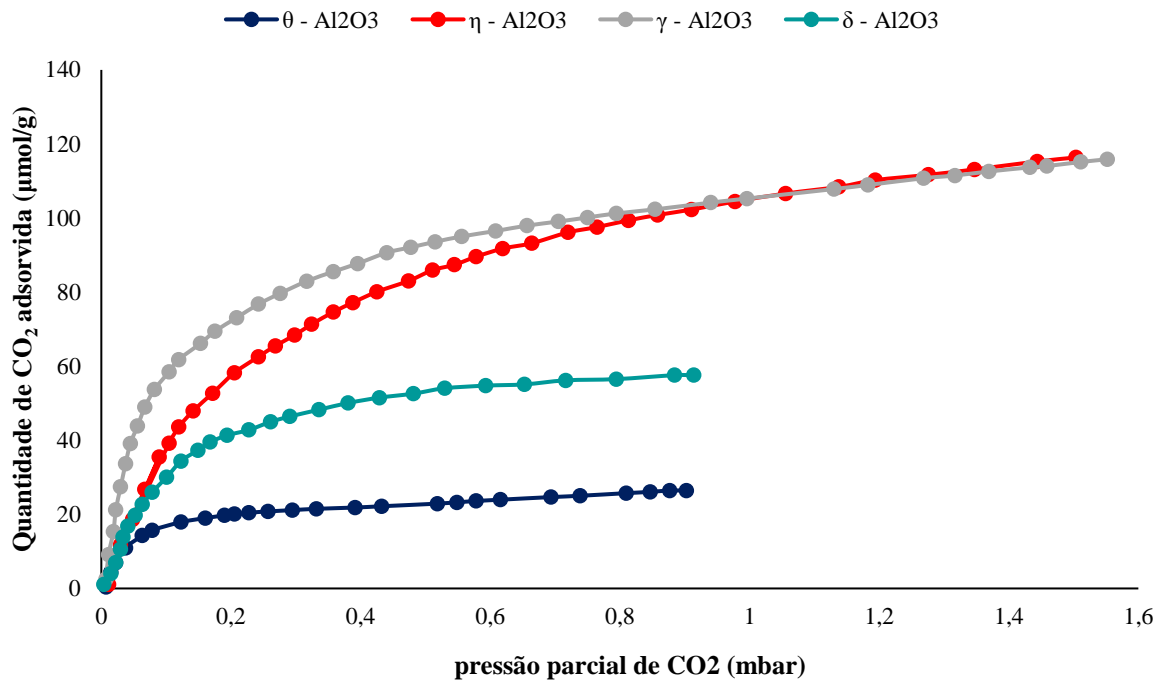
A técnica utilizada no estudo mencionado usou um calorímetro isotérmico de fluxo aquecido conectado a uma linha volumétrica contendo um manômetro diferencial de pressão, ocorrendo o processo térmico na temperatura de operação de 25°C, gerando na análise dois perfis gráficos: o primeiro referente a relação do calor diferencial de adsorção por quantidade de CO₂ adsorvato reportado na Figura 33 e segundo referente a quantidade de sítios básicos isoterma de adsorção de CO₂ conforme a Figura 34.

Figura 33: Gráfico de calor diferencial de adsorção de CO₂ em função da cobertura de adsorvato.



Fonte: elaborado pelo autor (adaptado de CARRE et. al, 2010)

Figura 34: Isoterma de adsorção de CO₂ na temperatura de 25 °C



Fonte: elaborado pelo autor (adaptado de CARRE et. al, 2010)

Conforme indica a Figura 33, o calor de adsorção inicial de dióxido de todos os materiais está na faixa de 140 – 100 kJ/mol e sempre diminuído de acordo com a quantidade adsorvida, não atingindo nenhum platô, indicando aos autores que todos esses materiais catalíticos possuem poucos sítios básicos fortes e que sua distribuição no material é heterogênea. Na Figura 34, a quantidade de CO₂ adsorvida na isoterma é aproximadamente a quantidade de sítios básicos presentes por meio do uso da isoterma de Langmuir associada à hipótese que uma molécula de dióxido de carbono é adsorvida em um único sítio básico (CARRE et. al, 2010). A determinação quantitativa de sítios básicos presentes comparada com a medição de sítios ácidos (determinada pela técnica TDP) comprova a predominância do caráter básico do catalisador; conforme é observado experimentalmente na reação modelo utilizada e reportada pelos autores validando a metodologia.

6.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma das técnicas mais antigas e comuns de caracterização de sítios ativos, baseada nas vibrações dos átomos e grupos funcionais presentes na amostra, quando expostos à transmissão de um feixe de infravermelho na amostra e

consequente absorção de uma fração dessa amostra numa determinada energia, resultando num espectro de absorção com os picos resultantes dentro de uma faixa de frequências características para certa unidade funcional, caracterizando dessa maneira a amostra desejada (YURDAKAL et al., 2019).

Os espectrômetros de infravermelhos com a transformada de Fourier (FTIR) são equipamentos nos quais a decodificação dos picos de absorção ocorre mediante o uso da técnica matemática de transformada de Fourier (realizada por computadores de alta velocidade). Esse arcabouço matemático fornece ao equipamento a capacidade de detectar e medir todos os comprimentos de onda simultaneamente, sem a necessidade de possuir na sua estrutura um elemento dispersivo e obtém um aproveitamento da potência luminosa melhor que equipamentos que não possuem tal componente, gerando melhor precisão das análises (SKOOG et. al, 2015).

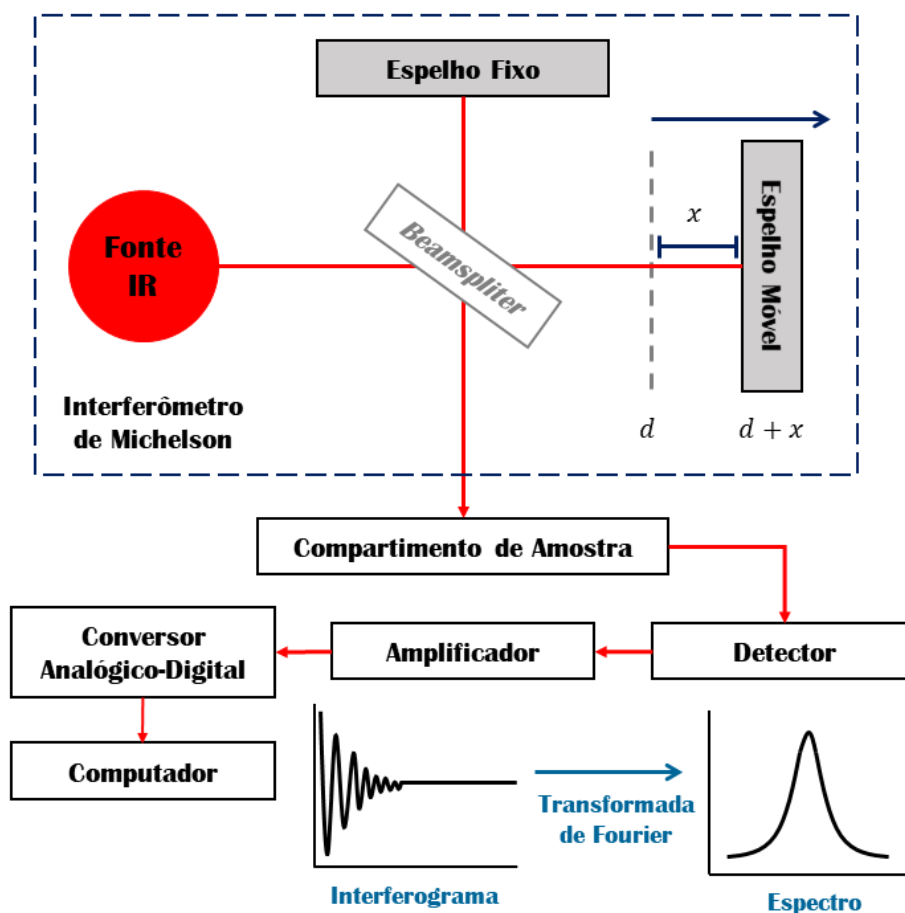
A Figura 35 apresenta um diagrama de blocos do mecanismo de funcionamento por trás do equipamento de FTIR. A radiação emitida pela fonte de IR passa por interferômetro de Michelson antes de incidir na amostra e a radiação não absorvida pela amostra incide no detector gerando um interferograma que indica a intensidade de radiação detectada em função do deslocamento do espelho móvel (LIMA, 2015). Após a obtenção do interferograma, os dados são convertidos para a forma digital por intermédio do conversor e transferidos para um computador que realiza as transformadas de Fourier necessárias para obtenção do espectro desejado (YURDAKAL et al., 2019).

Quanto às medições conduzidas no equipamento, destacam-se os modos de análise de transmissão e refletância difusa (DRIFTS) e os parâmetros utilizados na obtenção dos espectros são resolução de 4 cm^{-1} e um acúmulo de centenas de varreduras (VÉDRINE, 2015). Quanto à determinação do caráter ácido-base, a forma de tratamento da amostra mais utilizada e recomendada na literatura é o emprego de uma molécula de sonda para adsorção na superfície do catalisador para identificação acerca da natureza, força, arranjo local e quantidade de sítios ativos presentes na superfície (CHE e VÉDRINE, 2012).

A molécula de sonda mais utilizada para a caracterização da acidez de materiais catalíticos sólidos é a piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), devido a sua capacidade de interagir com sítios ácidos de Brønsted (pela protonação da molécula e formação do íon piridínio) bem como sítios ácidos de Lewis (pela coordenação ao par de elétrons isolados da piridina), que absorvem em diferentes frequências na região de IR, possibilitando a análise identificar e quantificar os dois tipos de sítios ácidos (HATTORI e ONO, 2018 & SCHMAL e VARGAS, 2016). O espectro

típico de IR apresenta bandas de adsorção características em 1450 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} que caracterizam respectivamente sítios ativos ácidos de Brønsted e sítios ativos ácidos de Lewis (VÉDRINE, 2015).

Figura 35: Diagrama de Blocos do Espectrofotômetro FTIR



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LIMA, 2015 e YURDAKAL et al., 2019)

A densidade de sítios ativos ácidos de Brønsted e Lewis bem como a densidade total de sítios ativos ácidos é modelada conforme as equações 12, 13 e 14 que se baseiam na área abaixo do espectro de IR no pico que identifica determinado sítio ativo, fornecendo um parâmetro importante na catálise (VÉDRINE, 2015).

$$A_B = \left(\frac{1}{C_B L} \right) \int \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_B dv = \frac{\text{Área}_B}{C_B} \quad (\text{EQ. 12})$$

$$A_L = \left(\frac{1}{C_L L} \right) \int \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_L dv = \frac{\text{Área}_L}{C_L} \quad (\text{EQ. 13})$$

$$C_T = C_B + C_L \quad (\text{EQ. 14})$$

Onde: $(I_0/I)_B$ é a intensidade relativa das bandas de IR nos sítios de Brønsted

$(I_0/I)_L$ é a intensidade relativa das bandas de IR nos sítios de Lewis

ν é a frequência de onda

C_B é a densidade de sítios de Brønsted

C_L é a densidade de sítios de Lewis

C_T é a densidade de sítios de Lewis

Área_B é a área de pico sob os sítios de Brønsted

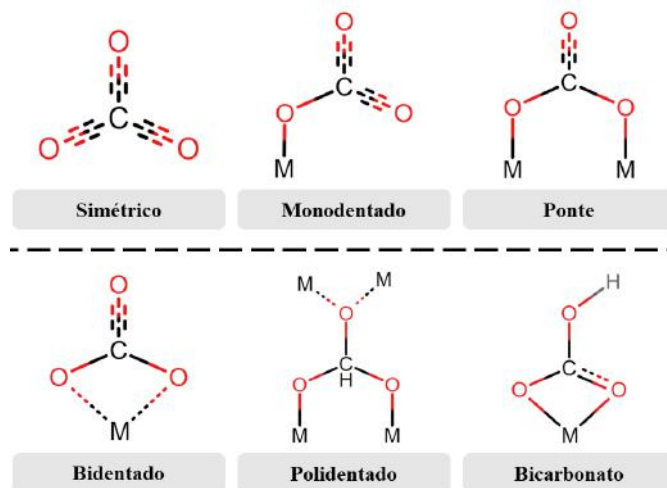
Área_L é a área de pico sob os sítios de Lewis

A_B é a absorção integrada molar de sítios de Brønsted

A_L é a absorção integrada molar de sítios de Lewis

A abordagem para caracterização da basicidade utiliza o dióxido de carbono como principal molécula sonda para tal finalidade, a partir da sua interação com os grupamentos hidroxila e átomos metálicos presentes na amostra, formando diversas estruturas de carbonato conforme ilustra a Figura 36 cujas bandas de IR características estão representadas na Tabela 11 (HATTORI & ONO, 2018). As diferentes espécies formadas na superfície têm relação direta com a força dos sítios básicos presentes: sítios básicos fracos formam as espécies bicarbonato, sítios básicos médios formam as espécies bidentado e ponte, enquanto, em sítios básicos fortes são característicos o surgimento da espécie monodentado (LEÓN et. al, 2010).

Figura 36: Estruturas de espécies de carbonato em óxidos metálicos no espectro de IR.



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de VÉDRINE, 2015 e HATTORI & ONO, 2018)

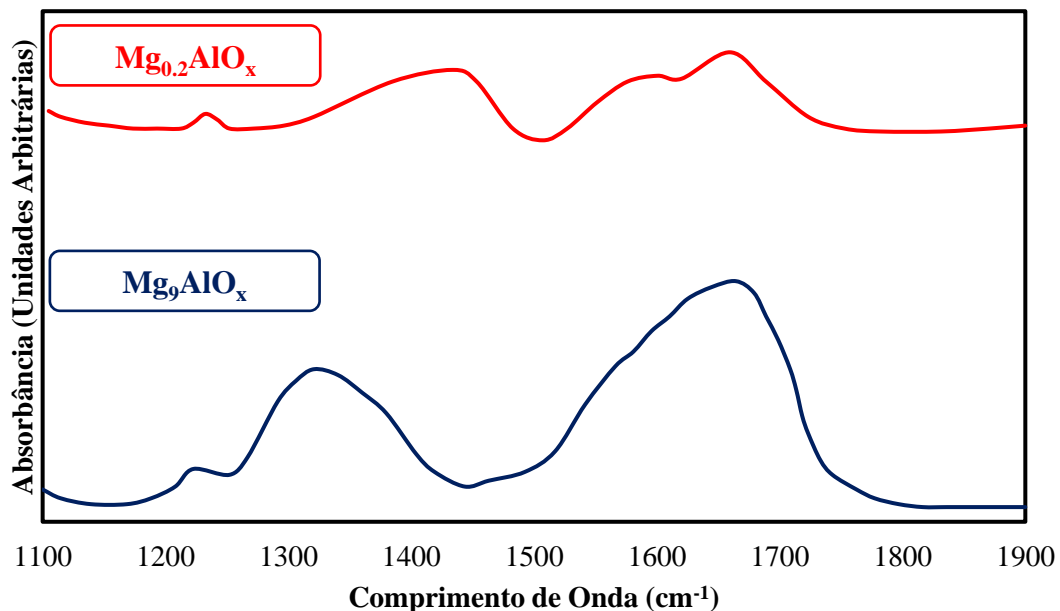
Tabela 11: Bandas de infravermelho referentes as diversas espécies de carbonato

Modos Vibracionais	Bicarbonato (cm ⁻¹)	Monodentado (cm ⁻¹)	Bidentado (cm ⁻¹)	Ponte (cm ⁻¹)	Simétrico (cm ⁻¹)
v(OH)	3610 – 3620				
vs(O–C–O)	1440 – 1450	1350 – 1420	1260 – 1350	1800 – 1870	
v _{AS} (O–C–O)	1645 – 1670	1490 – 1560	1620 – 1680	1130 – 1280	1440 – 1450

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de VÉDRINE, 2015 e HATTORI & ONO, 2018)

Uma aplicação da referida técnica de identificação de sítios ativos é o trabalho experimental dos autores Diez, Apestequia e Di Cosmo no estudo da reação modelo de conversão do 2 – propanol em óxidos mistos de Mg-Al de diversas razões de Mg/Al utilizando a adsorção de dióxido de carbono como molécula de sonda para realização da análise de FTIR na identificação de sítios básicos e as diferentes estruturas de CO₂ adsorvidas nos materiais catalíticos analisados. A Figura 37 reporta o espectro de FTIR obtido na aplicação da técnica para dois catalisadores do espaço amostral estudado (Mg₉AlO_x e Mg_{0.2}AlO_x).

Figura 37: Espectro FTIR de dióxido de carbono adsorvido em catalisadores mistos de Mg – Al.



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de DIEZ, APESTEGUIA e DI COSIMO, 2003)

Na análise dos espectros, os autores encontraram a presença de três espécies de adsorção de CO₂: carbonato monodentado devido a presença de ânions oxigenados de baixa coordenação (sítios fortes); carbonato bidentado resultado da presença local de pares ácido base como Mg²⁺

– O^{2-} ou $Al^{3+} - O^2$ (sítios intermediários) e bicarbonato referente à existência de hidroxilas na superfície do catalisador (sítios fracos) sendo detectado em todas as amostras caracterizadas (DIEZ, APESTEGUIA e DI COSIMO, 2003).

Além disso, o emprego dessa técnica é referenciado por diversas literaturas por duas principais vantagens: as condições de medição pela análise são próximas às de aplicação e a fácil distinção entre sítios de Lewis e Brønsted (BERZETTI, 1996).

6.4. Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN-MAS)

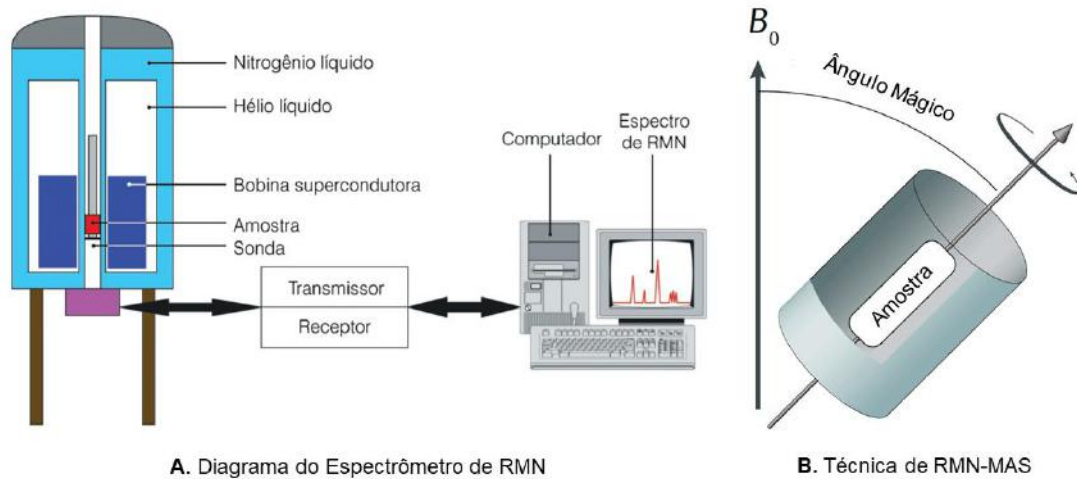
A espectrometria por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de determinação de estrutura química, estrutura tridimensional e o movimento de moléculas e materiais através da medição da excitação do estado de spin de alguns núcleos na presença de um campo magnético, sendo empregado para núcleos que possuam número de spin (S) superior a zero como 1H ($S = 1/2$), ^{27}Al ($S = 5/2$) e ^{29}Si ($S = 1/2$) (BUSCA, 2014 e REIF, 2021). As interações magnéticas resultantes da exposição ao campo mencionado são altamente sensíveis ao ambiente local, permitindo que a técnica analítica identifique características das vizinhanças dos núcleos e, portanto, fazer uma análise mais apurada da estrutura e da dinâmica molecular da amostra analisada em nível atômico (JÚNIOR, 2008 & POLENOVA, GUPTA e GOLDBOURT, 2015).

No estudo de materiais no estado sólido, que é o caso em que ocorre a caracterização de catalisadores sólidos, a espectrometria RMN aplicada utiliza o manuseio da técnica de rotação de ângulo mágico (no inglês, denominado de MAS: *magic angle spinning*). Nessa técnica a amostra é colocada no equipamento e rotacionada em torno de um eixo inclinado em $54^\circ 44'$ (denominado de “ângulo mágico”) com o objetivo de reduzir o efeito de alargamento de linha dipolar, anisotropia de deslocamento químico e interações quadrupolares no espectro gerando um aumento da resolução espectral (GLADDEN, LUTECKI e MCGREGOR, 2012). A Figura 38 ilustra o diagrama do espectrômetro de RMN e da configuração de MAS mencionada.

O emprego da espectroscopia RMN MAS é utilizada na caracterização de zeólitas, em particular. Nessa metodologia de caracterização, os sítios ativos ácidos de Brønsted são facilmente identificáveis sem a necessidade de emprego de uma molécula sonda, através do emprego da espectroscopia de RMN 1H MAS ou de 2H MAS, uma vez que a literatura reporta que os grupos hidroxilas ácidos dão surgimento a sinais característicos no espectro em $\delta = 1,8$ ppm; $\delta = 3,9 - 4,6$ ppm; $\delta = 4,8 - 5,6$ ppm e $\delta = 7,0 - 7,5$ ppm (KARGE, 2008). Além disso, no tocante da aplicação da espectroscopia de RMN 1H MAS, existem também mudanças

características e a correspondente identificação de tipos de hidroxila existentes no catalisador sólido (VÉDRINE, 2015), conforme a Tabela 12.

Figura 38: Estrutura do espectrômetro de ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN – MAS)



Fonte: REIF, 2021 & COLNAGO, ALMEIDA e VALENTE, 2002

Tabela 12: Mudanças de RMN de ^1H e classificação de hidroxilas em catalisadores sólidos

δ_{H} (ppm)	Origem	Tipo de Grupamento Hidroxila
- 0,5 – 0,5	MeOH	OH em poros grandes ou superfícies externas
1,2 – 2,2	SiOH	Grupos silanóis externos ou defeitos da rede
2,4 – 3,6	AlOH	OH ligado a alumina na estrutura extra de zeólita
2,8 – 6,2	CaOH; LaOH	OH em gaiolas de zeólitas fixadas a um cátion
3,6 – 4,3	SiOHAl	Sítios ácidos na estrutura zeolítica
4,6 – 5,2	SiOHAl	Sítios ácidos na estrutura zeolítica
5,2 – 8,0	SiOHAl	Pontes perturbadas de hidroxila em zeólitas
~ 15,0	SiOH	Silanol interno com forte ligação de hidrogênio

Fonte: VÉDRINE, 2015

Na identificação de sítios ativos ácidos de Lewis, a técnica de RMN MAS pode utilizar duas estratégias: emprego da espectroscopia de RMN de ^{27}Al semelhante ao uso da espectroscopia de RMN de ^1H na avaliação dos sítios ativos de Brønsted (indicado para zeólitas contendo átomos de alumínio extra – estruturais) ou a utilização de moléculas de sonda como piridina, amônia e acetona (BRUNNER e PFEIFER, 2007 & KARGE, 2008). Quando a estratégia de caracterização escolhida é a primeira, a literatura aponta que o desvio químico depende do estado de coordenação desse elemento, permitindo dessa forma distinguir a

natureza dos sítios presentes no catalisador pela análise dos desvios encontrados na técnica de caracterização (LOPES, 2013 e LEONEL et. al, 2015), conforme a Tabela 13.

Tabela 13: Faixa de deslocamentos químicos em RMN de ^{27}Al de alguns estados de coordenação

Estado de Coordenação	Faixa de Deslocamento Químico
Tetraédrico	50 – 80 ppm
Trigonal bipyramidal	30 – 40 ppm
Octaédrica	– 10 – + 20 ppm

Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de LOPES, 2013)

Na escolha da última estratégia, a molécula de sonda é adsorvida nos sítios catalíticos e uma técnica de espectroscopia RMN MAS ^{31}P , ^{15}N ou ^{13}C é requerida para identificação das ressonâncias características do sítios ativos de Lewis (GLADDEN, LUTECKI e MCGREGOR, 2012). Cabe ressaltar que a mesma estratégia também é aplicada na identificação de sítios ativos ácidos de Brønsted, conforme indica a Tabela 14 que apresenta as principais moléculas de sonda e técnicas de RMN MAS empregadas na caracterização do sítios ativos ácidos.

Tabela 14: Moléculas de sonda e técnicas de RMN MAS usadas na identificação de sítios ativos ácidos

Molécula de Sonda	Sítio Ácido	Técnica de RMN MAS	δ (ppm)
Piridina	BAS	^{15}N	86 – 100
Piridina	LAS	^{15}N	19 – 26 38,8 – 54,2
Trimetilfosfina	BAS	^{31}P	57 – 61
Trimetilfosfina	LAS	^{31}P	2 – 22
Monóxido de Carbono	BAS	^{13}C	- 5 – - 1
Monóxido de Carbono	LAS	^{13}C	300 – 650
Dióxido de Dinitrogênio	BAS	^{15}N	1,5 – 7,5
Dióxido de Dinitrogênio	LAS	^{15}N	30 – 70

Fonte: BRUNNER e PFEIFER, 2007

Os sítios básicos dos materiais catalíticos, por sua vez, também são identificados pela análise por meio do uso de moléculas sonda (por exemplo, triclorometano e clorofórmio) e posterior análise em RMN de ^{17}O , ^1H ou ^{13}C para investigação dos sítios básicos, sendo necessário em alguns casos, o uso de acessórios de rotação orientada dupla (DOR) e rotação de múltiplos ângulos mágicos (MQMAS) (VÉDRINE, 2015 & GLADDEN, LUTECKI e MCGREGOR, 2012).

Uma aplicação da técnica de espectrometria de RMN no estado sólido é o trabalho de Bautista e colaboradores, acerca da caracterização ácido-base de catalisadores de óxido de cério de diferentes cargas impregnados por AlPO_4 com uma solução metanólica de acetato de cério (BAUTISTA et. al, 1998). Nesse trabalho, as amostras de catalisador foram analisadas em RMN MAS de ^{27}Al indicando os sítios ativos ácidos de Lewis e o RMN MAS ^1H que indicou a presença de sítios ativos ácidos de Brønsted oriundos das ligações P-OH e Al-OH, sendo confirmado na reação modelo de conversão de MBOH, no qual a maioria das amostras apresentou a seletividade favorável ao produto oriundo do mecanismo ácido, ou seja, MBYNE e PRENAL.

Capítulo VII – Considerações Finais

A partir de uma extensa revisão bibliográfica, foi reportado um estudo amplo sobre a temática de reação modelo na determinação do caráter ácido – base de materiais catalíticos heterogêneos. O estudo abordou desde a definição do conceito e principais condições a serem satisfeitas para a realização da técnica até a apresentação das principais reações modelos empregadas na catálise ao longo dos anos, destacando os pontos chaves (caminhos reacionais, modelagem cinética e procedimento experimental) e as aplicações na indústria.

A primeira reação modelo abordada é o teste α , desenvolvida para a determinação de acidez para catalisadores zeolíticos através da reação de craqueamento catalítico de n-hexano. O grau de acidez presente na zeólita é mensurada a partir do parâmetro alfa que é a razão da constante de taxa de primeira ordem obtida para conversão de n-hexano do catalisador testado em relação à constante da taxa de mesma ordem para reação com um padrão de sílica-alumina amorfa de referência e quanto maior essa medida, mais ácida será a zeólita testada. Entretanto, devido à limitação de não identificar sítios básicos e apenas trabalhar com zeólitas, esse método de caracterização é pouco reportado em estudos de catálise atuais.

O segundo teste catalítico estudado é a conversão de MBOH, que é uma reação que permite identificar a presença de três tipos de sítios ativos (ácido, básico e ácido-básico) no material de acordo com os produtos que são obtidos na transformação química. A explicação clara dos mecanismos para cada uma das rotas possíveis e a capacidade de identificar mais de um tipo sítio ativo fazem com que essa reação seja bastante utilizada ainda nos dias de hoje para caracterização da acidez e basicidade de catalisadores sólidos.

A terceira reação modelo discutida é a isomerização de but-1-eno, capaz de identificar a presença de sítios ativos ácidos ou básicos a partir da razão entre os produtos cis/trans but-2-eno. Essa reação ganha destaque pela sua abordagem em diagramas ternários de frações molares do reagente e produtos, cujo resultado está relacionado ao caráter ácido-base dos sítios ativos. A técnica em questão ainda é bastante reportada na literatura em diversos trabalhos de caracterização.

A reação de desidratação e desidrogenação de álcool isopropílico, quarta reação modelo apresentada no trabalho, é uma reação capaz de caracterizar sítios ácidos e sítios básicos no catalisador de acordo com a via de reação que ocorre mediante o uso do catalisador na análise. Uma vez que a determinação de sítios básicos nessa reação modelo é influenciada pela presença de propriedades redox na estrutura do material catalítico, outras reações modelo são utilizadas

em conjunto para evitar possíveis interferências associadas ao comportamento redox dos catalisadores. Apesar da ressalva acerca dos sítios básicos, esta técnica encontra-se presente nas literaturas atuais.

Outra reação modelo estudada, foi a reação de ciclização de hexa-2,5-diona que permite identificar sítios ativos ácidos ou básicos de acordo com a obtenção de DMF ou MCP no sistema reacional. Essa reação modelo apresenta como desvantagem não ser sensível a catalisadores que exibam comportamento bifuncional. A facilidade de identificar sítios ativos ácidos ou básicos por parte dessa reação modelo permite que esteja presente na literatura até hoje, sendo usado como técnica de determinação de propriedades ácido-base de diversos materiais catalíticos.

A condensação de Knoevanagel, sexta e penúltima reação modelo abordada, é uma reação que possibilita a identificação de sítios ativos básicos no material catalítico testado por meio da reação benzaldeído e um composto com um grupo metileno ativo e a medida da basicidade do catalisador é avaliada pelo rendimento do produto da reação ao final da transformação química. O teste catalítico, apesar de restrito à identificação de sítios ativos básicos, possibilita o seu extensivo uso na atualidade.

A sétima e última reação modelo selecionada para esse trabalho, a reação de redução de Meerwein – Ponndorf – Verley (MPV), é uma reação de transferência de hidrogênio de aldeídos e cetonas e que, de acordo com o comportamento da transferência, permite identificar a presença de sítios ácidos de Lewis, sítios básico e sítios ácido-base. Por se tratar de uma reação que é aplicada a uma diversidade de reagentes, uma vantagem que essa reação proporciona é o seu emprego direto para obtenção industrial de produtos como álcool furfurílico e gamma-valerolactona, produtos com diversas aplicações industriais. Assim, os catalisadores que necessitam ser desenvolvidos são estudados pela reação modelo e irão ser aplicados no processo em escala industrial, sendo uma abordagem já trabalhada em artigos recentes na literatura.

No que se refere ao uso das reações modelo discutidas no trabalho, têm-se que todas as reações abordadas no estudo estão presentes em trabalhos atuais e alguns em trabalhos publicados no presente ano. A escolha de uma técnica em detrimento das demais técnicas está relacionada com o tipo de catalisador e/ou tipo de sítio ativo a identificar. Caso o catalisador seja zeólita e se quer medir a força dos sítios ácidos, a escolha mais adequada talvez seja o teste alfa. Caso se deseje determinar para vários catalisadores sítios ácidos e básicos e os materiais testados apresentem propriedades redox, a mais adequada poderia ser a reação de conversão de álcool isopropílico porque, entre as técnicas que trabalham com essas condições, é a que utiliza

o reagente com menor custo. Entretanto, se um dos materiais analisados não possua tal caráter redox, a reação modelo mais adequada passa a ser a conversão de MBOH ou a ciclização de acetonilacetona. E assim por diante, de acordo com cada objetivo da caracterização do catalisador.

Na prática, tudo varia de acordo ao objeto de estudo, portanto não existe uma melhor reação modelo, mas a(s) reação(ões) modelo(s) adequada(s) para o estudo. Na literatura o que se observa é que em média uma ou duas reações são utilizadas para um melhor conhecimento da natureza das propriedades ácido-base dos catalisadores heterogêneos.

Além disso, é importante ressaltar que, além do trabalho de revisão mencionado, o presente trabalho contou com a apresentação de outras técnicas de caracterização de catalisadores sólidos presentes na literatura, as quais se baseiam no emprego de moléculas sonda ou na análise direta espectrométrica, no intuito de estabelecer as principais relações que tais técnicas trazem e que corroboram os resultados obtidos no uso da reação modelo. Nesse sentido, a indicação de trabalhos que usaram essa avaliação contrapondo outras técnicas de caracterização, permite mostrar como a relação dos resultados é realizada e confiabilidade que a técnica estuda apresenta quando bem formulada.

Dessa forma, o presente trabalho cumpre o principal objetivo: trazer um estudo didático e objetivo da técnica, sendo uma fonte de consulta futura em linguagem nacional, o que nessa temática é de grande raridade. Para trabalhos futuros, pretende-se usar o arcabouço então construído para realização de um teste de reação modelo novo, empregando materiais de partida que são derivados de biomassa, de forma a contribuir para a catálise e produzir novas rotas industriais que atendam a novas demandas ambientais.

Referências Bibliográficas

- ABDELSADEK, Zoulikha et al. Evaluation of the reactivity, selectivity and lifetime of hydrotalcite-based catalysts using isopropanol as probe molecule. **Research on Chemical Intermediates**, p. 1-21, 2022.
- ABDULRAZZAQ, Hussein T.; SCHWARTZ, Thomas J. Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals. **Ethanol**, p. 3-24, 2019.
- AFONSO, Júlio Carlos et al. Recuperação de metais de catalisadores mássicos e monometálicos. **Química Nova**, v. 26, p. 924-930, 2003.
- AGUAYO, Andres T. et al. Isomerization of butenes as a test reaction for measurement of solid catalyst acidity. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 29, n. 7, p. 1172-1178, 1990.
- AI, Mamoru. The oxidation activity and acid-base properties of SnO₂-based binary catalysts: I. The SnO₂ – V₂O₅ system. **Journal of Catalysis**, v. 40, n. 3, p. 318-326, 1975.
- AI, Mamoru. The oxidation activity and acid-base properties of V₂O₅-based binary catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 50, n. 10, p. 2579-2583, 1977.
- AI, Mamoru; SUZUKI, Sadao. Oxidation activity and acidity of MoO₃-P₂O₅ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 30, n. 3, p. 362-371, 1973.
- ALCARAZ, Joseph J. et al. Solid base catalysts for mercaptan oxidation. **Catalysis today**, v. 43, n. 1-2, p. 89-99, 1998.
- ALJADDUA, Huda I.; ALHUMAIMESS, Mosaed S.; HASSAN, Hassan MA. CaO nanoparticles incorporated metal organic framework (NH₂-MIL-101) for Knoevenagel condensation reaction. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 103588, 2022.
- ALMEIDA, Daniel F. et al. **Estudo do efeito da adição de lantânio em zeólita Beta nas reações de craqueamento e dessulfurização de tiofeno e n-hexano**. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE (CBCat), 2019, São Paulo. Livro de Trabalhos Submetidos no XX CBCAT, 2019.
- ALMEIDA, Karina Arruda et al. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, v. 33, p. 1077-1081, 2010.

ALOUÏ, M. et al. Glycerol etherification towards selective diglycerol over mixed oxides derived from hydrotalcites: effect of Ni loading. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 97, n. 2, p. 351-364, 2021.

AL-SARRAF, N. et al. Adsorption microcalorimetry and sticking probabilities on metal single crystal surfaces. **Surface science**, v. 283, n. 1-3, p. 427-437, 1993.

ALSAWALHA, M. Z. Basicity of Jordanian natural clays studied by pyrrole-tpd and catalytic conversion of methylbutynol. **International Journal of Chemical and Materials Engineering**, v. 12, n. 1, p. 33-37, 2018.

ALSAWALHA, Murad; ROESSNER, Frank. Insight into the reaction mechanism of the conversion of methylbutynol on silica-alumina. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 94, n. 1, p. 63-69, 2008.

ARAMENDÍA, M. A. et al. Comparison of different organic test reactions over acid–base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 184, n. 1, p. 115-125, 1999.

ARAMENDÍA, María A. et al. Activity of basic catalysts in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction of benzaldehyde with ethanol. **Journal of colloid and interface science**, v. 238, n. 2, p. 385-389, 2001

ARAMENDÍA, María A. et al. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, n. 2, p. 207-215, 2003.

ARAMENDÍA, María A. et al. Isomerization of 3-phenyl-1-propene (allylbenzene) over base catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 211, n. 2, p. 556-559, 2002.

AUDRY, F. et al. Infrared study and quantum calculations of the conversion of methylbutynol into hydroxymethylbutanone on zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 168, n. 2, p. 471-481, 1997.

AUROUX, Aline. Acidity and basicity: Determination by adsorption microcalorimetry. In: **Acidity and Basicity**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 45-152.

AUTTHANIT, Chaowat et al. Elucidation of Pd modification effect on catalytic behaviors of γ -Al₂O₃-P catalysts toward ethanol dehydration and dehydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 148, p. 106169, 2021.

AXPUAC, S. et al. Study of structure–performance relationships in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde on several magnesium and zirconium-based systems. **Catalysis today**, v. 187, n. 1, p. 183-190, 2012.

BAILLY, Marie-Laurence et al. A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 413-422, 2005.

BAIRD, Michael J.; LUNSFORD, Jack H. Catalytic sites for the isomerization of 1-butene over magnesium oxide. **Journal of Catalysis**, v. 26, n. 3, p. 440-450, 1972.

BARTHOLOMEW, Calvin H.; FARRAUTO, Robert J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

BAUTISTA, Felipa M. et al. 2-Methyl-3-butyn-2-ol conversion on AlPO 4–cesium oxide (20 wt.%) catalysts obtained by impregnation with cesium chloride. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 65, n. 2, p. 239-244, 1998.

BAUTISTA, Felipa M. et al. Acetylacetone conversion on AlPO 4–cesium oxide (5–30 wt%) catalysts. **Catalysis letters**, v. 60, n. 3, p. 145-149, 1999.

BAUTISTA, Felipa M. et al. Structure, texture, acidity and catalytic performance of AlPO 4–caesium oxide catalysts in 2-methyl-3-butyn-2-ol conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 827-835, 1999.

BAUTISTA, Felipa M. et al. Structure, texture, acidity and catalytic performance of AlPO 4–caesium oxide catalysts in 2-methyl-3-butyn-2-ol conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 827-835, 1999.

BERKANI, M. et al. Transformation of an alcohol in the presence of a ketone as a model reaction to characterize the acidity and the basicity of oxide catalysts. **Catalysis letters**, v. 31, n. 4, p. 405-410, 1995.

BERROCAL, G. J. P. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, 2005.

BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino; RENZ, Michael. Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn– and Zr– beta zeolite catalysts. **The journal of physical chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 21168-21174, 2006.

- BRANCO, Joaquim B. et al. Cerium-based bimetallic oxides as catalysts for the methanation of CO₂: Influence of the preparation method. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 8, p. 6725-6737, 2021.
- BRAUDE, E. A.; LINSTEAD, R. P. Hydrogen transfer. Part I. Introductory survey. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3544-3547, 1954.
- BRIEGER, Gottfried; NESTRICK, Terry J. Catalytic transfer hydrogenation. **Chemical Reviews**, v. 74, n. 5, p. 567-580, 1974.
- BRØNSTED, J. N. Acid and Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 5, n. 3, p. 231-338, 1928.
- BRUNNER, Eike; PFEIFER, Harry. NMR Spectroscopic techniques for determining acidity and basicity. In: **Acidity and Basicity**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. p. 1-43.
- BUI, Linh et al. Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 31, p. 8180-8183, 2013.
- CALVINO-CASILDA, Vanesa et al. Modification of acid–base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 121-130, 2006.
- CARRE, Sonia et al. Characterization of the acid–base properties of transition aluminas by model reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 71-78, 2008.
- CARRE, Sonia et al. Model reactions as probe of the acid–base properties of aluminas: Nature and strength of active sites. Correlation with physicochemical characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 1, p. 26-33, 2010.
- CHAPELLIÈRE, Yann et al. Kinetics of n-Hexane Cracking over Mesoporous HY Zeolites Based on Catalyst Descriptors. **Catalysts**, v. 11, n. 6, p. 652, 2021.
- CHE, Michel; VÉDRINE, Jacques C. (Ed.). **Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: from structure to surface reactivity**. John Wiley & Sons, 2012.
- CHEN, N. Y.; REAGAN, W. J. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts. **Journal of catalysis**, v. 59, n. 1, p. 123-129, 1979.
- CHIA, Mei; DUMESIC, James A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. **Chemical Communications**, v. 47, n. 44, p. 12233-12235, 2011.

CHIKÁN, Viktor; MOLNÁR, Árpád; BALÁZSIK, Katalin. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and hydrogen over Cu-on-MgO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 184, n. 1, p. 134-143, 1999.

CHISEM, Ian C. et al. Probing the surface acidity of lithium aluminium and magnesium aluminium layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 8, p. 1917-1925, 1998.

CHORGHADE, Rajeev et al. Sustainable flow oppenauer oxidation of secondary benzylic alcohols with a heterogeneous zirconia catalyst. **Organic letters**, v. 15, n. 22, p. 5698-5701, 2013.

CHORKENDORFF, Ib; NIEMANTSVERDIET, Johannes W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.

CHOUDARY, B. M. et al. Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C–C bond formation. **Green Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 257-260, 2001.

CHUAH, G. K. et al. Meerwein-Ponndorf-Verley reduction over heterogeneous catalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 10, n. 13, p. 1639-1654, 2006.

CLIMENT, M. J. et al. Aluminophosphates oxynitrides as base catalysts: nature of the base sites and their catalytic implications. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 2, p. 392-398, 1996.

COLNAGO, L. A.; ALMEIDA, F. C. L.; VALENTE, A. P. Espectrometria de massa e Rmn multidimensional e multinuclear: revolução no estudo de macromoléculas biológicas. **Atualidades em Química**, v. 17, n. 11, p. 9-14, 2002.

CONSTANTINO, Vera RL; PINNAVAIA, Thomas J. Basic properties of $Mg_{2+} 1-xAl_{3+} x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. **Inorganic chemistry**, v. 34, n. 4, p. 883-892, 1995.

CORMA, A. et al. Zeolites as base catalysts: condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 237-248, 1990.

CORMA, A.; MARTIN-ARANDA, R. M. Alkaline-substituted sepiolites as a new type of strong base catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 1, p. 130-137, 1991.

CORMA, A.; MARTIN-ARANDA, R. M.; SANCHEZ, F. Zeolites as base catalysts: Condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on Germanium-substituted faujasite. **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p. 192-198, 1990.

COSTANTINO, Umberto et al. Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 195, n. 1-2, p. 245-252, 2003.

CSICSERY, Sigmund M. Catalysis by shape selective zeolites-science and technology. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 841-856, 1986.

CSICSERY, Sigmund M. Shape-selective catalysis in zeolites. **Zeolites**, v. 4, n. 3, p. 202-213, 1984.

DESSAU, R. M. Base- and acid-catalysed cyclization of diketones over ZSM-5. **Zeolites**, v. 10, n. 3, p. 205-206, 1990.

DIEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of MgyAlOx catalysts for alcohol elimination reactions. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 2, p. 220-233, 2003.

DUBE, Sifelani et al. Investigating cyanogen rich Manihot esculenta efficacy for Ru phytomining and application in catalytic reactions. **RSC Advances**, v. 12, n. 2, p. 1165-1176, 2022.

DUBKOV, K. A.; PIRYUTKO, L. V.; KHARITONOV, A. S. Isomerization of 1-Butene to 2-Butenes in the Presence of Acid-Base Catalysts. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 92, n. 7, p. 924-932, 2019.

ERTL, Gerhard. et al. **Handbook of heterogeneous catalysis: Volume 1**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

FANG, Wenting; RIISAGER, Anders. Improved Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Aldehydes with Metal-Loaded Aluminum Phosphate. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2022.

FIGUERAS, Francois. Base catalysis in the synthesis of fine chemicals. **Topics in Catalysis**, v. 29, n. 3, p. 189-196, 2004.

FOGLER, H. Scott. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 6. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2016.

FORNI, L.; ZANDERIGHI, L.; CARR'A, S. Kinetic study of 1-butene isomerization on alumina at 510–550° C. **Journal of Catalysis**, v. 12, n. 3, p. 298-306, 1968.

FOSTER, N. F.; CVETANOVIC, R. J. Stereoselective catalytic isomerization of n-butenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 16, p. 4274-4277, 1960.

FREIDLIN, L. Kh et al. Catalytic activity of oxides and phosphates in transfer reactions of hydrogen from alcohol to ketone. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science**, v. 19, n. 9, p. 2007-2009, 1970.

FROMENT, Gilbert F.; BISCHOFF, Kenneth B.; DE WILDE, Juray. **Chemical reactor analysis and design**. 3. ed. New York: Wiley, 2011.

GAFFNEY, Thomas R.; PIERANTOZZI, Ronald ; SEGER, Mark R. Isomorphous Substitution of Boron in Mordenite and Zeolite Y. **ACS Symposium Series**, p. 374–392, 1989.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, A. Isomerization of 1-butene on silica-alumina: Kinetic modeling and catalyst deactivation. **AIChE Journal**, v. 41, n. 2, p. 286-300, 1995.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Evaluation of the ZrO₂/Al₂O₃ system as catalysts in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 609, p. 117905, 2021.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Microcalorimetric investigation of the acidity and basicity of metal oxides. **Journal of thermal analysis**, v. 37, n. 8, p. 1737-1744, 1991.

GERVASINI, Antonella; AUROUX, Aline. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 131, n. 1, p. 190-198, 1991.

GILKEY, Matthew J.; XU, Bingjun. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading. **ACS catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1420-1436, 2016.

GLADDEN, Lynn F.; LUTECKI, Michal; MCGREGOR, James. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity**, p. 289-342, 2012.

GOLINSKA, Hanna; DECYK, Piotr; ZIOLEK, Maria. Vanadium and antimony supported NbSiO_x—Characterisation and catalytic properties in methanol oxidation. **Catalysis today**, v. 169, n. 1, p. 242-248, 2011.

GRZELAK, Kalina et al. Ce and Ca/Nb doped Pd-mesocellular foam catalysts for gas-phase conversion of acetone to methyl isobutyl ketone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 322, p. 111169, 2021.

GRZELAK, Kalina; ZIOLEK, Maria; TREJDA, Maciej. The impact of Ce/Nb dopant ratio on basicity of MCF modified with calcium species. **Catalysis Communications**, v. 142, p. 106045, 2020.

GUAN, Yejun et al. Controlling reaction pathways for alcohol dehydration and dehydrogenation over FeSBA-15 catalysts. **Catalysis letters**, v. 117, n. 1, p. 18-24, 2007.

GUIDO BUSCA. **Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**. Elsevier, 2014.

GUILLOU, Nathalie et al. Nickel (II) phosphate VSB-5: a magnetic nanoporous hydrogenation catalyst with 24-ring tunnels. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 15, p. 2831-2834, 2001.

GUINET, M. Characterization of acid catalysts by use of model reactions. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1985. p. 283-297.

GUINET, Michel R. Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts. **Accounts of chemical research**, v. 23, n. 11, p. 392-398, 1990.

GUINET, Michel; PINARD, Ludovic. Characterization of acid-base catalysts through model reactions. **Catalysis Reviews**, v. 60, n. 3, p. 337-436, 2018.

HAAG, W. O.; LAGO, R. M.; WEISZ, P. B. The active site of acidic aluminosilicate catalysts. **Nature**, v. 309, n. 5969, p. 589-591, 1984.

HAAG, Werner O.; PINES, Herman. The Kinetics of Carbanion-catalyzed Isomerization of Butenes and 1-Pentene1-3. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 2, p. 387-391, 1960.

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

- HANDA, Haruhisa et al. Characterization of strong solid bases by test reactions. **Catalysis letters**, v. 59, n. 2, p. 195-200, 1999.
- HANSEN, Thomas S. et al. One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2457-2461, 2012.
- HATHAWAY, Paul E.; DAVIS, Mark E. Base catalysis by alkali-modified zeolites: I. Catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 116, n. 1, p. 263-278, 1989.
- HATTORI, Hideshi. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 247-259, 2001.
- HATTORI, Hideshi; ONO, Yoshio. Catalysts and catalysis for acid–base reactions. In: **Metal oxides in heterogeneous catalysis**. Elsevier, 2018. p. 133-209.
- HEIDARI, Hannaneh et al. Nanocrystalline magnesium oxide as a versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of cyclohexanone into cyclohexanol: Effect of preparation method of magnesium oxide on yield. **Catalysis letters**, v. 130, n. 1, p. 266-270, 2009.
- HIDALGO-CARRILLO, Jesús et al. MPV reduction of furfural to furfuryl alcohol on Mg, Zr, Ti, Zr–Ti, and Mg–Ti solids: influence of acid–base properties. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 539, 2018.
- HOPKINS, P. Donald et al. Hexane Cracking on Clean Zeolite Surfaces. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1988. p. 281-293.
- HRONEC, Milan; FULAJTAROVÁ, Katarina. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. **Catalysis Communications**, v. 24, p. 100-104, 2012.
- HUANG, M.; KALIAGUINE, S. Reactions of methylbutynol on alkali-exchanged zeolites. A Lewis acid-base selectivity study. **Catalysis letters**, v. 18, n. 4, p. 373-389, 1993.
- IVANOV, V. A. et al. Study of the Meerwein—Pondorff—Verley reaction between ethanol and acetone on various metal oxides. **Journal of molecular catalysis**, v. 91, n. 1, p. 45-59, 1994.
- JAE, Jungho et al. Cascade of liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and etherification of 5-hydroxymethylfurfural to potential biodiesel components over Lewis acid zeolites. **ChemCatChem**, v. 6, n. 2, p. 508-513, 2014.

JEWUR, Shantappa Sidramappa. Conversão catalítica do etanol. **Química Nova**, v. 7, n. 2, p. 67-79, 1984.

JONES, G. The Knoevenagel Condensation. **Organic reactions**, v. 15, p. 204-599, 2004.

JÚNIOR, Valter Lima. **Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Super-Heteródino de Banda Larga**. 2008. 177 f. Dissertação (Mestrado em Física com Ênfase em Instrumentação Científica). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.

KALANTARI, Fatemeh et al. Proline-Cu Complex Based 1, 3, 5-Triazine Coated on Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles: A Nanocatalyst for the Knoevenagel Condensation of Aldehyde with Malononitrile. **ACS Applied Nano Materials**, 2022.

KARGE, Hellmut G. Concepts and analysis of surface acidity and basicity. In: **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH, 2008. p. 1069-1122.

KELLER, V.; LAURON-PERNOT, H.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Kinetic approach of surface acidity of W₂N, Mo₂N and NbN catalysts using methylbutynol as molecular probe. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 188, n. 1-2, p. 163-172, 2002.

KNOTT, Brandon C. et al. Consideration of the aluminum distribution in zeolites in theoretical and experimental catalysis research. **Acs Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 770-784, 2018.

LAHOUSSE, Christophe et al. Validity of using isopropanol decomposition as a test-reaction for the characterization of metal oxides basicity; comparison with results obtained from methylbutynol decomposition. **Journal of molecular catalysis**, v. 87, n. 2-3, p. 329-332, 1994.

LAURON-PERNOT, H.; LUCK, F.; POPA, J. M. Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids. **Applied Catalysis**, v. 78, n. 2, p. 213-225, 1991.

LAURON-PERNOT, Hélène. Evaluation of Surface Acido-Basic Properties of Inorganic-Based Solids by Model Catalytic Alcohol Reaction Networks. **Catalysis Reviews**, v. 48, n. 3, p. 315-361, 2006.

LEE, H. C.; BUTT, J. B. Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene. **Journal of Catalysis**, v. 49, n. 3, p. 320-331, 1977.

LEOFANTI, G. et al. Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis today**, v. 34, n. 3-4, p. 307-327, 1997.

LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 49, n. 8, p. 3663-3671, 2010.

LEONEL, Raquel Folmann et al. Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliação por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. **Eclética Química**, v. 40, p. 86-94, 2015.

LERCHER, Johannes A.; JENTYS, Andreas; BRAIT, Axel. Catalytic test reactions for probing the acidity and basicity of zeolites. **Acidity and Basicity**, p. 153-212, 2008.

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

LIMA, Cássio Aparecido. **Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LIU, S. H.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Hydrous zirconia as a selective catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of cinnamaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 321-330, 2002.

LIU, Yao et al. Organic acid-assisted design of zirconium-lignocellulose hybrid for highly efficient upgrading levulinic acid to γ -valerolactone. **Fuel**, v. 315, p. 123150, 2022.

LOPES, Thierry Ramos. **Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos**. 2013. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo.

MA, Mingwei et al. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as easily separable catalysts for efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 602, p. 117709, 2020.

MA, Zhen; ZAERA, Francisco. Characterization of heterogeneous catalysts. **Surface and Nanomolecular Catalysis**, p. 1-37, 2006.

MAKSHINA, E. V. et al. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1, 3-butadiene. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 338-344, 2012.

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358-364, 2006.

MATHEUS, C. R. V. **Catalisadores multifuncionais para a obtenção de propeno a partir do etanol em uma etapa**. 2019. 95f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

MATHEUS, Caio et al. Synthesis of propene from ethanol: a mechanistic study. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 8, p. 7667-7678, 2018.

MCGEE, Randolph CV; BEJ, Shyamal K.; THOMPSON, Levi T. Basic properties of molybdenum and tungsten nitride catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, n. 1-2, p. 139-146, 2005.

MCGEE, Randolph CV; THOMPSON, Levi T. Nature of acid-base sites on molybdenum nitride catalysts: Effect of nitrogen and oxygen content. **Applied Catalysis A: General**, v. 605, p. 117777, 2020.

MEYER, U.; HOELDERICH, W. F. Application of basic zeolites in the decomposition reaction of 2-methyl-3-butyn-2-ol and the isomerization of 3-carene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 142, n. 2, p. 213-222, 1999.

MIALE, J. N.; CHEN, N. Yu; WEISZ, Pbd. Catalysis by crystalline aluminosilicates: IV. Attainable catalytic cracking rate constants, and superactivity. **Journal of Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 278-287, 1966.

MICHALSKA, Aleksandra et al. The role of MCM-41 composition in the creation of basicity by alkali metal impregnation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 90, n. 1-3, p. 362-369, 2006.

MISHRA, Braja Gopal; RAO, G. Ranga. Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243, n. 2, p. 204-213, 2006.

MIYAKE, Naomi; BREZICKI, Gordon; DAVIS, Robert J. Cascade Reaction of Ethanol to Butadiene over Multifunctional Silica-Supported Ag and ZrO₂ Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2022.

MOISON, Hélène; TEXIER-BOULLET, Françoise; FOUCAUD, André. Knoevenagel, wittig and wittig-horner reactions in the presence of magnesium oxide or zinc oxide. **Tetrahedron**, v. 43, n. 3, p. 537-542, 1987.

MOLECULAR ENERGETICS GROUP. **Molecular Energetics Group**. Calvet-drop microcalorimeter. Disponível em: < http://molenergetics.fc.ul.pt/Heat_Flow_Cal_02.html#>. Acesso em: 28 de novembro de 2021.

MORALES-ANZURES, F. et al. Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO₂-ZrO₂ catalysts for decomposition of 2-propanol. **Catalysis Today**, v. 349, p. 228-234, 2020.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

NAKANO, Yasuko et al. Surface properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene. **Journal of Catalysis**, v. 57, n. 1, p. 1-10, 1979.

NANDA, Sonil; VO, Dai-Viet N.; SARANGI, Prakash Kumar. **Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals**. Singapore: Springer Nature, 2020.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

NØRSKOV, Jens K. et al. **Fundamental concepts in heterogeneous catalysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

ONO, Yoshio; HATTORI, Hideshi. **Solid base catalysis**. Springer Science & Business Media, 2012.

OUNTAKSINKUL, Khunnawat et al. Intrinsic kinetic study of 1-butene isomerization over magnesium oxide catalyst via a Berty stationary catalyst basket reactor. **RSC Advances**, v. 10, n. 60, p. 36667-36677, 2020.

PANAGIOTOPOULOU, Paraskevi; VLACHOS, Dionisios G. Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 17-24, 2014.

PARDATSCHER, Lorenz et al. Highly Efficient Abnormal NHC Ruthenium Catalyst for Oppenauer-Type Oxidation and Transfer Hydrogenation Reactions. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 12, p. 11302-11306, 2019.

PATHAN, Ruhi H.; MODI, Chetan K.; G BASRUR, Arun. Effect of pH on the detailed chemical nature and metal-carbonate species in as synthesized zirconia alumina composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 11, p. 6615-6629, 2020.

PÉREZ-PASTENES, H. et al. 2-Propanol dehydration and dehydrogenation on Pt/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts. **Revista Mexicana De Ingeniería Química**, v. 20, n. 2, p. 1047-1058, 2021.

PETIT, Sarah et al. Activation of C–H Bond of Propane by Strong Basic Sites Generated by Bulk Proton Conduction on V-Modified Hydroxyapatites for the Formation of Propene. **ChemCatChem**, v. 12, n. 9, p. 2506-2521, 2020.

PHAM, Tram N. et al. Quantifying the Influence of Water on the Mobility of Aluminum Species and Their Effects on Alkane Cracking in Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 12, p. 6982-6994, 2021.

PINES, Herman; HAAG, Werner. Communications-stereoselectivity in the carbanion-catalyzed isomerization of 1-Butene. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 328-329, 1958.

POLENOVA, Tatyana; GUPTA, Rupal ; GOLDBOURT, Amir. Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 11, p. 5458–5469, 2015.

PRAKASH, Om et al. (η^5 -Cp*) Rh (III)/Ir (III) complexes with bis (chalcogenoethers)(E, E' ligands: E= S/Se; E'= S/Se): synthesis, structure, and applications in catalytic oppenauer-type oxidation and transfer hydrogenation. **Organometallics**, v. 33, n. 4, p. 983-993, 2014.

RAO, B. Srinivasa et al. Influence of metal oxide and heteropoly tungstate location in mesoporous silica towards catalytic transfer hydrogenation of furfural to γ -valerolactone. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 14, p. 3719-3728, 2021.

REIF, Bernd et al. Solid-state NMR spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 1-23, 2021.

RICHTER, M. et al. Double-bond isomerization of n-butenes over silicon-modified aluminophosphate molecular sieve catalysts: Reaction characteristics and influence of pore size on stereoselectivity. **Zeolites**, v. 14, n. 6, p. 414-426, 1994.

ROSYNEK, Michael P.; KOPROWSKI, Robert J.; DELLISANTE, Gregory N. The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration/dehydrogenation of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 1, p. 80-94, 1990.

ROTHENBERG, Gadi. **Catalysis: concepts and green applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2017.

SALAMON, David. Advanced ceramics. In: **Advanced ceramics for dentistry**. Butterworth-Heinemann, 2014. p. 103-122.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: Aplicação à engenharia química (3ª Edição)**. Synergia, 2018.

SCHMAL, Martin; VARGAS, Deborah C. Spectroscopy in the Infrared Region. In: **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Springer, Cham, 2016. p. 227-250.

SHABTAI, Joseph; LAZAR, Racheli; BIRON, Ehud. Catalysis of organic reactions by molecular sieve systems: 1. Meerwein-Ponndorf-Verley reductions. **Journal of molecular catalysis**, v. 27, n. 1-2, p. 35-43, 1984.

SHELDON, Roger A.; ARENDS, Isabella; HANEFELD, Ulf. **Green chemistry and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. Caracterização de materiais catalíticos. **Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2008.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. Caracterização de materiais catalíticos. **Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2008.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de química analítica**. 9 ed. Sao Paulo: Cengage Learning, 2015. 1088 p.

SPEIGHT, James G. **Rules of thumb for petroleum engineers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2017.

STAWICKA, Katarzyna et al. Comparative study of acid-basic properties of MCF impregnated with niobium and cerium species. **Catalysis Today**, v. 325, p. 2-10, 2019.

STAWICKA, Katarzyna; ZIOLEK, Maria. Tris (2-Aminoethyl) Amine/Metal Oxides Hybrid Materials—Preparation, Characterization and Catalytic Application. **Molecules**, v. 25, n. 20, p. 4689, 2020.

TAKIGAWA, Ichigaku. et al. Machine learning predictions of factors affecting the activity of heterogeneous metal catalysts. In: **Nanoinformatics**. Springer, Singapore, 2018. p. 45-64.

TANNER, Richard et al. Aldol condensation reactions of acetone and formaldehyde over vanadium phosphate catalysts: Comments on the acid–base properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 4, p. 688-695, 2002.

TANNER, Richard et al. Comments on the use of 2-methylbut-3-yn-2-ol decomposition as a probe reaction for the potential reactivity Mg–Al hydrotalcites as base catalysts. **Catalysis Letters**, v. 100, n. 3, p. 259-265, 2005.

TEXIER-BOULLET, Françoise; FOUCAUD, André. Knoevenagel condensation catalysed by aluminium oxide. **Tetrahedron Letters**, v. 23, n. 47, p. 4927-4928, 1982.

THOMASSON, P.; TYAGI, O. S.; KNÖZINGER, H. Characterisation of the basicity of modified MgO-catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, n. 1, p. 181-188, 1999.

TSUCHIYA, S. et al. Catalytic isomerization of n-butenes and hydrogenation over a samarium oxide and Ga₂O₃-modified samarium oxides. **Journal of alloys and compounds**, v. 193, n. 1-2, p. 52-55, 1993.

TSUJI, Hideto; YAGI, Fuyuki; HATTORI, Hideshi. Basic sites on alkali ion-added zeolite. **Chemistry Letters**, v. 20, n. 11, p. 1881-1884, 1991.

VALEKAR, Anil H. et al. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol under mild conditions over Zr-MOFs: Exploring the role of metal node coordination and modification. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 6, p. 3720-3732, 2020.

VAZZOLER, Alex. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência**. Alex Vazzoler, 2019.

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

VÉDRINE, Jacques C. Metal oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. **ChemSusChem**, v. 12, n. 3, p. 577-588, 2019.

VORA, Aliakbar M.; YADAV, Ran Bahadur; BASRUR, Arun G. Multicomponent oxide composites for carriers in catalytic applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 18, n. 5, p. 1607-1622, 2021.

WANG, Dong; ASTRUC, Didier. The golden age of transfer hydrogenation. **Chemical reviews**, v. 115, n. 13, p. 6621-6686, 2015.

WANG, Jie; JAENICKE, Stephan; CHUAH, Gaik-Khuan. Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ -valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. **Rsc Advances**, v. 4, n. 26, p. 13481-13489, 2014.

WANG, Yanqun; TANG, Yizhen; SHAO, Youxiang. Theoretical investigation of the selective dehydration and dehydrogenation of ethanol catalyzed by small molecules. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 76, p. 521-534, 2017.

WEISZ, P. B.; MIALE, J. N. Superactive crystalline aluminosilicate hydrocarbon catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 527-529, 1965.

WOJTASZEK-GURDAK, Anna; ZIELINSKA, Martyna; ZIOLEK, Maria. MWW layered zeolites modified with niobium species—surface and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 325, p. 89-97, 2019. KRYSZAK, Dorota et al. Ca/MCF catalysts—The impact of niobium and material structure on basicity. **Catalysis Today**, v. 325, p. 11-17, 2019.

XIA, Wei et al. Effects of particle size on catalytic conversion of ethanol to propylene over H-ZSM-5 catalysts—Smaller is better. **Catalysis Communications**, v. 73, p. 27-33, 2016.

XIA, Wei et al. Highly selective catalytic conversion of ethanol to propylene over yttrium-modified zirconia catalyst. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 10-13, 2017.

XIA, Wei et al. Highly selective catalytic conversion of ethanol to propylene over yttrium-modified zirconia catalyst. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 10-13, 2017.

YANG, Zhen et al. RANEY® Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone at room temperature. **Chemical communications**, v. 49, n. 46, p. 5328-5330, 2013.

YURDAKAL, Sedat et al. (Photo) catalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In: **Heterogeneous photocatalysis**. Elsevier, 2019. p. 87-152.

ZADROZNA, Gabriela; SOUVAGE, Emmanuelle; KORNIATOWSKI, Jan. Characterization of CrAPO-5 materials in test reactions of conversion of 2-methyl-3-butyn-2-ol and isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 2, p. 270-275, 2002.

ZAERA, Francisco. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead. **Surface science**, v. 500, n. 1-3, p. 947-965, 2002.

ZAZHIGALOV, V. A. Effect of Bismuth Additives on the Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Catalyst in the Partial Oxidation of n-Pentane. **Kinetics and catalysis**, v. 43, n. 4, p. 514-521, 2002.

ZHAO, D. et al. Efficient transfer hydrogenation of alkyl levulinates to γ -valerolactone catalyzed by simple Zr–TiO₂ metal oxide systems. **Materials Today Chemistry**, v. 24, p. 100745, 2022.

ZHU, Yongzhong et al. Zirconia catalysts in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of citral. **Catalysis today**, v. 97, n. 4, p. 249-255, 2004.

ZHU, Yu-Lei et al. A new strategy for the efficient synthesis of 2-methylfuran and γ -butyrolactone. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 208-210, 2003.