



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAURA MADRIGAL ZÚÑIGA TITO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
COM BASE CAULIM *FLINT* PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES
FRIEDEL CRAFTS**

BELÉM-PA
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LAURA MADRIGAL ZÚÑIGA TITO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES COM BASE
CAULIM *FLINT* PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES FRIEDEL CRAFTS**

Dissertação de Mestrado apresentada para
obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Instituto de Ciências Exatas e Naturais,
Universidade Federal do Pará.
Orientador: Prof. Dr. Geraldo Narciso da
Rocha Filho.

BELÉM-PA
2010

LAURA MADRIGAL ZÚÑIGA TITO

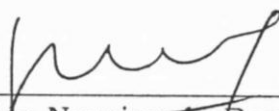
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES COM BASE
CAULIM FLINT PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES FRIEDEL CRAFTS**

Dissertação de Mestrado apresentada
para obtenção do grau de Mestre em
Química, Programa de Pós-Graduação
em Química, Instituto de Ciências
Exatas e Naturais, Universidade
Federal do Pará.

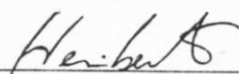
Data da Apresentação: 27 / 08 / 2010

Conceito: Aprovada


Banca Examinadora



Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho.
FQ- ICEN- UFPA- Orientador



Prof. Dr. Heriberto R. Bitencourt
QO- ICEN- UFPA- Membro



Prof. Dr. Jamal S. Chaar
QA- ICE- UFAM- Membro



No Amor não pode haver neutralidade:
Ou se ama de verdade, ou se desama.
O Amor de nós exige e nos reclama
provas sinceras de autenticidade.

Amor não há se existe falsidade.
Há de sentir-se bem aquele que ama.
Sendo da chama a própria claridade,
como afastar da claridade a chama?

O Amor todo se dá, nem poderia amar
quem sentimentos negocia ou visa
lucros, de que forma for...

Amor é como o Sol, que serve a todo o
Cosmo, desde o azul ao ser do lodo,
na Onipresença divinal do Amor.

Paulo Nunes Batista

*Para Marcos, pela força, apoio total, “mimos” constantes
e principalmente por todo seu amor.*

Para meus pais William e Sonia, e meus irmãos William, Eduardo, Sandra e Tatiana. Para Alicia e meus lindos sobrinhos. A todos grata pela confiança na minha capacidade e pelo amor incondicional durante todo este período.



Para a minha família, por que entre nós, há um amor autêntico.

He aprendido a mirar de una manera más viva:
como si mis abuelos por mi sangre miraran;
como si los futuros habitantes
alzaran mis pestañas.

Jorge Debravo

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me dá vida e oportunidades, que mostra e me permite procurar.

Ao meu orientador, professor Geraldo Narciso da Rocha meu sincero agradecimento pela confiança em mim no mestrado.

Aos professores Heriberto Bitencourt, Emmerson da Costa e José Zamian pelo apoio e aprendizado oferecido.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPA pela oportunidade de realização deste trabalho e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

A todas as pessoas que me acompanharam e me toleraram ao longo do curso. Elas sabem de todas as minhas dificuldades e progressos. Muito grata meus amigos: Samantha, Juliana, Marcela, Graziela, Luíza, Manuela, Cristiane, Natasha, Rafaela, Monique, Laura, Daniele, Adriano, Rafael, Luíz, Dorsan, André e Charles. Aos amigos Marcio, Renan, Rose, Miguel, Paulo e Fábio pelos quais tenho muito carinho. Aos amigos distantes, mas sempre presentes.

Aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X do Centro de Geociências e Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da UFPA pelas análises realizadas.

Madrigal, L. Z. T. 2010. Preparação e caracterização de catalisadores com base caulim *flint* para aplicação em reações Friedel Crafts. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Pará. 92p.

RESUMO

Os catalisadores heterogêneos são utilizados na indústria química em inúmeros processos comerciais e/ou industriais. Entretanto, um fator limitante para o uso mais constante de catalisadores nestes processos é a determinação da acidez em catalisadores sólidos ácidos e sua correlação com conversão catalítica. Este trabalho analisa e apresenta uma técnica que envolve o tratamento térmico realizado a 850 °C e 950 °C de uma amostra de caulim amazônico, e sua ativação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃) em duas concentrações. O ácido mais concentrado lixiviou o alumínio a partir das folhas octaédricas mais eficazmente, tornando estes materiais com interessantes características do ponto de vista catalítico. Tais materiais foram caracterizados utilizando Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infra-vermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), Fisissorção de gases inertes (métodos BET e BJH), Análise Termogravimétrica (ATG) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A acidez do catalisador foi medida por ATG e IV-TF usando piridina como base de teste. Medições BET indicaram a maior área superficial para a amostra MF9S4, com superfície de 406 m²g⁻¹ e diâmetro dos poros em torno de 17 Å. A atividade catalítica dos materiais foi testada em reações Friedel Crafts, alquilação de tolueno (TO) tanto com terc-butanol (TB) como com cloreto de terc-butila (CTB) e acilação de tolueno com anidrido acético (AA). As maiores conversões foram apresentadas na acilação de tolueno. Utilizando 1,0 g de MF9S4, razão molar 4:1 (AA:TO), temperatura de 90 °C e tempo de 2h obteve-se uma conversão de 25%.

Palavras-chave: Acilação, alquilação, caulim, metacaulinita, catalise heterogênea.

Madrigal, L. Z. T. 2010. Preparação e caracterização de catalisadores com base caulim *flint* para aplicação em reações Friedel Crafts. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Pará. 92p.

RESUMEN

Los catalizadores heterogéneos son utilizados en la industria química en inúmeros procesos comerciales y/o industriales. Entre tanto, un factor limitante para el uso constante de catalizadores en estos procesos es la determinación de la acidez en catalizadores sólidos ácidos y su correlación con la conversión catalítica. Este trabajo analiza y presenta una técnica que envuelve el tratamiento térmico realizado a 850°C y 950 °C de una muestra de caolín amazónico, y su activación con ácido sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico (HNO₃) en dos concentraciones. El ácido más concentrado lixivió el aluminio a partir de las hojas octaédricas más eficazmente, tornando estos materiales con interesantes características desde el punto de vista catalítico. Tales materiales fueron caracterizados utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia en el Infra-rojo con Transformada de Fourier (IR-TF), Fisisorción de gases inertes (métodos BET y BJH), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Microscopia electrónica de barrido (MEB). La acidez del catalizador fue medida por ATG y IR-TF usando piridina como base de prueba. Mediciones BET indicaron una mayor área superficial para la muestra MF9S4, con superficie de 406 m²g⁻¹ y diámetro de poros en torno de 17 Å. La actividad catalítica de los materiales fue probada en reacciones Friedel Crafts, alquilación de tolueno (TO) tanto con ter-butanol (TB) como con cloruro de ter-butil (CTB) y acilación de tolueno con anhídrido acético (AA). Las mayores conversiones fueron presentadas en la acilación de tolueno. Utilizando 1,0 g de MF9N4, razón molar 4:1 (AA:TO), temperatura de 90°C y tiempo de 2h se obtuvo una conversión de 25%.

Palabras-clave: Acilación, alquilación, caolín, metacaolinita, catálisis heterogénea.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura típica para argilas.	23
Figura 2. Modelo de sítios de Brønsted em sílica-aluminas.	24
Figura 3. Influência da razão Si/Al na força ácida.	27
Figura 4. Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim.	28
Figura 5. Transformações da Caulinita a diferentes temperaturas.	29
Figura 6. Equação de alquilação Friedel Crafts.	32
Figura 7. Mecanismo de acilação Friedel Crafts com AlCl ₃ como catalisador.	33
Figura 8. Imagem da rocha de caulim <i>flint</i>	37
Figura 9. Fluxograma simplificado da obtenção dos catalisadores.	38
Figura 10. Esquema descrevendo o sistema de adsorção gasosa.	42
Figura 11. Equipamento de refluxo.	45
Figura 12. Imagens de MEV da amostra de <i>flint</i> original (a) e da ativada (b).	50
Figura 13. Difratoograma de raios-X do caulim <i>flint</i>	51
Figura 14. Difratoograma das amostras ativadas com HNO ₃	52
Figura 15. Difratoograma das amostras ativadas com H ₂ SO ₄	52
Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras lixiviadas com H ₂ SO ₄	54
Figura 17. Distribuição de Poros de metacaulins ativados.	56
Figura 18. Curva Termogravimétrica. Análise do efeito da lixiviação.	57
Figura 19. Curva Termogravimétrica. Análise do efeito da calcinação.	58
Figura 20. Curva DTA da MF9S4.	59
Figura 21. Curvas TG da MF9S4 com/sem Py.	60
Figura 22. DSC até 400 °C da amostra MF9S4 com/sem Py.	61

Figura 23. Comparação dos Espectros IV para amostra MF9S4.....	63
Figura 24. Cromatograma da alquilação de tolueno.....	65
Figura 25. Cromatogramas da alquilação de tolueno com cloreto de t-butila, Região de interesse.	68
Figura 26. Equação química da acilação de Tolueno com Anidrido Acético	70
Figura 27. Faixa do cromatograma da acilação de TO com AA.	70
Figura 28. Espectro de massa do composto majoritário (tempo de eluição = 6,55 min).....	71
Figura 29. Equação química de Tolueno com Anidrido Acético para formação do éster benzílico.....	72
Figura 30. Cromatogramas da acilação de tolueno.	73
Figura 31. Região aromática do espectro RMN-H ¹ do teste 4.....	74
Figura 32. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF9N4.	76
Figura 33. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF8S4.	76
Figura 34. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF9S4.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Área Superficial, volume e raio médio de poro de catalisadores sólidos típicos.....	20
Tabela 2: Capacidade de troca catiônica de argilo-minerais.	26
Tabela 3: Identificação das amostras de metacaulim ativadas.	39
Tabela 4: Composição química dos componentes majoritários da amostra original e das amostras ativadas.	48
Tabela 5: Valores de área superficial específica, volume e tamanho de poros do caulim original e após os tratamentos ácidos.	55
Tabela 6: Dados TG/DTG dos catalisadores.	59
Tabela 7: Número de sítios ácidos dos catalisadores segundo a área superficial.	62
Tabela 8: Fragmentações iônicas e valores de m/z para composto alifático ($M^+=168$).	66
Tabela 9: Fragmentações iônicas e valores de m/z para composto aromático ($M^+=148$).	66
Tabela 10: Condições experimentais na alquilação de tolueno com t-butanol.....	66
Tabela 11: Condições experimentais na alquilação de tolueno com cloreto de t-butila.	68
Tabela 12: Fragmentações iônicas e valores de m/z para subproduto com $M^+= 150$	71
Tabela 13: Condições experimentais na acilação de tolueno com anidrido acético.	72
Tabela 14: Fragmentações iônicas e valores de m/z para o produto com $M^+= 134$	73
Tabela 15: Efeito do catalisador na conversão de tolueno (tempo= 2h e temperatura= 90°C).	78

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS (ORDEM ALFABÉTICA)

ATG – Análise Termogravimétrica

BET – Brunauer–Emmett–Teller

BJH – Barrett–Joyner–Halenda

CG/FID – Cromatografia Gasosa com Ionização de Chama

CG/EM – Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas

CTB – Cloreto de terc-butila

CTC – Capacidade de troca catiônica

EDX – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

DIB – Diisobutileno

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise térmica diferencial.

DRX – Difração de raios-X.

FID – Detector de ionização de chama.

IV-TF – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

IB – Isobuteno

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

M⁺ – Ion molecular

MAF – Metilacetofenona

Oh – Octaédrico.

Py – Piridina.

TB – Terc-butanol

TBT – Terc-butiltolueno

TG – Termogravimetria.

Td – Tetraédrico.

TO – Tolueno

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1.1 Tipos e usos da Catalise	18
1.2 Propriedades das Caulinitas (Caulim).....	20
1.2.1 Histórico da utilização do Caulim.....	20
1.2.2 Estrutura do Caulim.....	22
1.2.3 Sítios ácidos de Brønsted.....	23
1.2.4 Sítios ácidos de Lewis	25
1.2.5 Influência da composição química no número e força dos sítios ácidos.....	26
1.2.6 Potencial do Caulim do Nordeste do Pará no uso de argilas ácido-ativadas.....	28
1.3 Alquilação Friedel Crafts	30
1.4 Acilação Friedel Crafts	32
OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	33
MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.2 Preparação dos catalisadores.....	37
3.2.1 Tratamento Térmico das amostras	38

3.2.2 Tratamento Químico das amostras.....	39
3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	39
3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	40
3.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG).....	40
3.5.1 Estudo da termo-decomposição das amostras	40
3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.8 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (métodos BET-BJH)	41
3.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	42
3.10 Experimentos de adsorção	42
3.10.1 Ativação das amostras	42
3.10.2 Adsorção de piridina em fase líquida	43
3.11 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM) ...	44
3.12 Cromatografia Gasosa com Ionização de Chama (CG/FID).....	44
3.13 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN-H¹).....	44
3.14 Ensaio Catalítico I: Alquilação de tolueno	44

3.14.1 Ativação do catalisador	45
3.14.2 Sistema para os experimentos a pressão constante	45
3.14.3 Obtenção de Cloreto de t-butila.....	45
3.15 Ensaio Catalítico II: Acilação de tolueno	46
RESULTADOS E DISCUSÃO	48
4.1 Caracterização da caulinita <i>Flint</i>	48
4.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	48
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.1.3 Difração de raios X (DRX).....	51
4.1.4 Análise de Fisissorção de N ₂ (BET-BJH)	53
4.1.5 Analise Termogravimétrica (ATG)	56
4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho (IV)	62
4.2 Testes catalíticos em reações Friedel Crafts.....	64
4.2.1 Testes de atividade catalítica.....	64
4.2.1.1 Alquilação de Tolueno com t-Butanol	64
4.2.1.2 Alquilação de Tolueno com Cloreto de t-Butila.....	67
4.2.1.3 Acilação de Tolueno com Anidrido Acético	69

4.2.2 Estudo quantitativo na acilação de tolueno	75
4.2.2.1 Quantificação de Tolueno na reação de acilação	75
4.2.2.2 Comportamento da reação. Efeito do catalisador na conversão de tolueno.	75
CONCLUSÃO	80
REFERENCIAS	82
APENDICE A; Isotermas BET das amostras lixiviadas com H ₂ SO ₄	88
APENDICE B; Espectros e Cromatogramas da Alquilação de Tolueno.	91

P^{ARTE 1}

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

1.1 Tipos e usos da Catalise

A catálise é um fenômeno de extrema importância para os processos vitais. O corpo humano utiliza constantemente a catálise nos processos biológicos. Entretanto, a catálise também está presente em nosso dia a dia, utilizada amplamente tanto nas indústrias de produção como de tratamento de resíduos.

Catálise pode ser geralmente descrita como a ação de um catalisador, sendo uma substância que acelera a velocidade de uma reação química, embora se mantendo no final, inalterada pela reação [INGLEZAKIS & POLOPOULOS, 2007].

Existem duas categorias principais de catálise:

- ✓ catálise homogênea; o catalisador está na mesma fase que os reagentes;
- ✓ catálise heterogênea; o catalisador está presente em uma fase diferente dos reagentes.

Catálise heterogênea é freqüentemente chamada *catálise de superfície*. Existem basicamente três fases neste processo: *adsorção* (Fisissorção ou Quimissorção) dos reagentes na superfície do catalisador, *reação química* na superfície e *dessorção* dos produtos a partir da superfície do catalisador.

Os catalisadores podem ser classificados de diversas formas. Com base no seu estado físico, pode ser um catalisador gasoso, líquido ou sólido. E dependendo da sua natureza, podem ser orgânicos (enzimas e ácidos orgânicos) ou inorgânicos (metais, óxidos metálicos, etc.). Finalmente, com base na ação, podem ser classificados como enzimático, ácido-base, fotocatalítico, entre outros [INGLEZAKIS & POLOPOULOS, 2007].

Sobre a ação de catalisadores o mesmo autor destaca três pontos importantes: (1) os catalisadores não alteram a termodinâmica das reações;

(2) o catalisador favorece uma reação termodinamicamente inviável; (3) o uso de um catalisador não altera a composição de equilíbrio, pois aumenta as taxas das reações diretas e inversas pela mesma medida

Aqui surge a pergunta: se um catalisador não pode alterar a posição de equilíbrio, porque é que se diz que, do ponto de vista prático, a característica mais importante de um catalisador é sua seletividade? Deve-se ter em mente que, no caso de uma seqüência complexa de reação, o catalisador pode afetar cada reação em medidas diferentes, mudando assim a seletividade da reação global.

Assim, os catalisadores geram reações muito mais rápidas e permitem o uso de condições mais suaves de temperatura para alcançar taxas de reação de uso prático e economicamente mais rentáveis. Isto é obtido através de uma via alternativa de energia mais baixa de ativação da reação. Exigindo menor energia de ativação, mais moléculas terão energia suficiente para reagir de forma mais eficaz que na ausência da reação catalisada.

Na catálise heterogênea, o catalisador fornece uma superfície que permite os reagentes serem adsorvidos. As ligações químicas dos reagentes se enfraquecem na superfície do catalisador e novos compostos são formados. Estes compostos (produtos) têm ligações mais fracas com o catalisador e, conseqüentemente, são liberados. Destaca-se que a adsorção de reagentes, geralmente não é uniforme em toda a superfície do catalisador. Adsorção e, portanto, catálise, ocorre principalmente em certos locais favoráveis sobre uma superfície chamados *sítios ativos* [INGLEZAKIS & POLOPOULOS, 2007].

De acordo com o mesmo autor, usando a configuração do suporte como um critério, um catalisador pode também ser descrito como *poroso*, *peneira molecular* (é quando poros muitos pequenos existentes no apoio e o seu tamanho decidem quais moléculas vão reagir), e *monolítico*. Como suportes de catalisadores são amplamente utilizados: carvão ativado, sílica gel, alumina, dióxido de titânio, aluminossilicatos amorfos, e zeólitas.

As características físicas que são realmente importantes para um catalisador são: área superficial, distribuição granulométrica, densidade de

partículas e número de sítios ácidos. Na tabela 1 são apresentadas varias características para alguns catalisadores sólidos típicos.

Tabela 1: Área Superficial, volume e raio médio de poro de catalisadores sólidos típicos.

Catalisadores	Área superficial (m²/g)	Volume de Poro (cm³/g)	Raio médio de Poro (°A)
Carvão Ativado	500 - 1500	0,6 - 0,8	10 - 20
Gel de Sílica	200 - 600	0,4	15 - 100
SiO ₃ -Al ₂ O ₃ craqueados	200 - 500	0,2 - 0,7	33 - 150
Argilas ativadas	150 - 225	0,4 - 0,52	100
Alumina ativada	175	0,39	45
Diatomito	4,2	1,1	11000
Catalisadores de Amônia sintética	4 - 11	0,12	200 - 1000

Fonte: INGLEZAKIS & POLOPOULOS, 2007 [apud WHEELER, 1950].

Podem-se observar distintos intervalos de valores para cada catalisador. No caso de argilas ativadas se reporta uma área superficial entre 150-225 m²/g, valor menor daquele reportado para o carvão ativado, mas comparável com Alumina ativada.

1.2 Propriedades das Caulinitas (Caulim)

1.2.1 Histórico da utilização do Caulim

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchou Fu, ao norte da China, onde o material é obtido, há muito tempo [SILVA, 2001].

A cidade de Ching-teh-chien, localizada no Nordeste da província de Kiangsi, na China, foi conhecida por ser um centro de manufaturas de porcelana no ano 800. Naquela época os produtos de porcelana eram reservados à família imperial [SILVA, 2007].

A exploração da argila de Kauling teve início no século XVII, e a maior exploração ocorreu entre os séculos XVII e XVIII, que foi o período da “era dourada” para a porcelana. As reservas dessa região se esgotaram em 200 anos. Novos depósitos, porém, foram descobertos em outras áreas e comercializados como argila de Kauling, a argila para porcelana [SILVA, 2007].

O termo caulim foi apresentado à sociedade européia por Père d'Entrecolles, um missionário jesuíta, por volta do ano de 1712, quando o mesmo enviou uma amostra do caulim às autoridades francesas [SILVA, 2007]. Segundo o autor, o termo caulinita foi proposto pela primeira vez por Johnson e Blake, em 1867, quando a denominou como a espécie mineral contida no caulim.

A utilização do caulim na indústria do papel ocorreu somente na década de 1920, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes e outros, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais [SILVA, 2001].

Na área da mineralogia, as argilas do tipo aluminossilicatos têm sido utilizadas em catálise heterogênea (como catalisadores ácidos sólidos) a tanto tempo quanto o próprio conceito de catálise. Como menciona Lenarda *et al* [2007], entre os primeiros catalisadores heterogêneos, havia de fato, bentonitas e caulins ácidos-ativados, hoje substituídos pelos catalisadores ácidos de zeólita microporosa nos processos petroquímicos modernos.

1.2.2 Estrutura do Caulim

Entende-se por caulim o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Também podem ocorrer os seguintes minerais do grupo da caulinita: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde **m** varia de 1 a 3 e **n** de 2 a 4 [SILVA, 2001].

Embora o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes.

Segundo o mesmo autor, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40–50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros.

A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em formas mais complicadas e por vezes desconhecidas [SILVA, 2001].

Por outro lado, as estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita [COELHO *et al*, 2007].

As lamelas das argilas denominadas 1:1 (ver figura 1) são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício condensada com uma monocamada de octaedros.

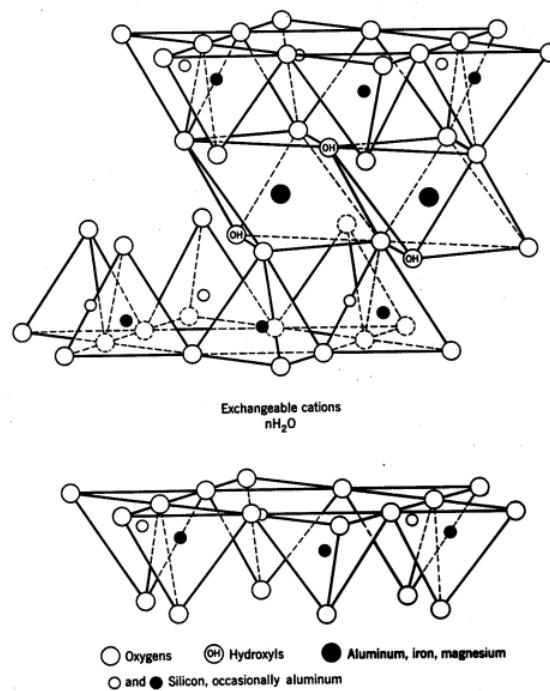


Figura 1. Estrutura típica para argilas.

Fonte: GARCÍA & SUÁREZ, 2009.

O alto teor de alumínio octaédricos torna o caulim resistente a lixiviação de ácidos e, como alude Lenarda *et al* [2007], o metacaulim (caulim produzido pelo aquecimento em ar, a temperaturas entre 550 e 950 °C, causa a desidroxilação da argila cristalina) geralmente é utilizado devido a sua maior suscetibilidade à ativação ácida.

1.2.3 Sítios ácidos de Brønsted

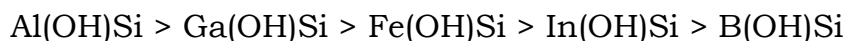
O tratamento ácido em metacaulins leva à lixiviação de cátions de alumínio, magnésio e ferro da camada octaédrica. A chamada ativação ácida consiste na lixiviação das argilas naturais com ácido inorgânico, por vários períodos em diferentes temperaturas, e provoca uma desagregação das folhas na argila, a eliminação das impurezas, e dissolução da camada

externa, alterando sua composição química e estrutura [COELHO *et al*, 2007].

O resultado é um aumento da área superficial, da porosidade, e do número de sítios ácidos em relação à argila original, os resultados e propriedades catalíticas são dependentes à intensidade deste tratamento.

Silica-aluminas contendo apenas unidades SiO_2 são neutras: $\text{Si}^{4+}/2\text{O}^{2-}$, mas quando um átomo Si^{4+} é isomorficamente substituído por um cátion trivalente **M** (e.g., Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , etc.) a unidade tetraédrica MO_4 resulta em uma rede de carga negativa: $\text{M}^{3+}/2\text{O}^{2-}$. Essa carga negativa é balanceada, entre outros (e.g., NH_4^+ , Na^+ , K^+ , etc.), pelo contraíon H^+ . Os prótons estão ligados ao oxigênio ponte de uma ligação Si-O-M para formar grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido [MACEDO, 2007].

O mesmo autor relata que, dentre os átomos trivalentes citados, o Al é o mais encontrado. Uma previsão teórica mostra a seguinte ordenação de força dos centros ácidos gerados por heteroátomos trivalentes [MACEDO, 2007]:



O centro ácido pode ser representado por um grupo SiOH influenciado pelo átomo de Al vizinho como é representado na figura 2.

O aumento de eletronegatividade na vizinhança do grupo OH ocorre em um aumento no comprimento da ligação do grupo OH, gerando um aumento da força ácida do próton [MACEDO, 2007].

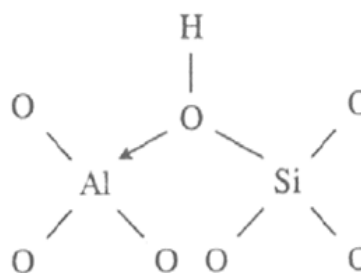


Figura 2. Modelo de sítios de Brønsted em sílica-aluminas.

Fonte: MACEDO, 2007.

As propriedades ácido-base devem estar relacionadas com a eletronegatividade dos sólidos e com as correspondentes energias de remoção de prótons [MACEDO, 2007]. A força ácida de sítios de Brønsted depende também de seu ambiente, da composição química e da estrutura. Até esse ponto de conhecimento, parece haver fortes evidências, tanto experimentais quanto teóricas, em favor do caráter covalente das ligações Si-O, Al-O e O-H, gerando potenciais sítios ácidos de Brønsted. O melhor modo de distinguir grupos hidroxila de forças ácidas diferentes pode ser usando a energia de suas dissociações heterolíticas. Isso é estimado em muitos casos medindo-se indiretamente a interação de grupos hidroxilas com moléculas (básicas) de teste adsorvidas.

1.2.4 Sítios ácidos de Lewis

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das estruturas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina formada por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted [MACEDO, 2007]. Dependendo da natureza do cátion, eles podem conter grupos hidroxilas gerados por hidrólise parcial da água. Esses cátions juntamente com os átomos de oxigênio adjacentes irão agir como pares ácido-base de Lewis e podem polarizar ligações em moléculas reagentes.

Agregados de óxidos de alumínio contendo átomos de Al em coordenação octaédrica e tetraédrica serão normalmente sítios de Lewis mais fortes que contraíons metálicos [MACEDO, 2007]. De acordo com o mesmo autor, estas espécies de alumínio podem bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton; aumentar a acidez de um sítio de Brønsted devido a efeitos de polarização; ou bloquear o acesso aos microporos formando espécies oligoméricas volumosas.

No comportamento catalítico a influência é bem diversa, podendo, aumentar ou diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química; e catalisar uma transformação química.

1.2.5 Influência da composição química no número e força dos sítios ácidos

Teoricamente, um próton deve agir como cátion de compensação para cada Al^{3+} da rede. Desta forma, cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis que aderem às superfícies e às extremidades das partículas da argila.

A capacidade de troca catiônica (CTC) determina a facilidade de troca destes cátions, porém é um processo reversível dependente do equilíbrio do sistema, quanto maior for o valor da valência, maior será a preferência de troca [IRYODA, 2008].

Os valores de CTC para alguns argilo-minerais são apresentados na seguinte tabela.

Tabela 2: Capacidade de troca catiônica de argilo-minerais.

Mineral	Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g)
Caulinita	3 – 15
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Esmectita	80 – 150
Vermeiculita	100 – 150

Fonte: IRYODA, 2008.

Para a caulinita se tem um valor de CTC entre 3-15 meq/100g, correspondente ao menor valor observado, podendo induzir uma baixa atividade catalítica.

Teraishi & Akanuma [apud MACEDO, 2007] observaram, através de simulações computacionais, que os efeitos da substituição de átomos de Si ou Al na força ácida não são uniformes e que as variações da força ácida estão relacionadas a *efeitos eletrostáticos* ao invés de eletrônicos. A representação deste fenômeno é deparada na figura 3.

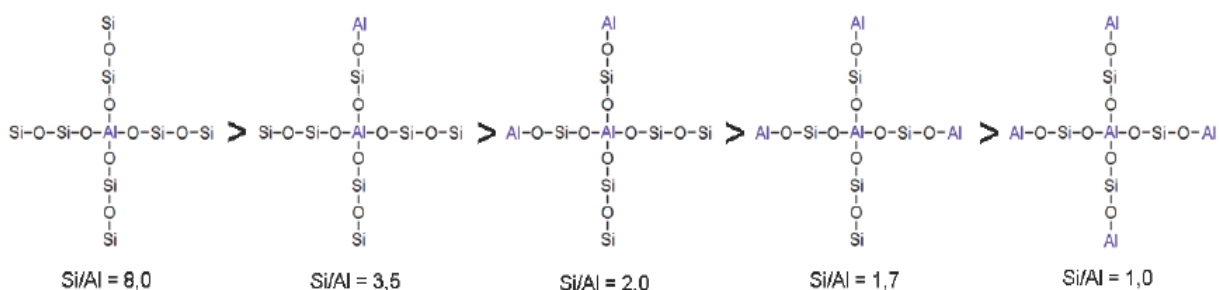


Figura 3. Influência da razão Si/Al na força ácida.

Fonte: MACEDO, 2007.

Como se mostra nesta figura, a força ácida de um determinado sítio aumenta quando o número de átomos de Al nas posições próximas a este sítio diminui [MACEDO, 2007]. Este autor relata que, a força ácida de sítios de Brønsted também depende de sua geometria local, i.e., de ligações Tetraédrico-Octahédrico (T-O) e ângulos T-O-T.

Cálculos computacionais demonstraram que a energia de desprotonação da ponte Si(OH)Al diminui com o aumento do ângulo T-O-T e conseqüentemente, a acidez correspondente aumenta.

1.2.6 Potencial do Caulim do Nordeste do Pará no uso de argilas ácido-ativadas

O Nordeste do estado do Pará, sobretudo a região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. Como cita Carneiro *et al* [2003], o caulim está inserido no contexto da formação Ipixuna, onde é possível distinguir duas unidades principais (Figura 4) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva.

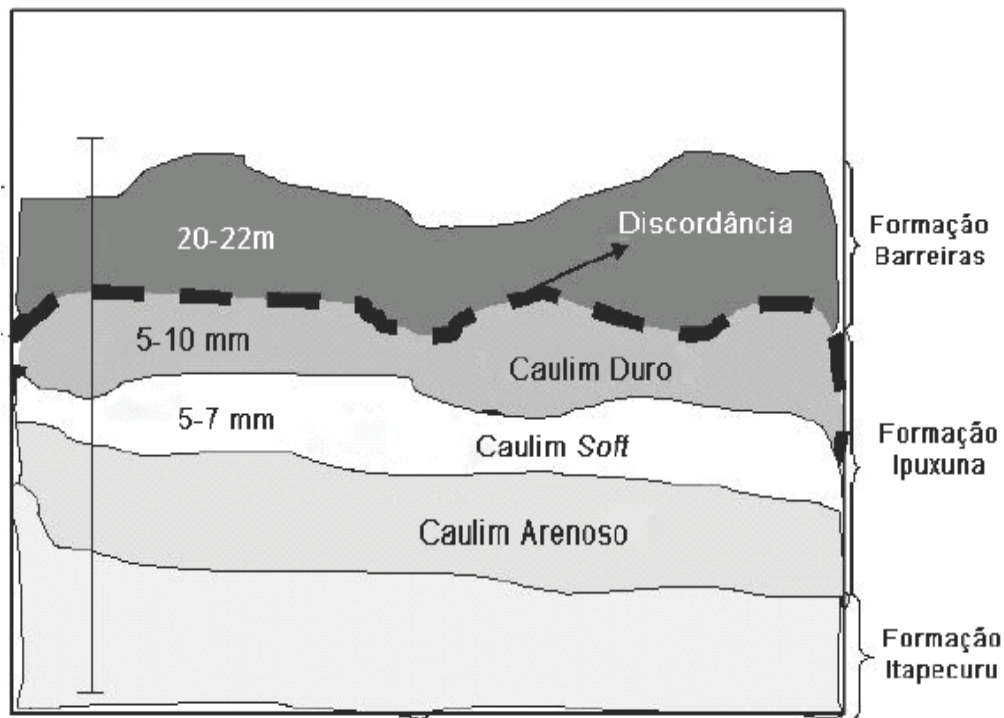


Figura 4. Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim.

Fonte: CARNEIRO *et al*, 2003.

A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo *soft*, macio com uma alvura elevada e utilizado na cobertura de papel, no topo o caulim é do tipo *flint* ou *semi-flint*. O *flint* apresenta valores para SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O próximos dos valores teóricos da caulinita, o que pode caracterizar o

material como sendo principalmente constituído por este argilomineral [CARNEIRO *et al*, 2003].

Estudos preliminares mostraram que o *flint*, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, esta caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade [COELHO *et al*, 2007; SILVA, 2007; CARNEIRO *et al*, 2003; BARATA & DAL MOLIN, 2002; FLORES & NEVES, 1997; KOTSCHOUBEY *et al*, 1996]. Além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento, etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita [BARATA & DAL MOLIN, 2002].

As fases de transformações que ocorrem quando caulinita é calcinada até altas temperaturas são apresentadas na figura 5.

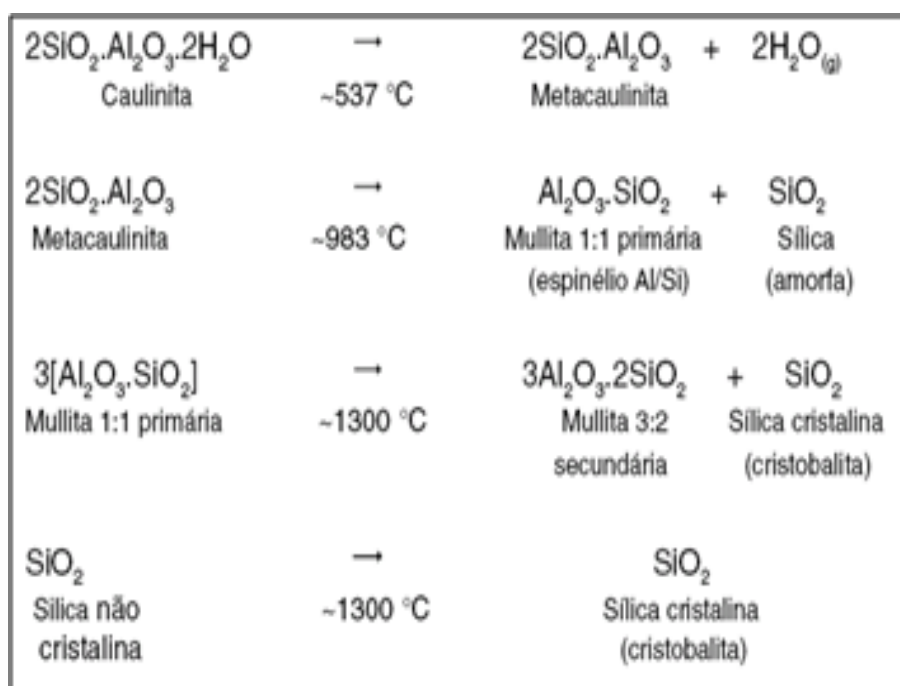


Figura 5. Transformações da Caulinita a diferentes temperaturas.

Fonte: COELHO *et al*, 2007.

Podemos observar a transformação estrutural da caulinita para metacaulinita a 537 °C e para Mullita primária a 983 °C. Isto determina uma faixa de temperatura de calcinação apropriada em procura de um material mais susceptível à lixiviação ácida.

O processo industrial de beneficiamento, que proporciona características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel, acabou também ocasionando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de alta reatividade.

1.3 Alquilação Friedel Crafts

As reações de Friedel-Crafts são um conjunto de reações de substituição eletrófila aromática. Estas podem ser alquilação de Friedel-Crafts ou acilação de Friedel-Crafts, conforme o tipo.

Tanto a acilação como a alquilação de Friedel-Crafts envolvem o uso, comumente, do cloreto de alumínio (AlCl_3) (e mais raramente do cloreto de ferro III (FeCl_3)) como ativador do eletrófilo [WIKIPEDIA, 2009].

De acordo com a mesma fonte, no caso da alquilação, o eletrófilo é um carbocátion (R^+) e este carbocátion pode ser formado ou pela reação de um cloreto de alquila com o ácido de Lewis, ou com um álcool.

Neste tipo de reação se tem a formação de três isômeros durante a butilação (*orto*, *meta* e *para*), que são termodinamicamente viáveis seletivamente, porém a posição da alquilação depende dos fatores estérico e eletrofilico [SEBASTIAN *et al*, 2004].

Estas reações catalisadas por ácido como a alquilação, acilação, isomerização, entre outras, são importantes processos na tecnologia de hidrocarbonetos, petroquímica, bem como na síntese em química fina.

Um dos produtos da alquilação de tolueno, o 4-*terc*-butiltolueno (4-TBT) ou *para-terc*-butiltolueno, tem uma importância comercial como produto intermediário do ácido 4-*terc*-butilbenzóico e 4-*terc*-butilbenzaldeído com aplicações como modificadores em resinas alquiladas, na produção de perfumes, produtos farmacêuticos e reguladores de polimerização de poliésteres [KOSTRAB, 2007; KOSTRAB, 2006].

Ioffe *et al.* [apud PAI *et al.*, 2007] estudaram diferentes sistemas catalíticos, tais como AlCl_3 , $\text{AlCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$, H_2SO_4 e ácidos polifosfóricos na fase líquida para a alquilação de tolueno por alcoóis C4. Usando terc-Butanol (TB) como agente alquilante e AlCl_3 como o catalisador, a 298K, uma mistura de t-butiltoluenos (67,5% de *meta* e 32,5% do isômero *para*) foi obtida com 64% de rendimento e com estreita distribuição de isômeros para a composição no equilíbrio (*meta* 64% e 36% isômero *para*).

Os mesmos autores relatam que, o 4-TBT é produzido industrialmente por alquilação catalítica de Friedel-Crafts de tolueno (TO) com a utilização de catalisadores ácidos homogêneos, como AlCl_3 , BF_3 , H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 entre outros, comumente empregados nos processos industriais, mas estes catalisadores não são ecologicamente corretos. Estes são ácidos minerais fortes, altamente tóxicos e corrosivos, também denominados ácidos de Lewis. Estes ácidos são perigosos de manusear e de transportar devido à corrosão dos recipientes de armazenamento e descarte. Os produtos da reação precisam ser separados do ácido com um processo difícil e que consome energia. Frequentemente estes ácidos são neutralizados no final da reação e, portanto, os sais correspondentes têm de ser eliminados.

Problemas semelhantes surgem quando as bases livres são usadas como catalisadores [SELVARAJ, 2005; SELVARAJ & LEE, 2005]. Portanto é dedicada uma atenção considerável nos últimos anos para o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos na petroquímica e sínteses orgânicas que sejam ambientalmente mais aceitáveis.

Em busca de alternativas, a utilização de argilas como catalisadores ácidos sólidos teve impulso após o desenvolvimento de argilas pilarizadas termicamente estáveis no ano 1970, mas nos últimos anos têm surgido algumas revisões do uso de argilominerais em síntese orgânica, por exemplo, Albuquerque *et al* [2008], Botella [2000], Chitnis & Sharma [1997], Ballantine [1992], Izumi & Onaka [1992] e Adams [1987] entre outros.

O 4-TBT também pode ser produzido na presença de argila ativada, por alquilação de tolueno com diferentes agentes de alquilação como isobuteno

(IB), cloreto de terc-butila (CTB) e terc-butanol na fase líquida [KOSTRAB, 2007; SELVARAJ, 2005; MRAVEC, 2004 entre outros].

Na figura 6 é apresentada a equação de alquilação Friedel Crafts com terc-butanol como agente de alquilação.

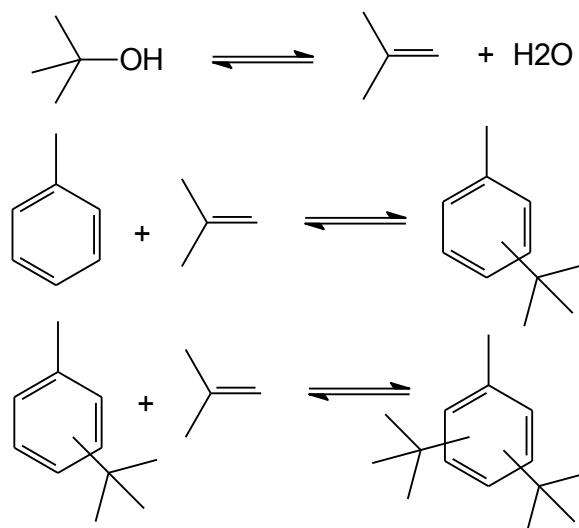


Figura 6. Equação de alquilação Friedel Crafts.

A reação de interesse é a alquilação de tolueno com o isobuteno (segunda equação) que é produzido na desidratação de t-butanol (primeira equação), ou pode ser obtido a partir do cloreto de t-butila (produzido pela halogenação de t-butanol). A última equação é indesejável [PAI *et al*, 2007].

1.4 Acilação Friedel Crafts

A reação de acilação envolve a introdução do grupo acil (CO-R), ao anel aromático. O mecanismo desta reação é apresentado na figura 7.

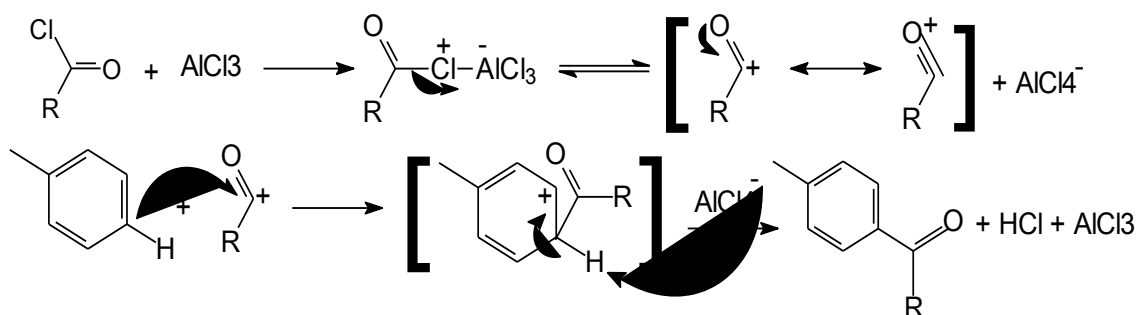


Figura 7. Mecanismo de acilação Friedel Crafts com AlCl_3 como catalisador.

Observa-se que mecanismo desta reação é semelhante à alquilação, assim todas as observações anteriores aplicam-se também. Neste caso o reagente eletrofílico é um cátion acila estabilizado por ressonância. Ao contrário das alquilações, a acilação não acontece mais de uma vez em um anel, pois o acil produzido é sempre menos reativo que o material de partida não acilado.

OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os catalisadores heterogêneos são comumente utilizados na indústria química e se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais, incluindo, refino de petróleo, separação de gases, tratamento de água e em síntese orgânica na produção de produtos químicos finos e especializados, entre outros.

Estas aplicações requerem a melhor caracterização possível das propriedades físico-químicas desses materiais. Um dos problemas na área de catálise, devido a dificuldades experimentais e teóricas intrínsecas, são a determinação de parâmetros de acidez (como quantidade, natureza e força dos sítios) em catalisadores sólidos ácidos e sua correlação com conversão catalítica.

Atualmente existe um grande interesse no uso de catalisadores sólidos e/ou argilas ácido-ativadas. No caso das argilas não apenas devido ao seu

baixo custo, mas também, porque a estrutura e dimensão de seus poros parecem mais apropriadas em comparação com as zeólitas para a conversão de moléculas maiores. No entanto, ainda não existem suficientes relatos de pesquisas desse gênero com caulins brasileiros, além do fato da região amazônica possuir grandes reservas de caulim com alto teor de alvura.

O Nordeste do estado do Pará, sobretudo a região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim. Presentemente, existem grandes reservas de resíduo de metacaulinita de alta reatividade, resultado da fabricação de papel da Região, não utilizadas.

Considerando o vasto potencial de aplicações das argilas ativadas em áreas como a catálise, o presente trabalho visa à preparação de catalisadores a partir do caulim *flint*, sua caracterização, o estudo da acidez destes e da correlação entre os parâmetros de acidez obtidos e a atividade catalítica dos materiais utilizando reações modelo Friedel Crafts.

Especificamente os objetivos deste trabalho de dissertação envolvem:

- Obter os distintos catalisadores do caulim *flint*, com variações no processo da calcinação e lixiviação.
- Caracterizar os materiais obtidos através de várias técnicas estruturais e espectroscópicas tais como: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Difração de Raios-X (DRX), Adsorção de N₂ (BET/BJH), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Caracterizar a superfície ácida dos catalisadores com o Método de adsorção de piridina em fase gasosa.
- Avaliar a atividade catalítica em reações Friedel Crafts, através da alquilação e acilação de tolueno, utilizando Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM).

- Correlacionar a atividade catalítica com os parâmetros de acidez obtidos.
- Visualizar o uso destes catalisadores e o comportamento da reação determinando a conversão de tolueno utilizando Cromatografia Gasosa com Ionização de Chama (CG/FID).

P^{ARTE 2}

MATERIAIS & MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O caulim utilizado é do tipo *flint* que foi coletado em uma mina localizada na região do Rio Capim (Pará-Brasil). Todos os outros produtos usados neste trabalho foram utilizados como adquiridos:

- ✓ Ácido Nítrico (HNO_3 , Aldrich)
- ✓ Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , Aldrich)
- ✓ Ácido Clorídrico (HCl , CRQ)
- ✓ terc-Butanol (t-BuOH, Aldrich)
- ✓ n-Heptano (C_7H_{16} , J.T. Baker)
- ✓ Tolueno (C_7H_8 , Impex)
- ✓ Anidrido Acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, Isofar)



Figura 8. Imagem da rocha de caulim *flint*.

3.2 Preparação dos catalisadores

A extração da fração argila foi realizada triturando manualmente a rocha, e mediante uma peneira de 62 μm foi separada a fração areia. Já a separação da fração silte foi feita por centrifugação desta com água destilada utilizando 1000 rpm por 2 min. A concentração da fração argila depois deste processo foi utilizando centrifugação esta vez por 10 min a 2000 rpm e seco em estufa a aproximadamente 60°C. Para facilitar a compreensão do processo, a seguir é ilustrado (Figura 9) o resumo do processo da obtenção dos catalisadores.

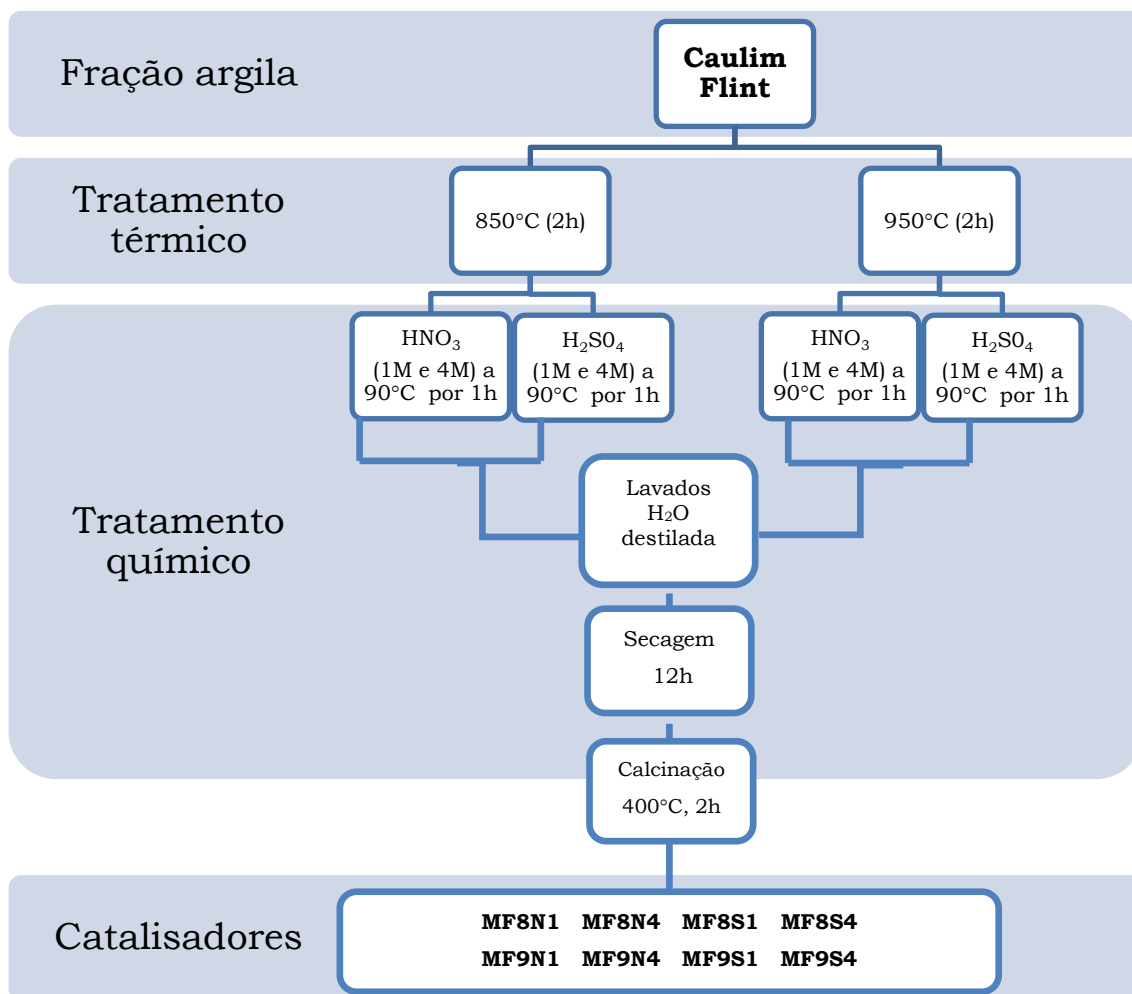


Figura 9. Fluxograma simplificado da obtenção dos catalisadores.

3.2.1 Tratamento Térmico das amostras

Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação e obter distintas propriedades nas amostras, uma fração da amostra de caulim *flint* foi calcinada numa mufla a 850°C por 2h (MF8), a outra amostra de caulim *flint* foi calcinada a 950°C por 2h (MF9).

3.2.2 Tratamento Químico das amostras

Após da obtenção da metacaulinita, foram realizadas soluções de H_2SO_4 (1M e 4M) e de HNO_3 (1M e 4M) para lixiviar as amostras do metacaulim *flint* (MF8), formando MF8S1, MF8S4, MF8N1 e MF8N4 respectivamente. Analogamente as metacaulinitas MF9 foram lixiviadas com estas soluções gerando as MF9S1, MF9S4, MF9N1 e MF9N4. A temperatura foi mantida a $90^\circ C$, por um tempo de ativação ácida de 1h. As amostras foram lavadas com água destilada, secas em estufa por 12h e então calcinadas a $400^\circ C$ por 2h. Para facilitar a identificação das amostras, é apresentada uma tabela (tabela 3) simplificando as informações antes fornecidas.

Tabela 3: Identificação das amostras de metacaulim ativadas.

Amostra	Temperatura (°C)	Ácido de lixiviação	Concentração do ácido
MF8S1	850	H_2SO_4	1M
MF8S4	850	H_2SO_4	4M
MF9S1	950	H_2SO_4	1M
MF9S4	950	H_2SO_4	4M
MF8N1	850	HNO_3	1M
MF8N4	850	HNO_3	4M
MF9N1	950	HNO_3	1M
MF9N4	950	HNO_3	4M

3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Este ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativos e semi-quantitativos. O equipamento utilizado foi um

espectrômetro de EDX da Shimadzu modelo EDX-700 operando a 40kV, com um tubo de ródio como fonte de raios-X. A análise foi realizada sob atmosfera de hélio, utilizando as amostras em pó, e o resultado foi expresso em percentual do elemento.

3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através do método do pó em um difratômetro da PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60). A velocidade de escaneamento aplicada foi de $0,02^\circ/\text{min}$, num intervalo de $1^\circ < 2\theta < 75^\circ$. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cobalto ($1,7903 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA.

3.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As análises foram conduzidas em um analisador termogravimétrico simultâneo DTA-TG da Shimadzu, modelo DTG-60H.

3.5.1 Estudo da termo-decomposição das amostras

As amostras não-calcinadas foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de temperatura ambiente até 900°C , a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando fluxo de ar sintético de $40 \text{ mL}/\text{min}$.

3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A dessorção de piridina e a troca de entalpia no processo de perda de água adsorvida foram observadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), marca SHIMADZU (DSC-60), as análises foram realizadas sob fluxo de Ar (50 mL/min) na faixa de temperatura de 25–400 °C a 10 °C/min com cadinho de alumínio fechado.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em um microscópio da marca ZEISS modelo LEO 1430, a 10 kV e 90 μ A. As amostras foram suportadas em tecidos de carbono e metalizadas com ouro sob condições de vácuo, possibilitando a condução da corrente elétrica.

3.8 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (métodos BET-BJH)

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas utilizando um aparelho da Quantachrome modelo NovaWin 1200 e seguindo os métodos BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett–Joyner–Halenda). Antes das medidas, em torno de 0,1 mg das amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 130 °C por 2h.

3.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

O experimento foi realizado utilizando-se um espectrômetro Thermo, modelo IR100, com a varredura feita na região entre 4000 e 700 cm^{-1} .

3.10 Experimentos de adsorção

3.10.1 Ativação das amostras

Antes de iniciar o experimento, as amostras foram colocadas em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e inseridas em um tubo de vidro. O tubo de vidro contendo as amostras foi então adaptado a um forno tubular da FDG Equipamentos (Modelo EDGCON5P). As amostras foram primeiramente desidratadas a 400 °C sob fluxo de N_2 por 90 min. O sistema para adsorção de piridina é oferecido na figura seguinte.

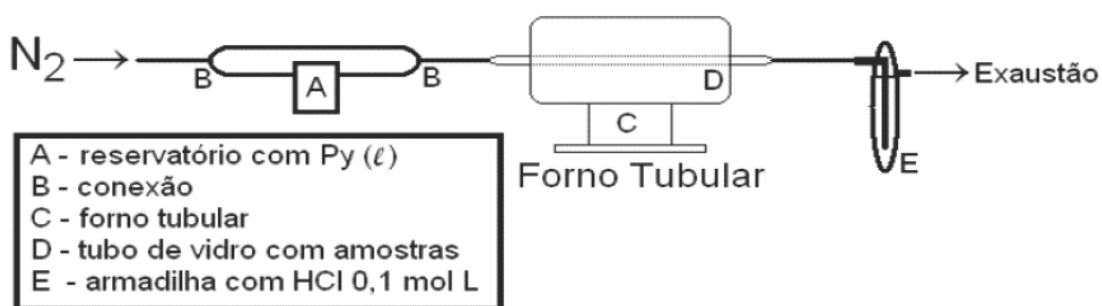


Figura 10. Esquema descrevendo o sistema de adsorção gasosa.

Fonte: MACEDO, 2007.

3.10.2 Adsorção de piridina em fase líquida

A entrada do tubo foi conectada a um sistema que permitiu, através de conexões, a passagem direta de N₂ anidro ou que o N₂ passasse primeiramente sobre piridina líquida antes de entrar no tubo. À saída do tubo conectou-se uma armadilha contendo solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl para neutralizar o excesso de base. Depois, permitiu-se a passagem do N₂ pela piridina por 60 min a uma temperatura de 120 °C e, mantendo a mesma temperatura de 120 °C, por fim 60 min em fluxo de N₂ para remoção de piridina fisicamente adsorvida. Após o resfriamento do sistema, as amostras foram analisadas por TG/DTG e IV-TF.

A determinação do número total de sítios ácidos foi realizada da seguinte forma: i) subtraiu-se da massa total (*m*_{total}) de uma amostra analisada por TG/DTG após adsorção de piridina (*Amostra_Py*), a quantidade de massa perdida entre a temperatura ambiente e 250 °C (*m*₂₅₀, normalmente água e/ou piridina adsorvida fisicamente), obtendo-se a massa de amostra anidra; (ii) a quantidade de massa perdida entre 250 e 900 °C (*m*_{Py}, piridina quimicamente adsorvida) foi normalizada para um grama ao dividir-se o valor obtido pela massa de amostra anidra; (iii) o mesmo cálculo foi realizado para a curva TG/DTG da amostra antes do experimento de adsorção; (iv) o valor normalizado da amostra com piridina é então subtraído do valor normalizado da amostra sem piridina, obtendo-se assim a massa de piridina adsorvida no sólido e; (v) este valor foi convertido para mol de piridina adsorvida usando-se a massa molar da piridina (*MMPy*). A representação matemática destes procedimentos encontra-se na equação abaixo, que foi adaptada da equação utilizada por Macedo [2007]:

$$n_{Py} = \left\{ \frac{m_{Py}}{(m_{total} - m_{250})} - \frac{m_{900}}{(m_{total} - m_{250})} \right\} / MMPy$$

Onde: *m*₉₀₀ = massa perdida entre 250 e 900 °C.

3.11 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM)

A reação foi monitorada e identificada em CG/EM Varian (CP-3900) com Detector Saturn (2100T) e coluna capilar Factor Four (CP98944, 30m, 0,25 mm, DF= 0,25), o gás de arraste foi Hélio (1 ml/min).

A programação de temperatura para o monitoramento da reação de alquilação foi 50 °C com 10 °C/min até 130 °C e 30 °C/min até 250 °C como gradiente. Para a reação de acilação a programação foi 50 °C com 20 °C/min até 130 °C e 10 °C/min até 250 °C.

3.12 Cromatografia Gasosa com Ionização de Chama (CG/FID)

A reação foi monitorada com CG/FID CP 3800 Varian com auto-injetor, coluna capilar CP WAX 52 CB. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel para as análises com uma razão de 1,0 mL/min.

3.13 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN-H¹)

Os produtos de reação foram identificados em RMN Varian (Mercury 300 MHz) com CDCl₃ como padrão interno.

3.14 Ensaio Catalítico I: Alquilação de tolueno

3.14.1 Ativação do catalisador

Amostras de catalisador foram primeiramente desidratadas e ativadas a 400 °C por 90 min.

3.14.2 Sistema para os experimentos a pressão constante

A alquilação de tolueno foi realizada em um sistema de refluxo (ver figura 11), utilizando agitação magnética e termômetro para controle da temperatura. Todos os reagentes foram secos com a implementação de peneira molecular de 3 Angstroms.

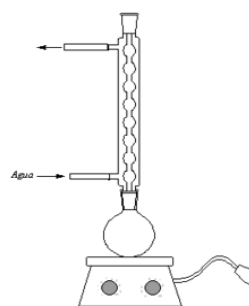


Figura 11. Equipamento de refluxo.

Fonte: CHITNIS & SHARMA, 1997.

3.14.3 Obtenção de Cloreto de t-butila

O cloreto de t-butila foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Voguel [1989]. Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 25 g de álcool t-butílico anidro e 85 mL de ácido clorídrico concentrado. Agitou-se a mistura durante 20 min. Depois se transferiu para um funil de separação de 250 mL, deixando a mistura em repouso por alguns minutos, até que as camadas estejam nitidamente separadas. A camada ácida inferior foi descartada. Lavou-se o halogeneto com solução de NaHCO₃ 10 % e depois com água destilada.

Purificou-se o produto por destilação fracionada coletando a fração que destila entre 49 e 51 °C.

3.15 **Ensaio Catalítico II: Acilação de tolueno**

Amostras de catalisador foram primeiramente desidratadas e ativadas a 400 °C por 90 min.

Todos os reagentes foram secos com a implementação de CaO.

Os testes catalíticos foram feitos em Reator de 250 mL PAAR 4560 que possui agitação mecânica e é acoplado a PAAR control-ler modelo 4853. Se manteve uma agitação de 600 rpm e pressão atmosférica em todas as provas de reação.

P_{ARTE 3}

RESULTADOS &
DISCUSSÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da caulinita *Flint*

As diferentes amostras sintetizadas foram caracterizadas por distintas técnicas com o objetivo de determinar diferenças nas propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas.

4.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A composição química do material em termos qualitativos e/ou semi-quantitativos, permitiu observar o aumento da quantidade de Fe e Ti do caulim *flint* em comparação à caulinita teórica (ver tabela 4).

Tabela 4: Composição química dos componentes majoritários da amostra original e das amostras ativadas.

Item	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	Perda ao fogo (%)
Caulinita teórica	46,54	39,50	----	----	13,96
<i>Flint</i>	43,24	37,98	0,51	2,34	15,18
MF8S1	58,22	36,66	0,65	4,16	6,70
MF8S4	69,05	25,65	1,63	3,02	16,61
MF8N1	48,64	46,84	0,69	3,63	3,21
MF8N4	65,48	28,81	0,82	4,69	9,29
MF9S1	58,94	35,53	0,61	4,06	9,41
MF9S4	75,55	17,34	0,58	5,52	16,25
MF9N1	51,58	43,87	0,70	3,70	5,11
MF9N4	68,00	25,98	0,75	5,07	12,53

Observa-se nesta tabela que entre os metacaulins há uma maior quantidade de SiO_2 para a MF9S4 seguida da MF8S4 e MF9N4, resultado de uma mais efetiva desagregação das folhas na argila pelo ácido com concentração 4M.

Da mesma tabela, as porcentagens de perda ao fogo indicam que as amostras que apresentam uma quantidade menor de Al_2O_3 possuem a maior perda ao fogo, comprovando que as variações da força ácida estão relacionadas também a efeitos eletrostáticos ou em outras palavras à razão Si/Al como foi apresentado na seção 1.2.5.

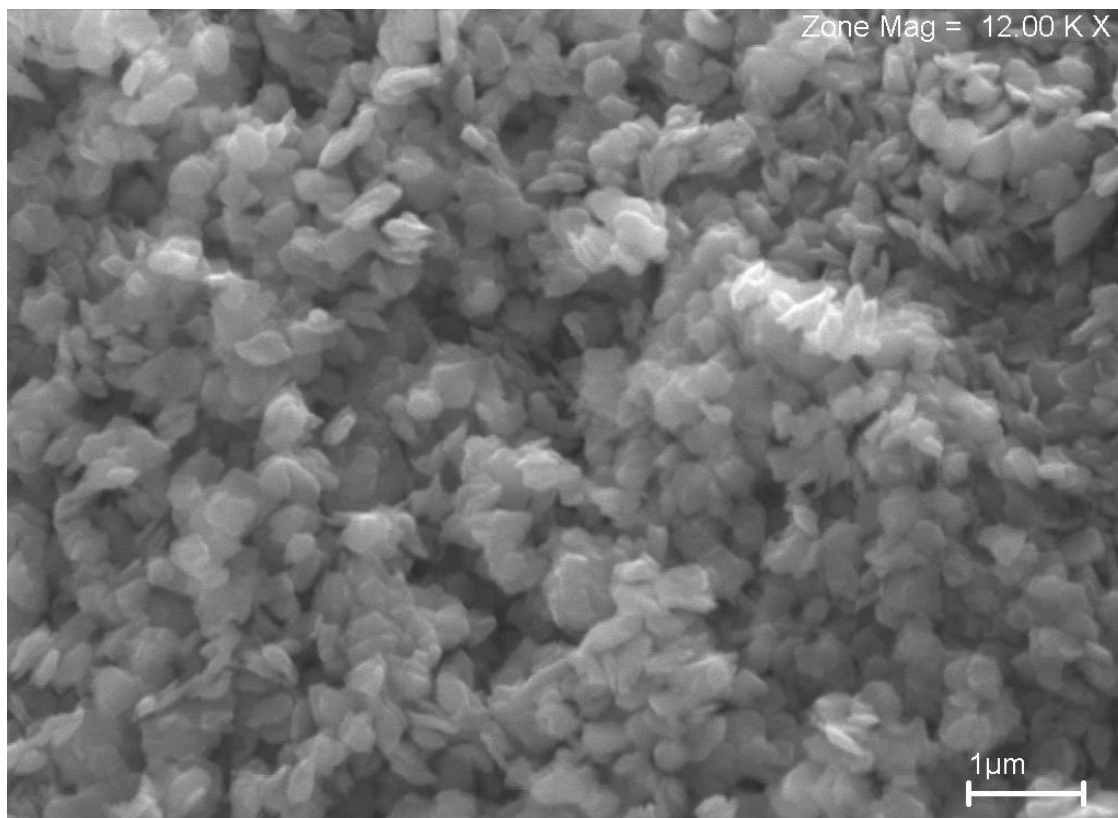
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observando-se as imagens de MEV (figura 12) nota-se que tanto o *flint* original (a) quanto o ativado (b) apresentam partículas com tamanhos menores de 1 μm .

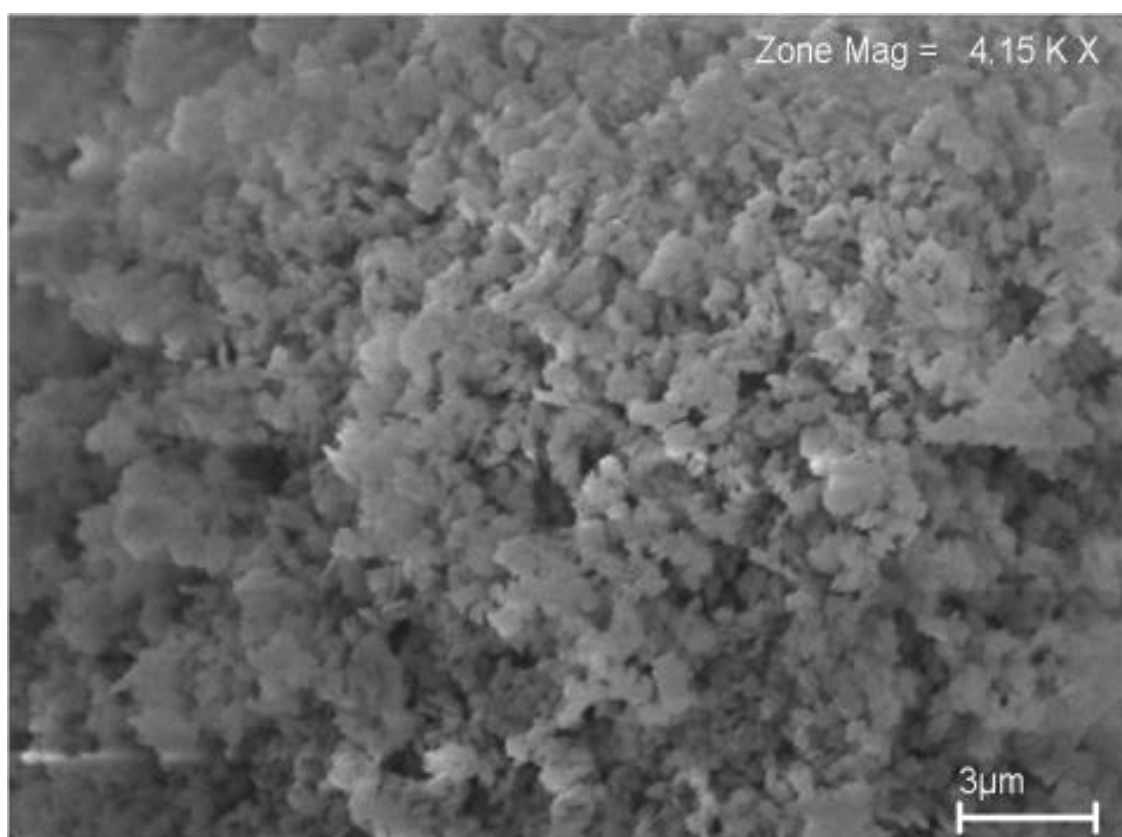
Além disso, observou-se que o material de partida (sem tratamento térmico e ácido), constituiu-se principalmente de muitas partículas escamosas, com relativo empilhamento e morfologia pseudo-hexagonal, enquanto que no metacaulim ativado nota-se a presença de aglomerados de partículas com superfícies rugosas.

Isto se deve, possivelmente, a uma degradação estrutural efetiva causada pelo ácido inorgânico, o que pode levar a uma maior atividade catalítica.

Todos os metacaulins ativados apresentaram uma morfologia similar.



(a)



(b)

Figura 12. Imagens de MEV da amostra de *flint* original (a) e da ativada (b).

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do caulim *flint* original (figura 13) e amostras modificadas (14 e 15) são apresentadas nesta seção.

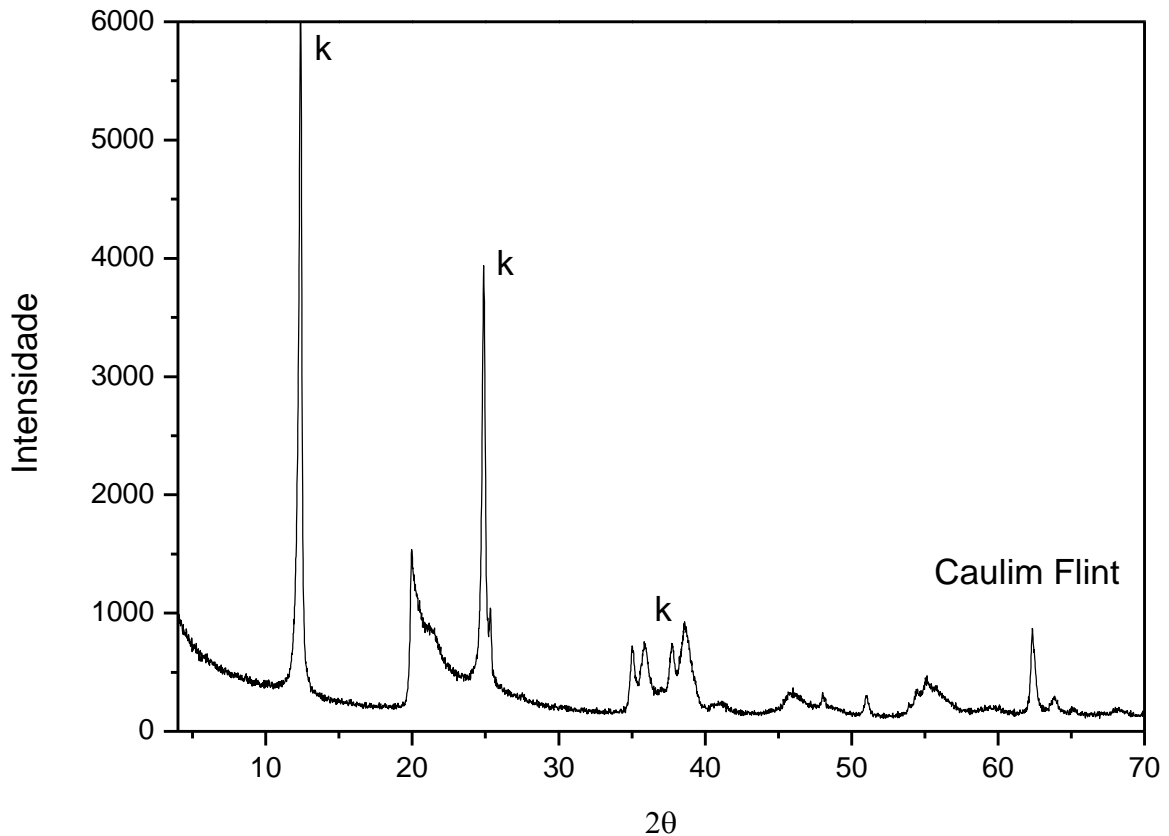


Figura 13. Difratograma de raios-X do caulim *flint*.

Por comparação destas figuras pode-se observar que quando as amostras são calcinadas a 850 °C e 950 °C por 2h ocorre uma perda de água e os picos principais da caulinita (k) desaparecem, dando lugar a uma banda larga entre $2\theta=15-35^\circ$, que pode ser atribuída a uma fase amorfa de $\text{SiO}_2(l)$ [LENARDA *et al*, 2007].

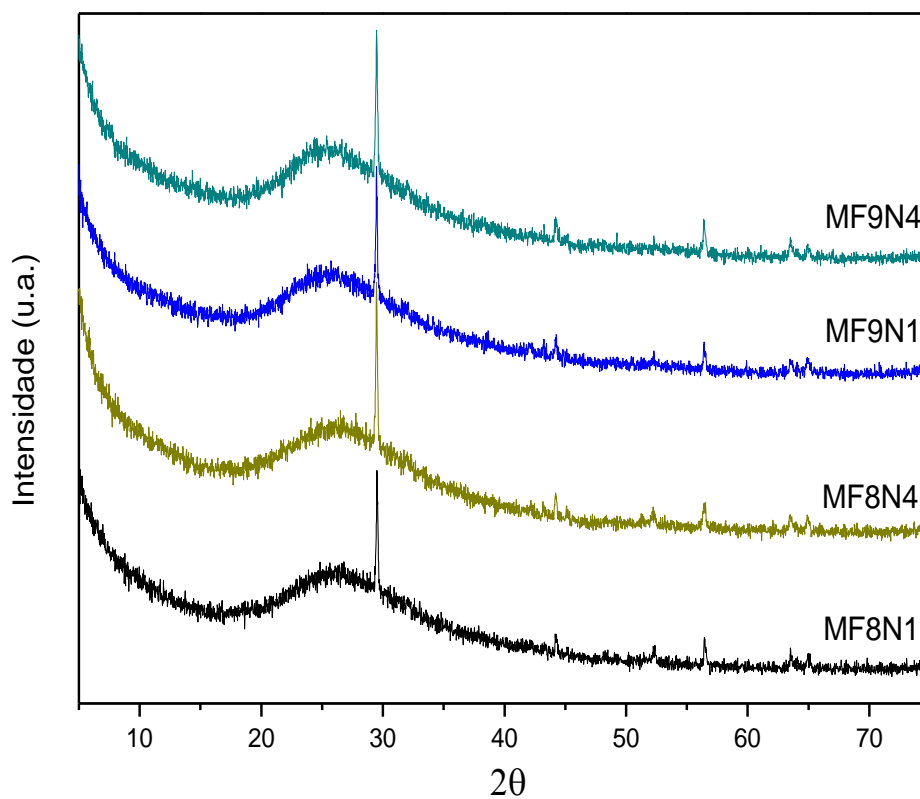


Figura 14. Difratoograma das amostras ativadas com HNO_3 .

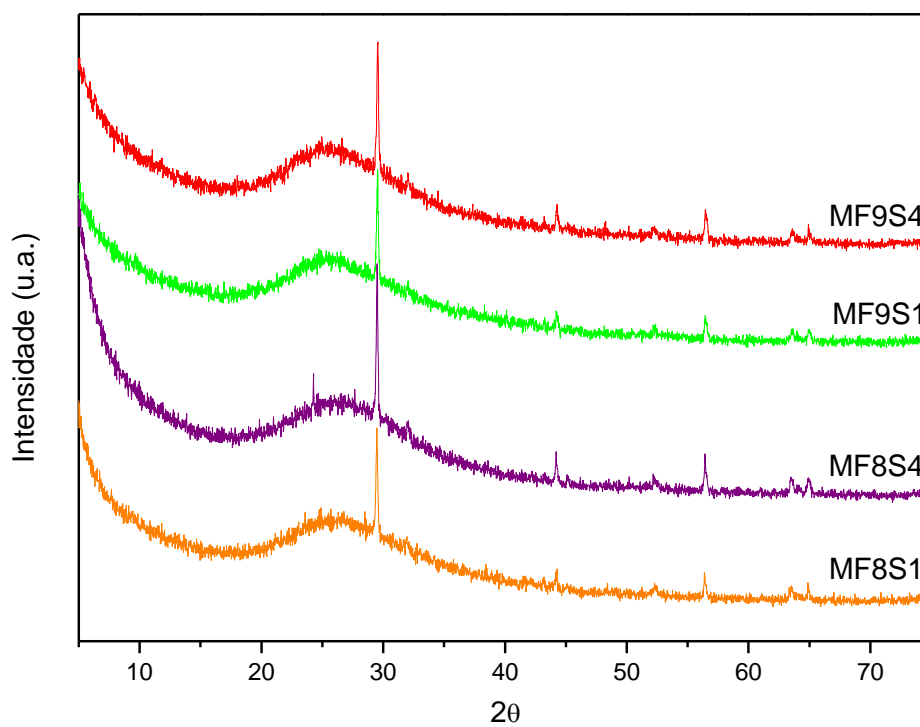


Figura 15. Difratoograma das amostras ativadas com H_2SO_4 .

Nas figuras 14 e 15, tem-se a presença de picos a $2\theta = 29,50^\circ$, $44,00^\circ$ e $56,80^\circ$ atribuídos ao mineral Anatásio (PDF- 01-086-1157) TiO_2 , encontrado como acessório nos caulins da região do Rio Capim. Estes picos se mantêm inalterados pelo tratamento ácido, e representam a forma mais cristalina do material. Identificou-se também outro mineral, a Hematita (PDF- 00-003-0800), Fe_2O_3 . Também se pode conferir a presença de outros minerais entre eles Cristobalita (SiO_2) e quartzo. Nas mesmas figuras, nota-se um completo rompimento da estrutura cristalina, o qual é vantajoso para nossa finalidade.

Este rompimento da estrutura cristalina possibilita que muitos dos octaedros AlO_6 sejam transformados em unidades tetra e penta-coordenadas, que são muito mais reativas e suscetíveis ao ataque pelo ácido [LENARDA *et al*, 2007; SABU *et al*, 1999; PERISSINOTO *et al*, 1997], o que é vantajoso para nosso objetivo. Como as condições de calcinação influenciam fortemente na reatividade do material obtido, diferentes autores têm discutido as melhores condições de preparação, a fim de obter um material muito reativo.

4.1.4 Análise de Fisissorção de N_2 (BET-BJH)

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dependem da textura sólida porosa das amostras. Amostras lixiviadas com H_2SO_4 estão apresentadas na figura 16.

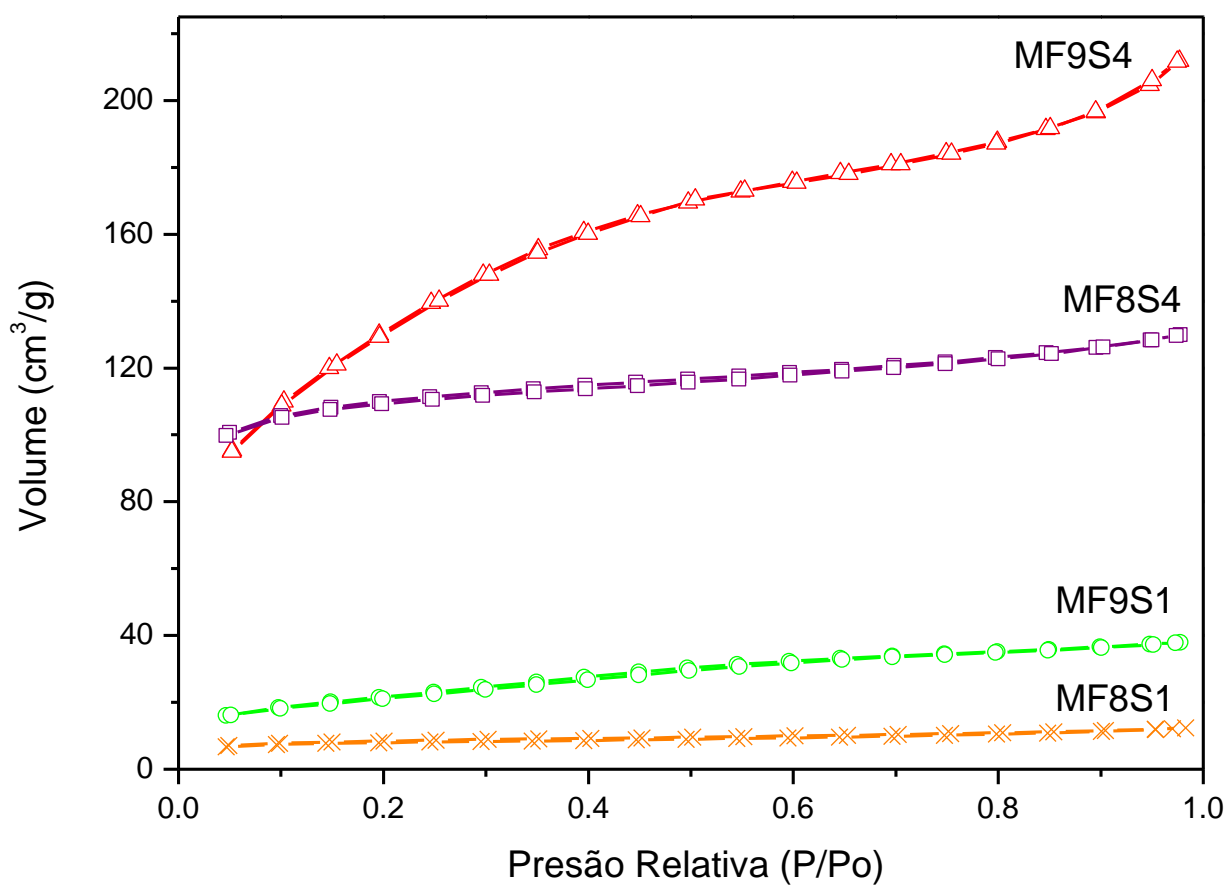


Figura 16. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio das amostras lixiviadas com H_2SO_4 .

Nota-se que as amostras apresentam um aumento do volume adsorvido a baixa pressão relativa seguido de um “plateau” comportamento característico de superfícies microporosas (Tipo II segundo classificação IUPAC) [LEOFANTI *et al*, 1998]. As isotermas individuais são apresentadas no Apêndice A. Em geral, este leve aumento do volume adsorvido quando se aumenta a pressão relativa é devido a uma adsorção monomolecular. As amostras lixiviadas com HNO_3 apresentaram o mesmo comportamento.

Analisando os resultados obtidos deste análise (tabela 5), observa-se que a concentração do ácido que lixívia o metacaulim tem uma influencia direta nas propriedades finais das amostras, onde a lixiviação com o ácido de maior concentração proporcionou resultados excelentes.

Para a amostra MF8S1 destaca-se apenas um pequeno aumento na área superficial específica em comparação com o caulim original, enquanto que

para a amostra MF9S4, nota-se um aumento realmente considerável na área superficial específica (A.S) de 23 para 406 m²/g, além de aumentos no volume do poro (V.P).

Tabela 5: Valores de área superficial específica, volume e tamanho de poros do caulim original e após os tratamentos ácidos.

Amostra	Área Superficial¹	Volume de Poro²	Tamanho de Poro³
Caulim <i>flint</i>	24	1,5e-02	17
MF9S4	406	8,8e-02	17
MF9S1	129	2,5e-02	17
MF8S4	341	3,2e-02	17
MF8S1	27	6,9e-03	15
MF9N4	247	1,1e-02	11
MF9N1	74	1,1e-02	11
MF8N4	120	0,4e-02	11
MF8N1	30	0,1e-02	10

¹ Multipoint BET. Em m²/g

² Método BJH. Em cm³/g

³ Método BJH. Em A°

Estas modificações físicas são resultado do processo de retirada mais efetiva de um grande número de cátions Al³⁺, e de forma limitada, cátions Fe³⁺ da estrutura (folhas octaédricas), atribuindo-lhe alta possibilidade para melhores qualidades catalíticas. A uniformidade dos poros é avaliada de acordo com o comportamento da isoterma de adsorção/dessorção de N₂.

Da distribuição de poros obtida mediante o modelo BJH (figura 17), podemos deduzir como principal causa da distribuição *não normal* ao espaçamento existente nos aglomerados, observados antes e depois do tratamento, correspondendo aos altos valores de volume observados na figura.

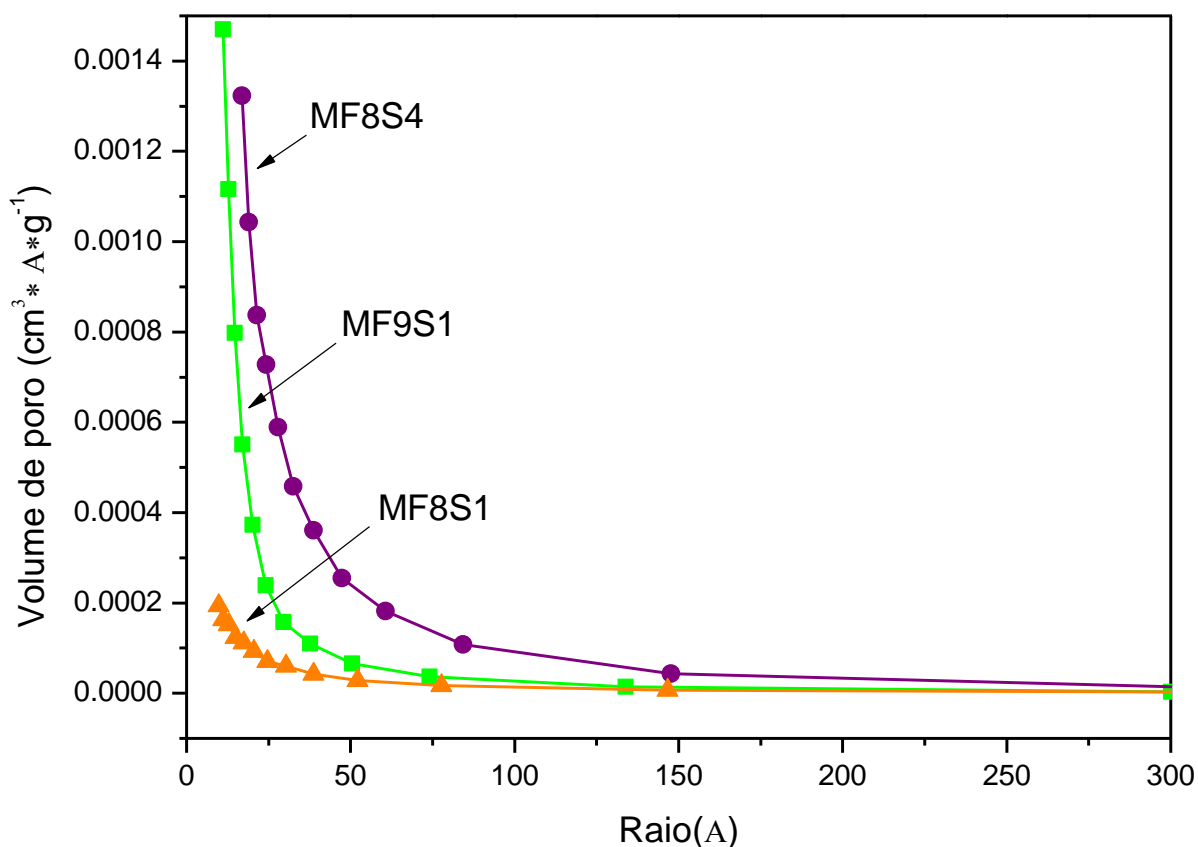


Figura 17. Distribuição de Poros de metacaulins ativados.

Os menores valores iniciais são atribuídos as porosidades próprias do material. Assim, avaliando este fenômeno, pode-se concluir que o material é microporoso, pois a maior abundância se encontra na faixa < 2nm (região de microporos, classificação IUPAC).

4.1.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

As curvas TG de todas as amostras analisadas mostraram uma significativa perda de massa. Na figura 18 são apresentadas quatro amostras com diferenças no tipo de ácido de lixiviação.

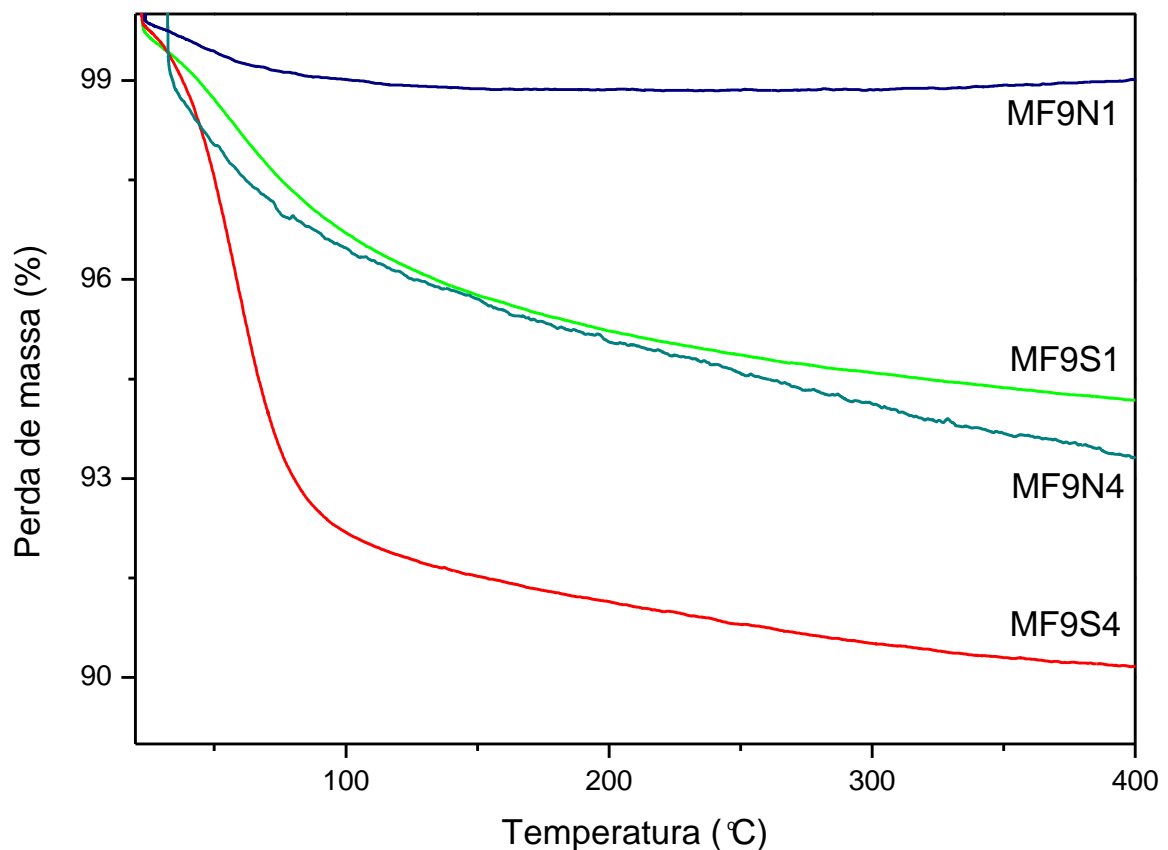


Figura 18. Curva Termogravimétrica. Análise do efeito da lixiviação.

Desta figura pode-se concluir que existe uma relação direta entre a perda de massa e o tipo de ácido de lixiviação.

O ácido na menor concentração causa uma menor perda de massa. Quanto maior a quantidade de sítios ácidos maior é o número possível de *ligações de H* na amostra, assim aumenta a quantidade de água ligada.

A maior perda foi para a amostra MF9S4, atribuindo-lhe, possivelmente, a maior quantidade de sítios ácidos.

Na figura 19, pode-se observar a perda de massa das amostras diferenciadas pela temperatura de calcinação.

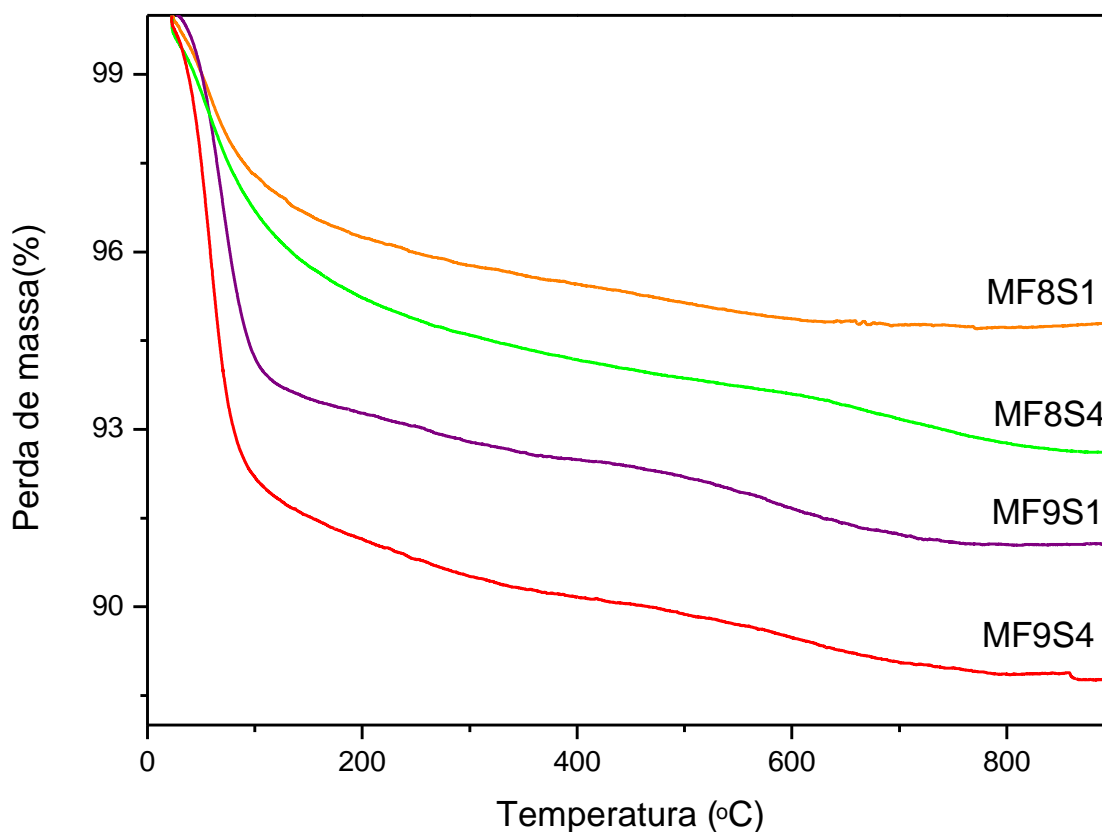


Figura 19. Curva Termogravimétrica. Análise do efeito da calcinação.

Observa-se que aquelas amostras calcinadas a maior temperatura apresentam uma maior perda de massa, possivelmente atribuída a uma metacaulinita mais consistente (menos unidades octaédricas) mais reativa e suscetível ao ataque pelo ácido.

A maior perda de massa entre todas as amostras foi para a amostra MF9S4 seguida da MF8S4 e MF9N4, em concordância com as porcentagens de perda ao fogo. Os valores das porcentagens de perda de massa obtidas desta análise para todas as amostras são apresentadas na tabela 6.

Deve-se considerar, como já foi exposto, que uma maior razão de sílica amorfa (Si/Al) gera uma maior força ácida. Em outras palavras, a força ácida de um determinado sítio aumenta quando o número de átomos de Al nas posições próximas a este sítio diminui [MACEDO, 2007].

Tabela 6: Dados TG/DTG dos catalisadores.

AMOSTRA	Perda de Massa (%)		
	25-150°C	150-900°C	Total
MF8N1	1,5	2,4	3,9
MF8S1	3,8	5,7	9,5
MF8N4	5,4	6,2	11,6
MF8S4	8,2	2,8	11,0
MF9N1	1,8	0,8	2,6
MF9S1	3,8	4,8	8,5
MF9N4	4,8	6,5	11,3
MF9S4	4,8	6,9	11,7

Varias regiões distintas podem ser observadas na seguinte curva DTA.

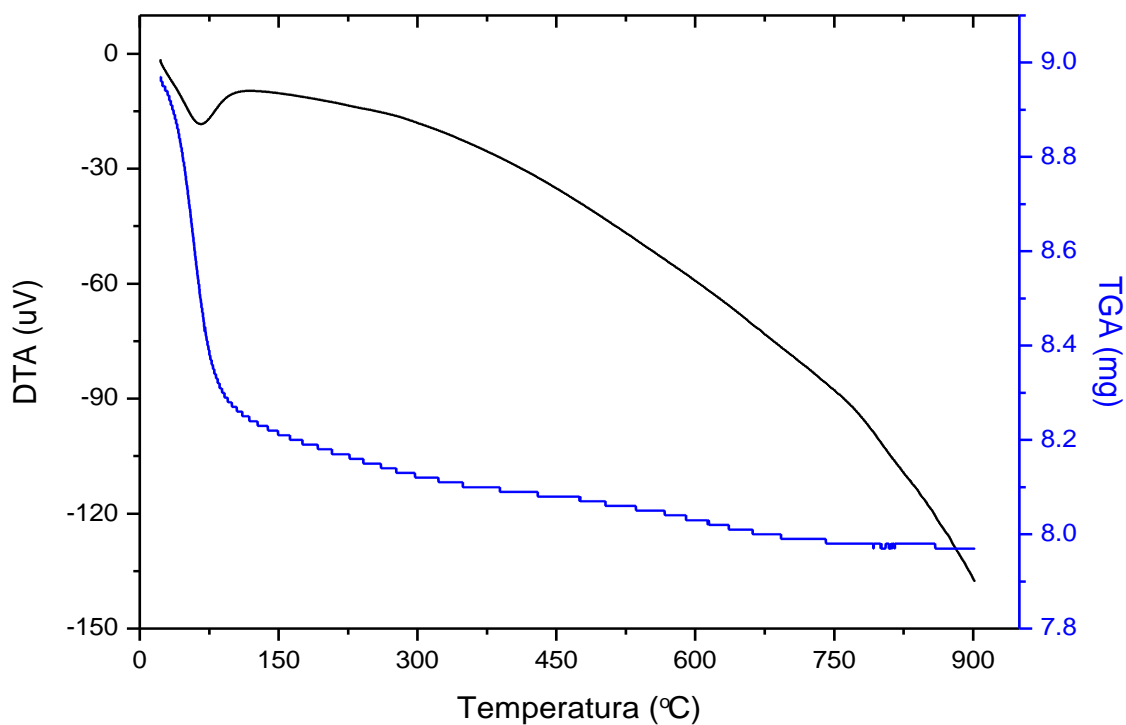


Figura 20. Curva DTA da MF9S4.

Desta curva DTA ressalta-se uma primeira perda, entre 70-150 °C, atribuída à remoção da água superficial. Uma segunda perda gradual é atribuída à perda de massa relacionada à desidroxilação, a partir dos grupos $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ formados durante o tratamento ou à moléculas de água fixadas em sítios específicos dos sólidos, provavelmente coordenadas novamente aos cátions Al restantes segundo Belver *et al* [2002].

Para a determinação da acidez, todas as amostras sintetizadas, foram submetidas a adsorção de piridina. Na figura 21 são apresentadas as curvas TG que ilustram esta adsorção para MF9S4.

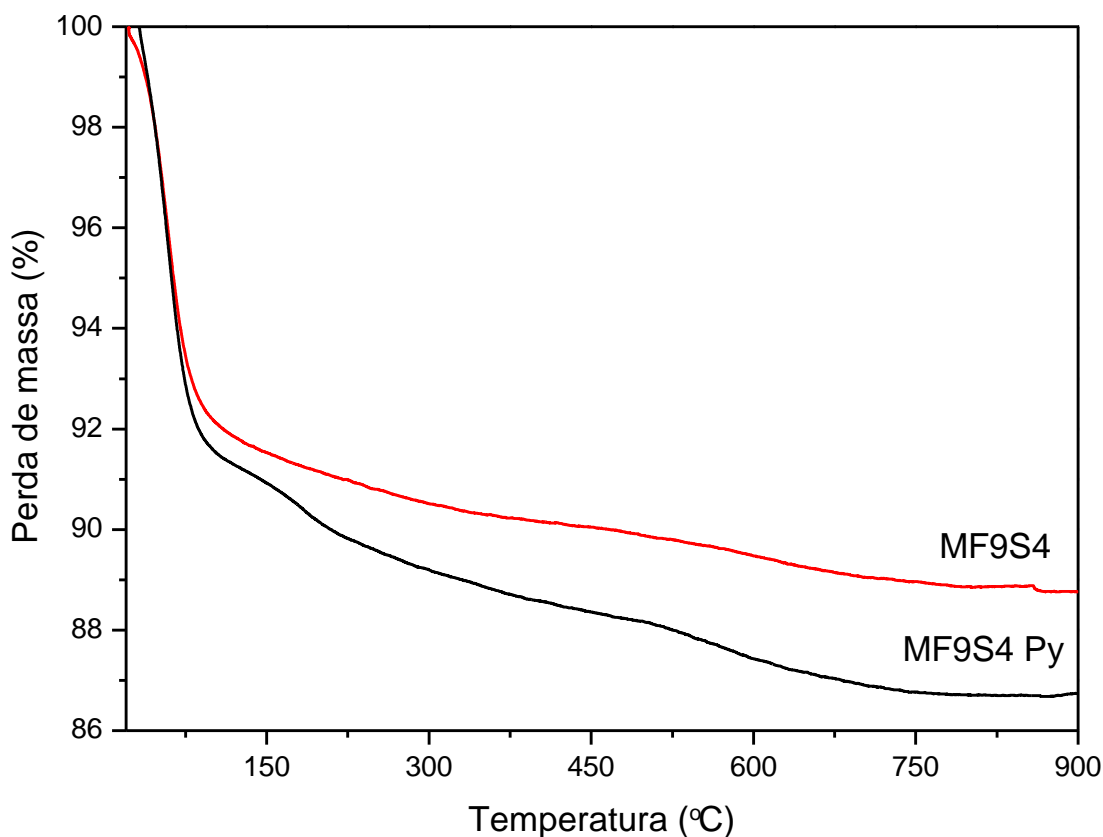


Figura 21. Curvas TG da MF9S4 com/sem Py.

Nesta observa-se que após a adsorção de piridina a massa perdida tende ser maior (mesmo comportamento apresentado para todas as amostras) esta diferença de perda de massa foi atribuída à massa de piridina dessorvida.

Este fenômeno é confirmado na calorimetria exploratória diferencial (DSC) da mesma (MF9S4 Py), figura 22.

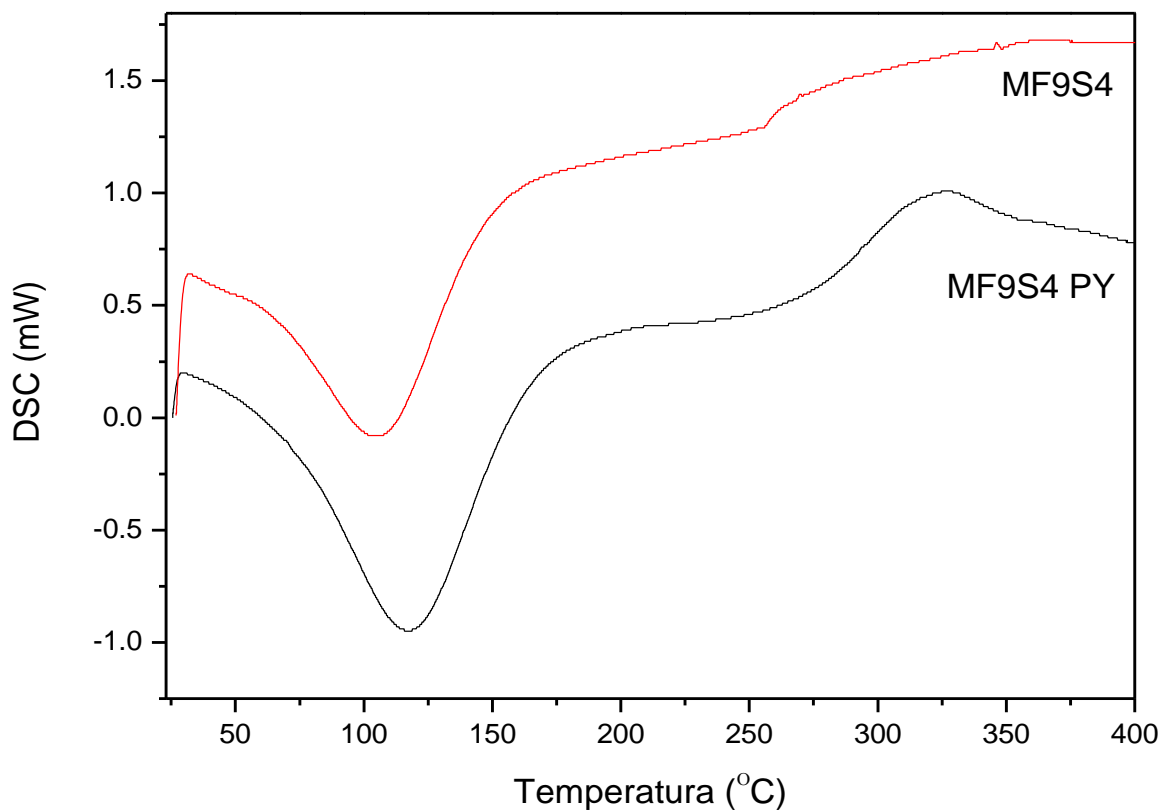


Figura 22. DSC até 400 °C da amostra MF9S4 com/sem Py.

Observamos a dessorção de piridina (pico exotérmico aprox. 325 °C) e a troca de entalpia no processo de perda de água adsorvida (pico endotérmico aprox. 120 °C).

Estas análises de adsorção possibilitaram o cálculo do número de sítios ácidos das amostras. Os valores dos números de sítios ácidos segundo sua área superficial são mostrados na tabela 7.

Tabela 7: Número de sítios ácidos dos catalisadores segundo a área superficial.

Catalisador	Área específica superficial (m²/g)	Número de sítios ácidos (μmol Py/g)
MF8N1	30	14
MF8N4	120	69
MF8S1	27	36
MF8S4	341	147
MF9N1	74	37
MF9N4	247	98
MF9S1	129	72
MF9S4	406	238

A maior quantidade de sítios ácidos foi obtida na amostra MF9S4 com 238 μmol Py/g, seguida da MF8S4 com 147 μmol Py/g. Deve-se destacar que estas duas amostras foram lixiviadas na sua síntese com o mesmo tipo de ácido.

A avaliação da acidez superficial (tipo de sítios ácidos) foi comprovada e determinada mediante espectroscopia no infravermelho.

4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Nos espectros no IV das amostras sem e com piridina adsorvida (figura 23) pode-se observar a presença de bandas referentes às ligações de piridina.

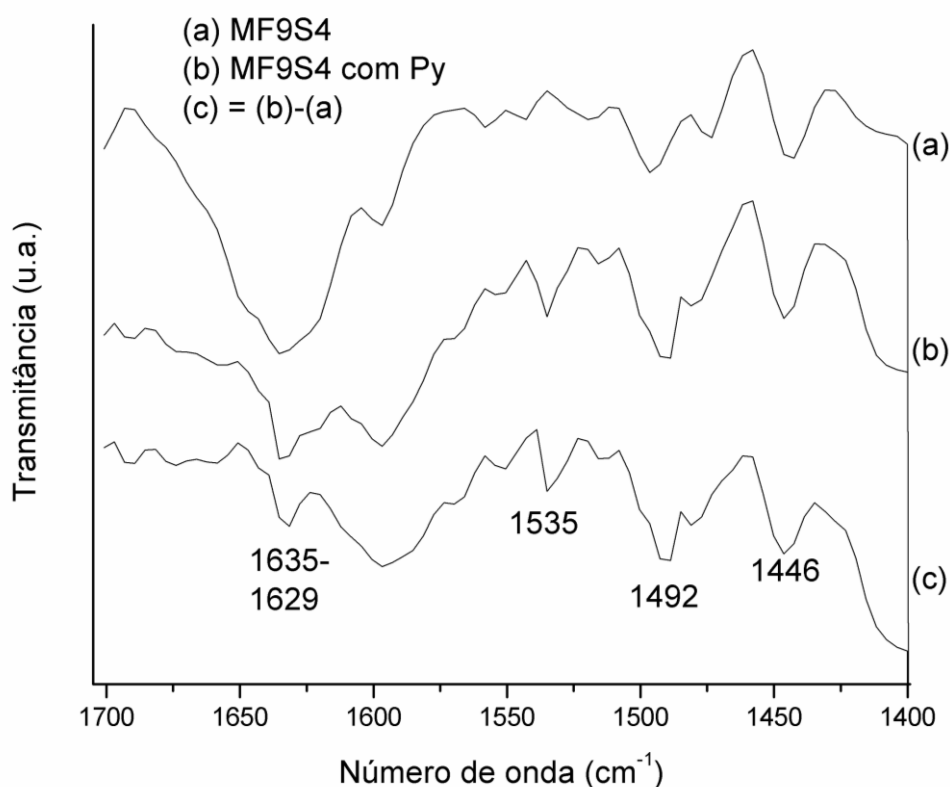


Figura 23. Comparação dos Espectros IV para amostra MF9S4.

Observa-se ligações de piridina com centros ácidos de Lewis com bandas no intervalo entre 1446-1633 cm⁻¹ (sítios aceptores de elétrons), e a força dos sítios ácidos de Brønsted (sítios doadores de prótons) ligados à piridina entre 1540-1635 cm⁻¹, além da banda aprox. 1492 cm⁻¹ que pode ser atribuída a moléculas associadas a ambos, presentes também em outros metacaulins ativados [PERISSINOTTO *et al*, 1997].

Segundo Ryczkowski [2001], como primeiro passo se têm a formação da ligação entre os sítios ácidos de Brønsted da metacaulinita e os elétrons π da molécula heterocíclica da piridina. O mesmo expõe que a atividade dos sítios ácidos de Lewis na superfície decresce conforme os sítios são posicionados por água.

4.2 Testes catalíticos em reações Friedel Crafts

Um breve resumo das vantagens e limitações de argilas tem sido exposto na literatura publicada. Estas publicações indicam que embora a atividade de argilas tratadas com ácido é menor, em muitos casos, uma melhor seletividade pode ser esperada com as argilas tratadas com ácido como catalisadores em comparação com outro tipo de catalisador. A razão para a baixa atividade de argilas tratadas com ácido tem sido atribuída à baixa capacidade de peso (meq H⁺/g) das argilas ácido-tratadas [CHITNIS & SHARMA, 1997].

Embora, como a capacidade de peso ou a acidez de cada material é diretamente influenciada pelas condições de preparação, aquelas amostras com as melhores características serão utilizadas como catalisadores nas subseqüentes reações.

4.2.1 Testes de atividade catalítica

4.2.1.1 Alquilação de Tolueno com *t*-Butanol

Segundo Kostrab [2006] o máximo de conversão de tolueno na reação de alquilação (66%) pode ser obtido com uma razão molar de TB/TO 2:1 após 8h de reação, utilizando mordenita como catalisador. Baseado neste e outros tipos de estudos foi feita uma seqüência de reações, modificando distintos parâmetros, com o objetivo de avaliar o metacaulim *flint* ativado, especificamente MF9S4 por apresentar as melhores características como catalisador. Os resultados foram analisados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas como detector. Em todos os casos, os principais produtos foram identificados como p-terc e m-terc. A formação de o-terc-

butiltolueno é dificultada pela posição do orto-metil e o volumoso grupo terc-butil [ZHIWEI *et al*, 2009].

A primeira reação de teste com MF9S4 como catalisador foi a alquilação de tolueno com t-butanol, o cromatograma desta reação é mostrado na figura subsequente.

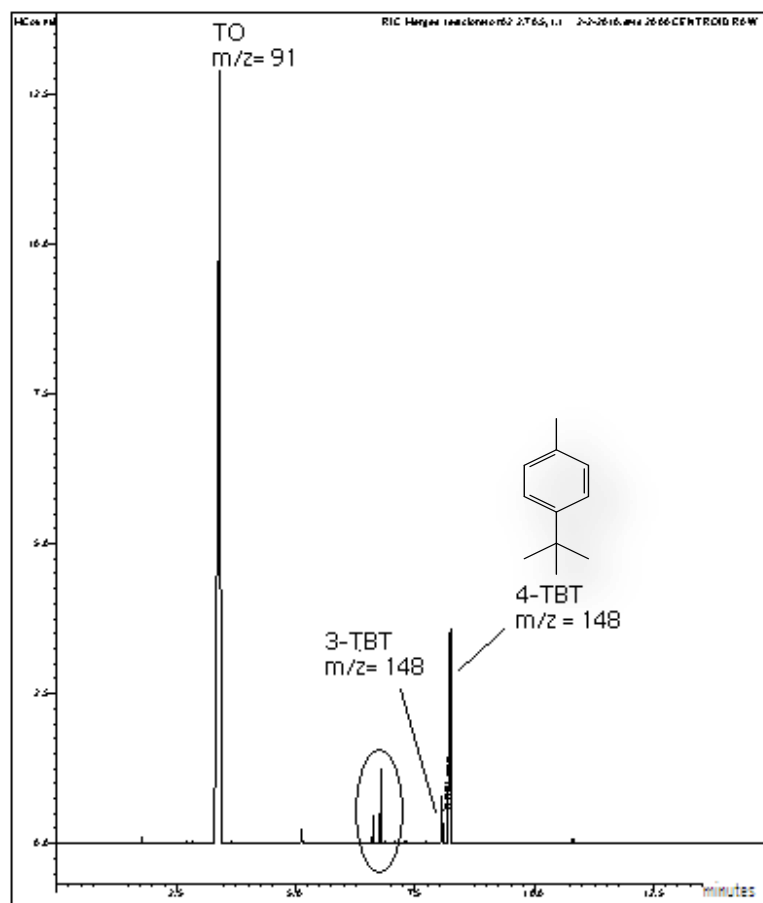


Figura 24. Cromatograma da alquilação de tolueno.

O cromatograma mostra que se obtiveram principalmente dois isômeros do TBT com íon molecular (M^+) igual a 148. Pode-se observar também a presença de subprodutos com abundancia significativa (sinalizados circularmente), correspondentes a produtos de cadeia alifática segundo sua fragmentação [DOBLE, 2003; TENG & WILLIAMS, 1994].

Nas tabelas 8 e 9 se mostram as relações massa/carga (m/z) das diferentes fragmentações iônicas típicas de compostos alifáticos e aromáticos

respectivamente, segundo Doble [2003], Kostecka & Rabah [1995] e Teng & Williams [1994].

Tabela 8: Fragmentações iônicas e valores de m/z para composto alifático ($M^+=168$).

Relação m/z	Fragmentação	Fragmentação iônica
168	+/- e	C12H24
113	- (C4H7)	C8H17
97*	- (C5H11)	C7H13
82	- (CH3)	C6H10

* Fragmentação iônica mais abundante.

Tabela 9: Fragmentações iônicas e valores de m/z para composto aromático ($M^+=148$).

Relação m/z	Fragmentação	Fragmentação iônica
148	+/- e	C11H16
133*	- (CH3)	C10H13
105	- (CH2=CH2)	C8H9
57	- (C7H7)	C4H9

* Fragmentação iônica mais abundante.

Pode-se observar como as fragmentações variam segundo o tipo de molécula, o qual facilita sua identificação.

Diversas condições de reação (tabela 10) foram testadas com o objetivo de avaliar a influencia dos fatores na atividade catalítica.

Tabela 10: Condições experimentais na alquilação de tolueno com t-butanol.

Teste #	Catalisador g	Razão Molar TB/TO	Temperatura °C	Tempo h
1	0,3	2:1	175	2
2	0,7	2:1	175	2
3	0,7	1:1	85	2

Todos os testes apresentam mesma eluição cromatográfica. Porém, o teste 2 apresentou a maior intensidade cromatográfica nos picos (cromatogramas no Apêndice B, figura B.3).

Desta experiência observa-se que um aumento na quantidade de catalisador não tem um efeito significativo na conversão, observação trazida da comparação dos testes 1 e 2.

Na reação de alquilação de tolueno (TO) com t-butanol (TB), na primeira etapa acontece uma desidratação do TB produzindo isobuteno (IB) e água como subproduto [ZHIWEI *et al*, 2009; SEBASTIAN *et al*, 2004]. Devido a estas circunstâncias pode-se compreender que um aumento significativo da temperatura (comparando teste 2 e 3) *desfavorece* a *fixação* desta água na superfície do catalisador, aumentando sua atividade, além de melhorar a *interação* entre as moléculas de reagente com os sítios ácidos e a *difusividade* das moléculas do produto também é favorecida. Essas diferenças de interação e difusividade também podem ser beneficiadas com alterações no tempo de contato de processos em fase líquida e vapor [PAI *et al*, 2007].

De maneira geral, as metacaulinitas têm como limitações encontradas seu uso restrito só aos sistemas de reação não-aquoso. Isto também exposto por Sabu *et al* [1999], divulgando que o tratamento ácido do metacaulim resulta na re-locação de cátions de Al^{3+} da estrutura para os poros criados, com esses cátions passando a atuar como sítios ácidos de Brønsted em presença de moléculas de água e como sítios ácidos de Lewis em condições anidras.

4.2.1.2 Alquilação de Tolueno com Cloreto de t-Butila

Os resultados obtidos anteriormente indicaram o uso restrito da MF9S4 só a sistemas de reação não-aquosos, isto impulsionou a modificação do sistema eliminando a água formada como subproduto. Para isto, o TB foi

transformado para cloreto de terc-butila (CTB) por simples desidratação e posteriormente utilizado como agente de alquilação.

As condições experimentais dos testes são mostradas na seguinte tabela.

Tabela 11: Condições experimentais na alquilação de tolueno com cloreto de t-butila.

Teste #	Solvente Tipo/ml	Catalisador g	Razão Molar CTB/TO	Temperatura °C	Tempo h
1	Heptano/25	0,7	2:1	70	5
2	----	0,7	1:1	90	5
3	----	0,7	1:1	90	3
4	----	1,0	1:1	90	3
5	Heptano/50	1,0	4:1	70	12

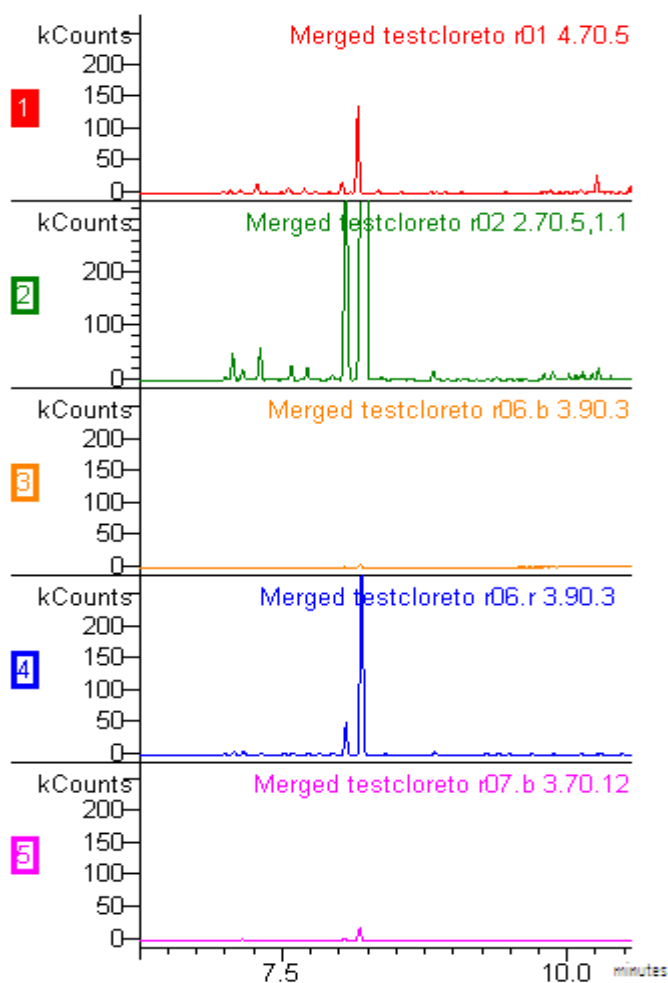


Figura 25. Cromatogramas da alquilação de tolueno com cloreto de t-butila, Região de interesse.

Os resultados obtidos mostrados na figura 25 colocam em evidencia que, de maneira geral obteve-se um aumento significativo na produção do 4-TBT, esta observação nos leva a concluir que a água gerada *in situ* efetivamente diminui a densidade dos sítios ácidos de Lewis e até pode provocar que os sítios ácidos de Brønsted sejam suprimidos devido à formação de espécies OH altamente hidratadas com possível presença de ligações de H.

Comparando esta mesma figura com a tabela 11, se ilustra que nos testes 1 e 5 a implementação de solvente afeta a interação entre os reagentes e o catalisador, apesar de utilizar uma maior razão molar e um tempo de reação considerável. Uma das principais causas é uma provável oligomerização do IB (da deshalogenação de CTB), reação em concorrência com a reação de alquilação principal, favorecido ao utilizar uma razão molar alta. Também observa-se que o tempo de reação no teste 2 em comparação com o teste 3 mostrou um efeito significativo. O efeito da quantidade de catalisador, entre os testes 3 e 4, também foi significativo nas condições de reação testadas.

Além das observações feitas, deve-se considerar: primeiro, que um tempo alto de reação pode causar um re-ordenamento do 4-TBT para seu isômero 3-TBT à procura do estado termodinâmico de menor energia do sistema (maior estabilidade). Segundo, a terc-butilação de tolueno é uma reação contínua e reversível [ZHIWEI *et al*, 2009]. Com tudo, a maior intensidade foi obtida no teste 2.

4.2.1.3 Acilação de Tolueno com Anidrido Acético

Com o objetivo de favorecer a interação dos reagentes com o catalisador MF9S4, se procedeu a trabalhar em sistemas sem solvente.

Como produto principal da reação de acilação de TO (figura 26) com importância industrial se tem *4-metilacetofenona* (4-MAF) com $m/z=134$.

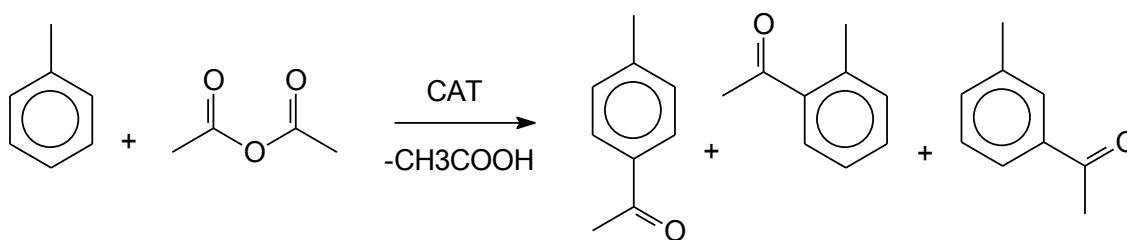


Figura 26. Equação química da acilação de Tolueno com Anidrido Acético

Este é o produto mais favorecido possuindo o menor impedimento estérico. No entanto, experimentalmente obteve-se a formação de subprodutos de abundância significativa com $m/z=150$, como é mostrado na figura 27.

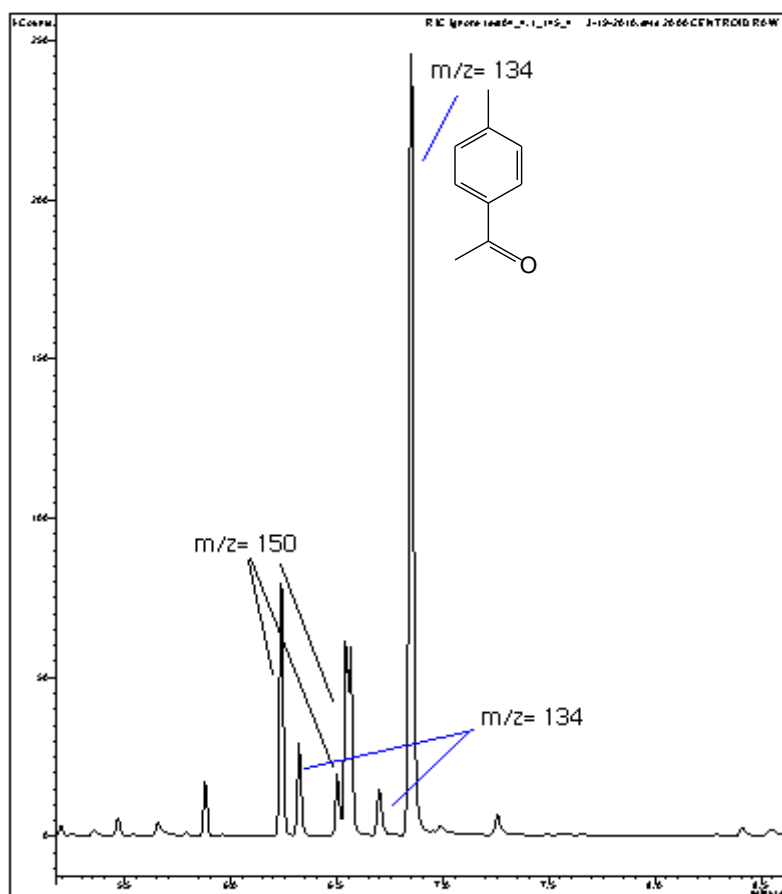


Figura 27. Faixa do cromatograma da acilação de TO com AA.

Ao analisar o espectro de massa do subproduto majoritário com tempo de eluição de 6,55 min (figura 28) e suas fragmentações (tabela 12), confirma-se

sua identidade de éster benzílico ($M^+=150$) [DOBLE, 2003; TENG & WILLIAMS, 1994].

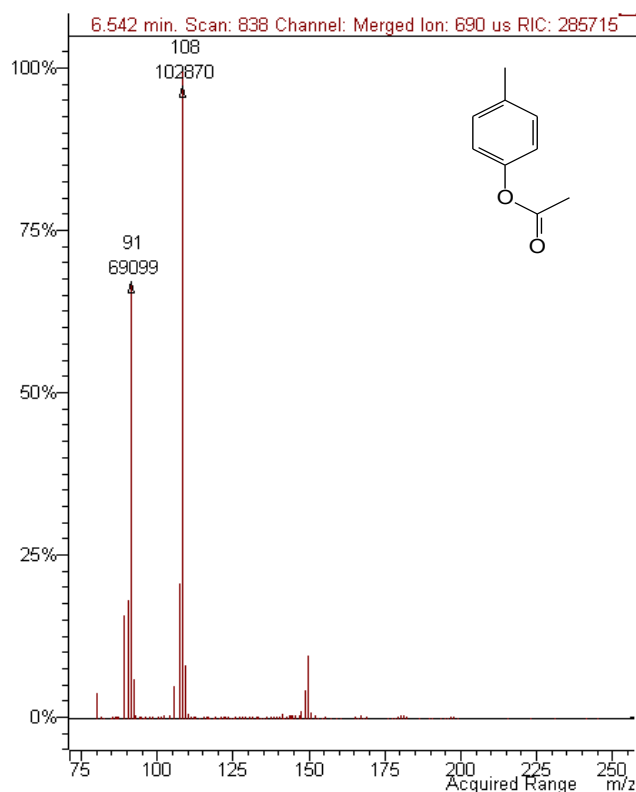


Figura 28. Espectro de massa do composto majoritário (tempo de eluição = 6,55 min).

Tabela 12: Fragmentações iônicas e valores de m/z para subproduto com $M^+ = 150$.

Relação m/z	Fragmentação	Fragmentação iônica
150	+/- e	C ₉ H ₁₀ O ₂
108	-(CH ₂ =C=O)	C ₇ H ₈ O
91	-(C ₂ H ₃ O ₂)	C ₇ H ₇

Esta fragmentação também foi obtida para o pico com tempo de eluição de 6,23 min, correspondendo a um possível isômero estrutural.

Este composto não desejado é obtido segundo a equação química apresentada na seguinte figura.

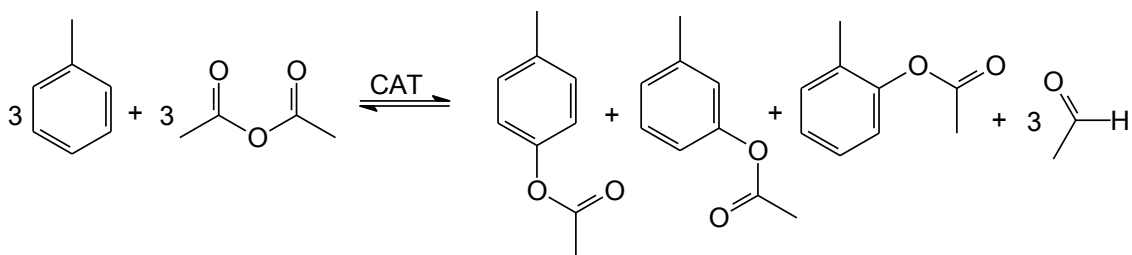


Figura 29. Equação química de Tolueno com Anidrido Acético para formação do éster benzílico.

Nesta figura observa-se um menor impedimento estérico para o primeiro dos três isômeros produzidos, além de sua substituição ser favorecida por efeitos de ressonância, esperando corresponder ao pico de maior intensidade. Na tabela 13 são apresentados os distintos testes catalíticos onde se manteve constante a quantidade de metacaulim (MF9S4), mas variando razão molar (AA/TO), temperatura e tempo de reação.

Tabela 13: Condições experimentais na acilação de tolueno com anidrido acético.

Teste #	Catalisador g	Razão Molar AA/TO	Temperatura °C	Tempo H
1	0,3	2:1	125	2
2	0,3	2:1	130	5
3	0,3	2:1	145	4
4	0,3	4:1	145	4

O aumento no tempo de reação não apresenta um efeito muito significativo no rendimento da reação do teste 1 para o teste 2.

No teste 3, um incremento mais significativo na temperatura de reação trouxe um aumento na atividade catalítica.

Ao aumentar a razão molar mantendo os outros fatores constantes, teste 4, obteve-se uma diminuição do éster benzílico favorecendo a formação do MAF (metilacetofenona). Este último, nosso produto de interesse, possui $M^+ = 134$ e assumindo que só perdeu um elétron corresponde a sua massa molecular como é apresentado na tabela 14 [DOBLE, 2003; TENG & WILLIAMS, 1994].

Tabela 14: Fragmentações iônicas e valores de m/z para o produto com M⁺= 134.

Relação m/z	Fragmentação	Fragmentação iônica
134	+/- e	C ₉ H ₁₀ O
119	-(CH ₃)	C ₇ H ₇ O
91	-(C ₂ H ₃ O)	C ₇ H ₇

Mas foram encontrados três picos com o mesmo valor de íon molecular e com as mesmas fragmentações apresentadas nesta figura, no entanto em diferentes tempos de eluição como pode ser observado na figura 30. Tratando-se dos três isômeros *orto*, *meta* e *para* do MAF (esquerda à direita) [TENG & WILLIAMS, 1994]. Ao possuir diferenças de afinidade à fase estacionária da coluna cromatográfica, seus tempos de eluição são diferentes, isto devido a suas distintas polaridades.

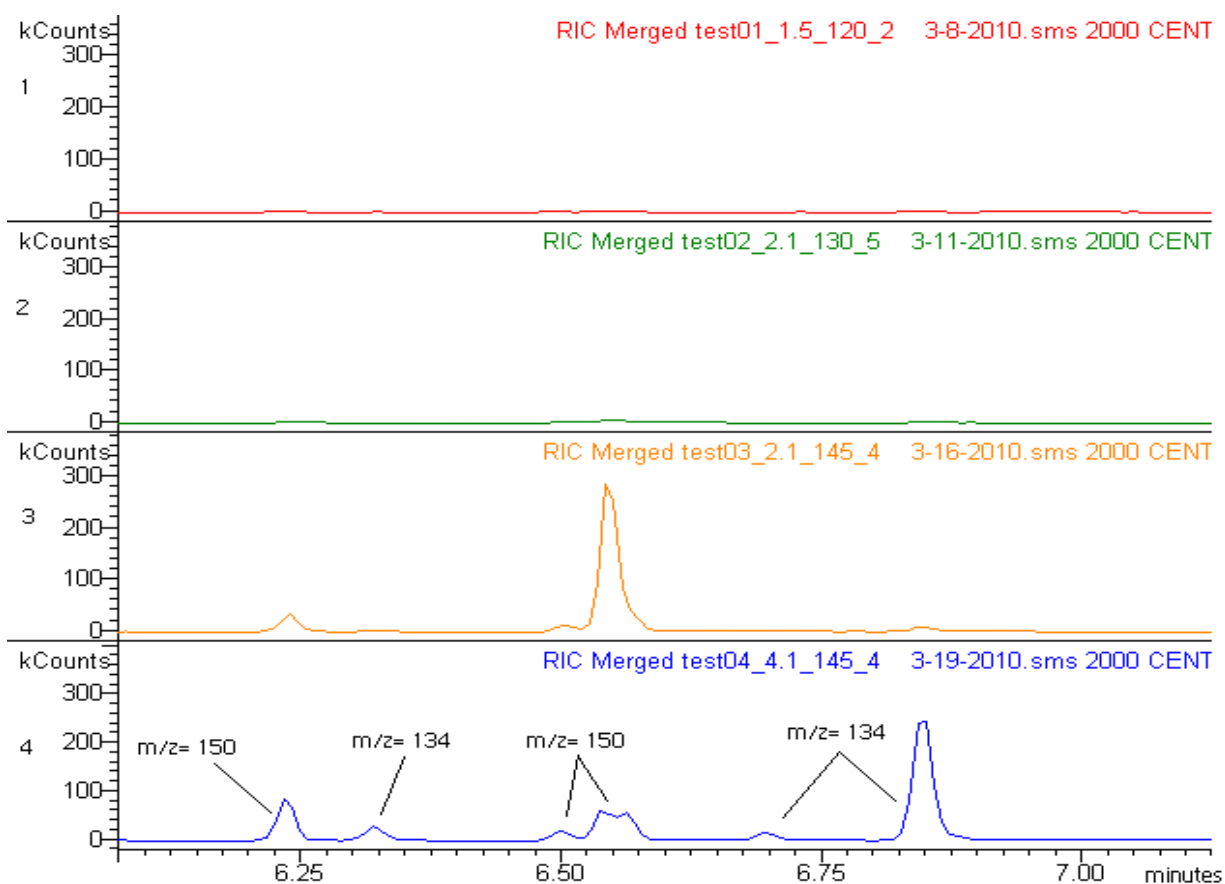


Figura 30. Cromatogramas da acilação de tolueno.

Nesta mesma figura é possível observar a diferença na intensidade do isômero 4-MAF em comparação aos outros isômeros. Para corroborar esta afirmação foi realizado um RMN-H¹ utilizando Clorofórmio Deuterado como padrão interno (figura 31).

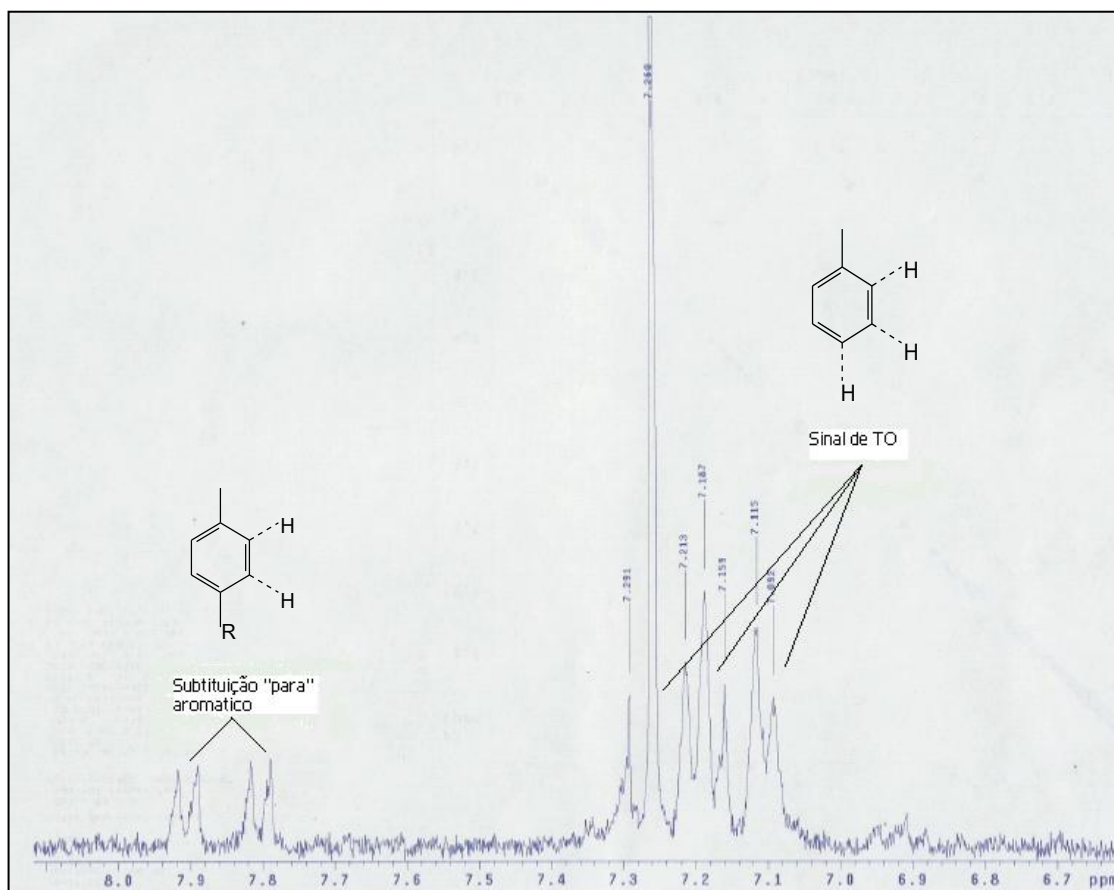


Figura 31. Região aromática do espectro RMN-H¹ do teste 4.

O RMN-H¹ mostra na faixa dos aromáticos a presença de duas substâncias, um sinal típico de substituição *para* com dupletos da mesma intensidade entre 7,7 e 8,0 ppm, e outro sinal entre 7,0 e 7,4 ppm, correspondente ao tolueno, com triplo para H da posição 4 e duplete para os outros H. Destacando-se uma seletividade de 100% para o isômero *para*.

Esta observação formula uma questão: do ponto de vista quantitativo, os distintos metacaulins ativados apresentam o mesmo comportamento nesta reação? Deve-se lembrar que, a acidez de cada material, sua reatividade e seletividade são diretamente influenciadas pelas condições de preparação.

4.2.2 Estudo quantitativo na acilação de tolueno

4.2.2.1 Quantificação de Tolueno na reação de acilação

O estudo da linearidade de resposta do sistema foi determinado por CG/FID, utilizando cinco soluções de concentração de tolueno (TO) conhecidas entre 0,56 e 2,99M e hexadecano como padrão interno. Estas concentrações foram correlacionadas com a relação de áreas (área do pico de TO/ área do pico de Hexadecano). Obteve-se uma relação linear, com equação igual $y = 11,235 x - 1,216$ e $r^2 = 0,9991$ a um nível de confiança de 95%. Em todos os casos, obteve-se a quantidade de tolueno não acilado e consideramos o rendimento total de metilacetofenonas como a soma do rendimento dos três isômeros.

4.2.2.2 Comportamento da reação. Efeito do catalisador na conversão de tolueno.

Os metacaulins MF9S4, MF8S4 e MF9N4 apresentam as melhores propriedades para serem implementados como catalisadores como foi relatado nas seções anteriores.

Considerando isto foi estudado o comportamento da reação de acilação de tolueno com anidrido acético com a utilização destes três catalisadores, para isso observou-se a conversão de tolueno ao longo do tempo, a uma temperatura de 90°C e massa de catalisador de 0,7g (figuras 32, 33 e 34).

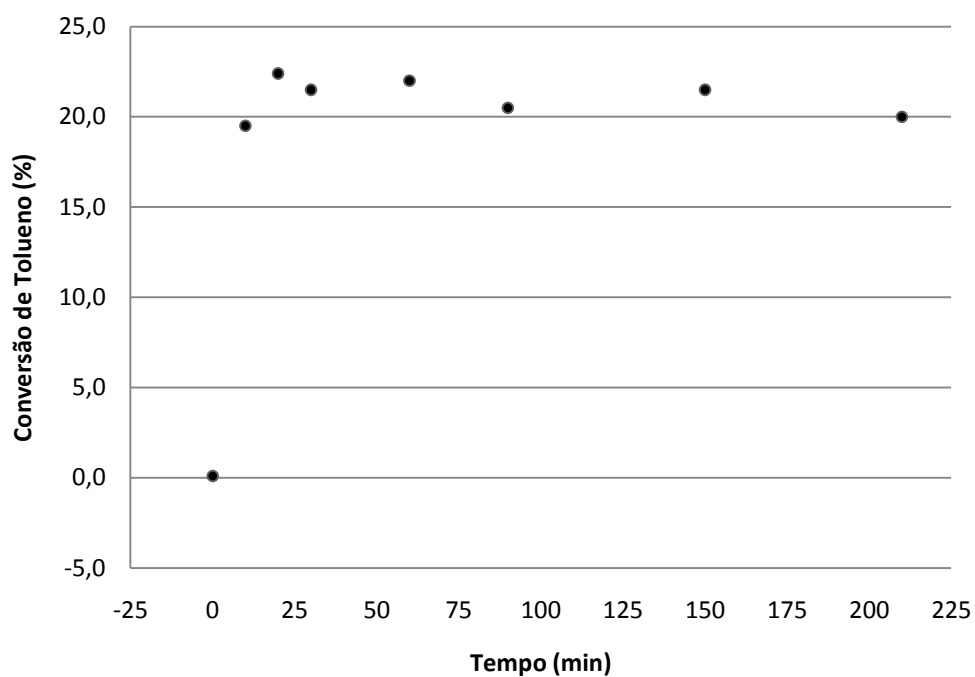


Figura 32. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF9N4.

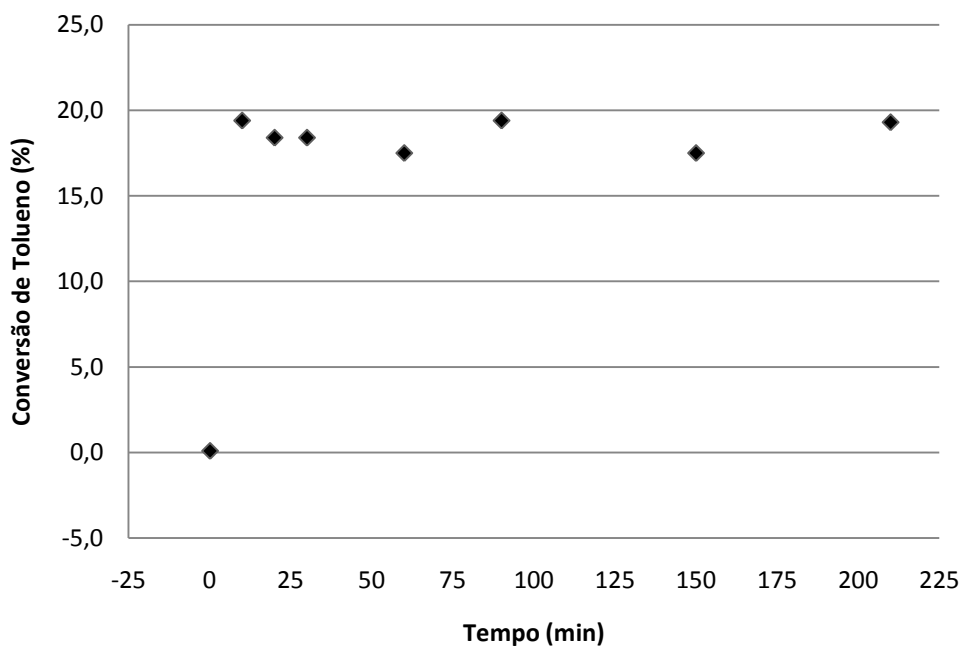


Figura 33. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF8S4.

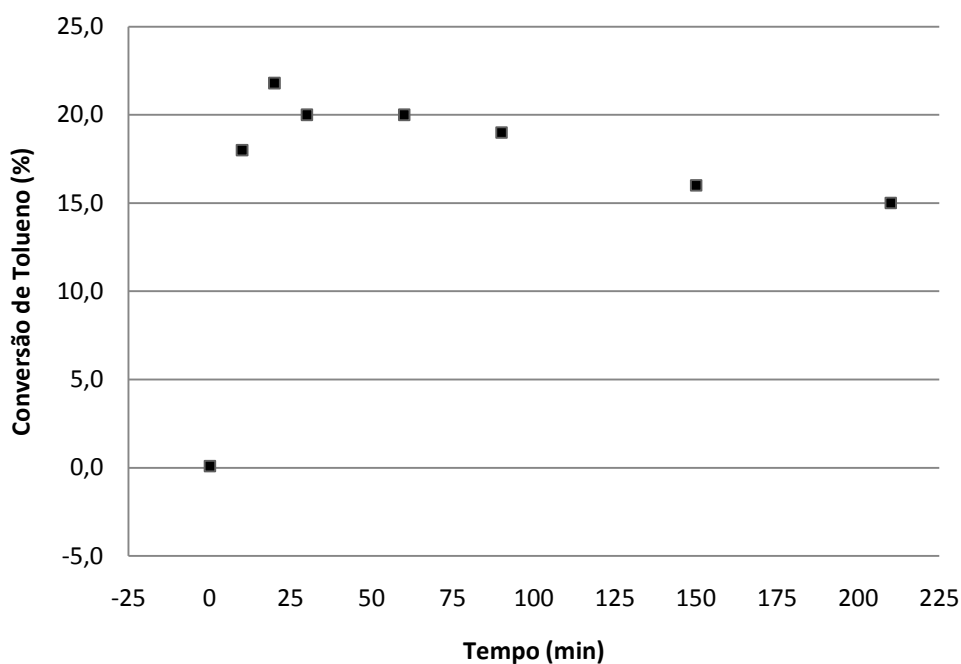


Figura 34. Conversão de tolueno vrs tempo. Acilação de Tolueno utilizando MF9S4.

Nas três experiências obteve-se a máxima conversão de tolueno nos primeiros 10-15 min de reação.

A maior estabilidade do ponto de equivalência é obtida com a implementação da MF9N4 (figura 32) e estabelece-se um tempo de 2h como apropriado para se obter a maior estabilidade ao máximo possível de conversão.

Na figura 33 pode-se observar o comportamento da MF8S4, apresentando um máximo de conversão inferior aos 20% e permanecendo estável durante o tempo de reação testado.

Na utilização de MF9S4 observou-se que a reação inversa é mais favorecida com o tempo, observando-se uma diminuição nos valores de conversão no final da figura 34.

A influência da massa de catalisador na conversão de tolueno para os três catalisadores é apresentada na tabela 15.

Tabela 15: Efeito do catalisador na conversão de tolueno (tempo= 2h e temperatura= 90°C).

Catalisador	MF8S4	MF9N4	MF9S4
(g)	Conversão de Tolueno (%)		
0,3	20	11	21
0,7	19	21	20
1,0	21	25	21

Pode-se observar que para os catalisadores MF8S4 e MF9S4 a variação na quantidade de catalisador não tem um efeito significativo na porcentagem de conversão, assim podemos considerá-los mais eficientes ao se obter os mesmos resultados utilizando-se menores quantidades destes.

Para MF9N4 a quantidade de catalisador mostra uma influência na conversão de tolueno para esta reação, apresentando a maior conversão de tolueno das experiências realizadas (25%). Porém, este catalisador entre os três testados, apresentou o menor número de sítios ácidos, entre outras características. Isto sugere que o número de sítios ácidos a mais dos outros dois catalisadores pode estar relacionado a sítios ácidos de Brønsted, ineficientes neste tipo de reação.

De maneira geral, os três catalisadores apresentaram uma boa atividade neste tipo de reações, o que pode tornar estes materiais interessantes do ponto de vista catalítico apesar de ser, até então, rejeito de um processo industrial.

A reutilização do sólido não foi avaliada, pois se espera uma perda de atividade a cada ciclo. Provavelmente, ocorreria perda de sítios ativos durante a reação e a subsequente ativação a 400°C. Um tratamento prolongado a elevadas temperaturas para a remoção dos resíduos adsorvidos pode eliminar sítios ácidos de Brønsted da superfície do sólido e provocar mudanças estruturais que podem indisponibilizar sítios ácidos de Lewis, resultando em uma perda gradativa da atividade.

P^{ARTE 4}

CONCLUSÕES

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que houve um aumento da área microporosa e do volume de microporos dos metacaulins ativados, influenciados diretamente pelas condições de preparação dos mesmos. Portanto, considera-se que os materiais preparados são interessantes do ponto de vista catalítico. O que confirma os resultados de trabalhos anteriores similares com outros tipos de caulins ou argilominerais.

Para o caulim *flint* os tratamentos térmicos e ácidos resultaram em compostos cujas propriedades físico-químicas e de acidez superficial se mostraram diretamente influenciadas pela concentração do ácido utilizado e da temperatura de calcinação. Os resultados mostraram que uma temperatura de calcinação de 950 °C foi mais eficiente para causar a desidroxilação da argila cristalina, pois esta tem um alto teor de alumínio octaédricos que torna ao caulim resistente a lixiviação de ácidos. O ácido utilizado para a lixiviação que mostrou maior eficácia no processo foi o H₂SO₄ 4M.

Os resultados obtidos pela adsorção de piridina, análise térmica e IV-TF forneceram um modelo com diferentes tipos de sítios ácidos para as distintas amostras, correspondentes a Bronsted, Lewis e moléculas ligados a ambos.

O RMN-H¹ permitiu observar que a MF9S4 tem uma boa atividade e especialmente uma alta seletividade na isomerização.

O resultado dos testes catalíticos mostrou uma ótima aplicação, de um material de origem natural, como o caulim *flint*, em reações com formação de intermediários (cátions) na primeira etapa do mecanismo de reação. Dos três catalisadores testados, o MF9N4 apresentou a maior conversão de tolueno na reação de acilação com anidrido acético (25%). A maior atividade está associada com a quantidade de sítios ácidos de Lewis produzidos pelo tipo de ácido de lixiviação.

Uma atividade catalítica ligeiramente inferior dos valores encontrados em publicações foi obtida devido à formação de água, desativação dos catalisadores ou a efeitos estéricos apresentados.

O máximo de conversão em todas as experiências foi obtido nos primeiros 15 minutos de reação, tornando estes materiais catalisadores muito eficientes.

De maneira geral, o caulim *flint* amazônico pode se tornar matéria-prima para a produção de novos catalisadores ácidos sólidos com aplicação eficiente em diversos tipos de reações de importância industrial e comercial.

REFERENCIAS

ADAMS, J. M. *Appl. Clay. Sci.*, 2, 309, **1987**.

ALBUQUERQUE, M.C.G., URBISTONDO, I.J., GONZÁLEZ, J.S., ROBLES, J.M.M., TOST, R.M., CASTELLÓN, E.R., LÓPEZ, A.J., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE, C.L., TORRES, P.M. "CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions". *Applied Catalysis A: General*, 334, 35-43, **2008**.

BALLANTINE, J. A. "Solid supports and catalysts in organic synthesis". Ellis Harwood LTD., Great Briton, 100, **1992**.

BARATA, M. S., DAL MOLIN, D. C. C. "Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa". *Rev. Antac*, **2002**.

BELVER, C., MUÑOZ, M. A. B., VICENTE, M. A. "Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions". *Chem. Mater*, 14, 2033-2043, **2002**.

BOTELLA, P., et al. "Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeólitas: influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst". *Journal of Catalysis*, 195, 161-168, **2000**.

BRAGA, V. S., BARROS, I. C. L., GARCIA, F. A. C., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A. "Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysts". *Catalysis Today*, 133-135, 106-112, **2008**.

CARMO JR, A. C., DE SOUZA L. K. C., DA COSTA, C. E. F., LONGO, E., ZAMIAN, J. R., DA ROCHA FILHO, G. N. "Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41". *Fuel*, 88, 461-468, **2009**.

CARNEIRO, B. S., ANGÉLICA, R. S., SCHELLER, T., DE CASTRO, E. A. S., NEVES, R. F. “Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará”. *Rev. Cerâmica*, 49, 237-244, **2003**.

CHEN, P. Y., LIN, M. L., ZHENG, Z. “On the original of the name kaolin deposits of the kauling and dazhou areas, Kiangsi, China”. *Applied Clay Science*, 12, 1-25, **1997**.

CHENG, S. “From layer compounds to catalytic materials”. *Catalysis Today*, 49, 303-312, **1999**.

CHITNIS, S. R., SHARMA, M. M. “Industrial applications of acid-treated clays as catalysts”. *Reactive & Funcional Polymers*, 32, 93-115, **1997**.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. *Quím. Nova*, 30 (1), **2007**.

DOBLE, P., et al. “Classification of Premium and Regular Gasoline by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Principal component Analysis and Artificial Neural Networks”. *Forensic Science International*, 132, 26-39, **2003**.

FLEGO, C., PAZZUCONI, G., PEREGO, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142,1603, **2002**.

FLORES, S. M. P., NEVES, R. F. “Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim”. *Cerâmica.*, 43, 173-177, **1997**.

GARCÍA, E. R., SUÁREZ, M. B. “Las arcillas: propiedades y usos”. [s.l.:s.n], Yacimientos Minerales, Madrid. Disponível em: <<http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>>. Acesso em: 5 nov. 2009.

INGLEZAKIS, V. J., POLOPOULOS, S. G. “Adsorption, ion exchange and catalysis”. *Desing of Operations and envioronmental applications*. Elsem, **2007**.

IRYODA, K. I. **“Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo”**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade do Paraná, Curitiba, Brasil.

IZUMI, Y., ONAKA, M. Adv. Catal., 38, 245, **1992**.

JERMY, B. R., PANDURANGAN, A. “Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols”. Applied Catalysis A: General, 288, 25-33, **2005**.

KOSTECKA, K. S., RABAH, A. “GC/MS Analysis of the Aromatic Composition of Gasoline”. Institute for Science Education and Science Communication, Columbia College, 72 (09), 853-854, **1995**.

KOSTRAB, G., et al. “Tert-butylation of toluene over mordenite and cerium-modified mordenite catalysts”. Applied Catalysis A: General, 299, 122–130, **2006**.

KOSTRAB, G., et al. “Tert-butylation of toluene with isobutylene over zeolite catalysts: influence of water”. Applied Catalysis A: General, 323, 210–218, **2007**.

KOTSCHOUBEY, B., TRUCKENBRODT, W., HIERONYMUS, B. “Depósitos de caulim e argila semi-*flint* no nordeste do Estado do Pará”. Rev. Bras. Geociências, 26 (2), 71-80, **1996**.

LENARDA, M., STORARO, L., TALON, A., MORETTI, E., RIELLO, P. “Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions”. Journal of Colloid and Interface Science, 311, 537-543, **2007**.

LEOFANTI, G., PADOVANB, M., TOZZOLAC, G., VENTURELLI, B. “Surface area and pore texture of catalysts”. Catalysis Today, 41, 207-219, **1998**.

MACEDO, J. L. **“Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise”**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasil.

MRAVEC, D., et al. "Tert-butylation of toluene over zeolite catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 257, 49–55, **2004**.

NOYAN, H., ONAL, M., SARIKAYA, Y. "The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a Bentonite". *Clays and Clay Minerals*, 54, 375-381, **2006**.

PAI, S., CHILUKURI, S., GUPTA, U. "Butylation of toluene: influence of zeolite structure and acidity on 4-tert-butyltoluene selectivity". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265, 109–116, **2007**.

PALANI, A., PANDURANGAN, A. "Esterification of acetic acid over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 129–134, **2005**.

PERISSINOTTO, M., et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121, 103-109, **1997**.

RAO, P. K. "Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188, 255–265, **2002**.

RYCZKOWSKI, J. "IR spectroscopy in catalysis". *Catalysis Today*, 68, 263–381, **2001**.

SABU, K. R., SUKUMAR, R., REKHA, R., LALITHAMBIKA, M. "A comparative study on H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄ treated metakaolinite of a natural kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalyst". *Catalysis Today*, 49, 321-326, **1999**.

SEBASTIAN, C. P., PAI, S., SHARANAPPA, N., SATYANARAYANA, C. V. V. "Regio selective butylation of toluene on Mordenite catalysts: influence of acidity". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 305–311, **2004**.

SELVARAJ, M., et al. "A novel route to produce 4-t-butyltoluene by t-butylation of toluene with t-butylalcohol over mesoporous al-MCM-41 molecular sieves". *Applied Catalysis A: General*, 286, 44–51, **2005**.

SELVARAJ, M., LEE, T. G. "T-butylation of toluene with t-butyl alcohol over mesoporous zn-al-MCM-41 molecular sieves". *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 59-74, **2005**.

SERWICKA, E. M., BAHRANOWSKI, K. "Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals". *Catalysis Today*, 90, 85-92, **2004**.

SILVA, F. G. "**Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-seridó**". **2007**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

SILVA, S. P. D. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*, 1-13, **2001**.

TENG, S. T.; WILLIAMS, A. D. "Analysis of Gasoline by GC-MS". *Journal of High Resolution Chromatography*, 17, 469-475, **1994**.

VOGUEL, A. I., et al. "Vogel's textbook of Practical Organic Chemistry". Pearson Education Limited, 5^a ed rev, Harlow, **1989**.

VACCARI, A. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*, 41, 53-71, **1998**.

WIKIPEDIA. A enciclopédia livre. "Reações de Friedel-Crafts". [s.l.:s.n]. Disponível em: < http://pt.wikipedia.org/wiki/Rea%C3%A7%C3%A3o_de_Friedel-Crafts>. Acesso em: 18 nov. 2009.

WENLIANG, W., et al. "Tert-butylation of toluene with tert-butyl alcohol over realuminated H-Mordenite Zeólita. Catalysis, kinetics and reactors". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(2), 195-199, **2009**.

ZHIWEI, Z., WENLIANG, W., JUN, W., CHONGYU, Z. "Tert-butylation of toluene with tert-butyl alcohol over realuminated H-Mordenite Zeólita". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(2), 195-199, **2009**.

APÊNDICE A

APENDICE A; Isotermas BET das amostras lixiviadas com H₂SO₄.

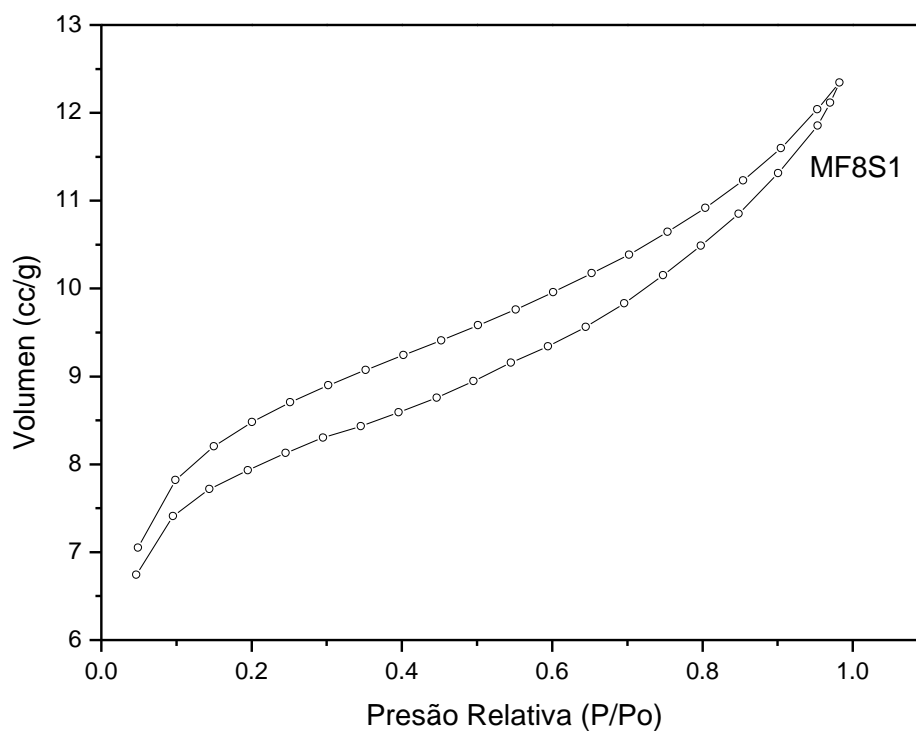


Figura A.1. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MF8S1.

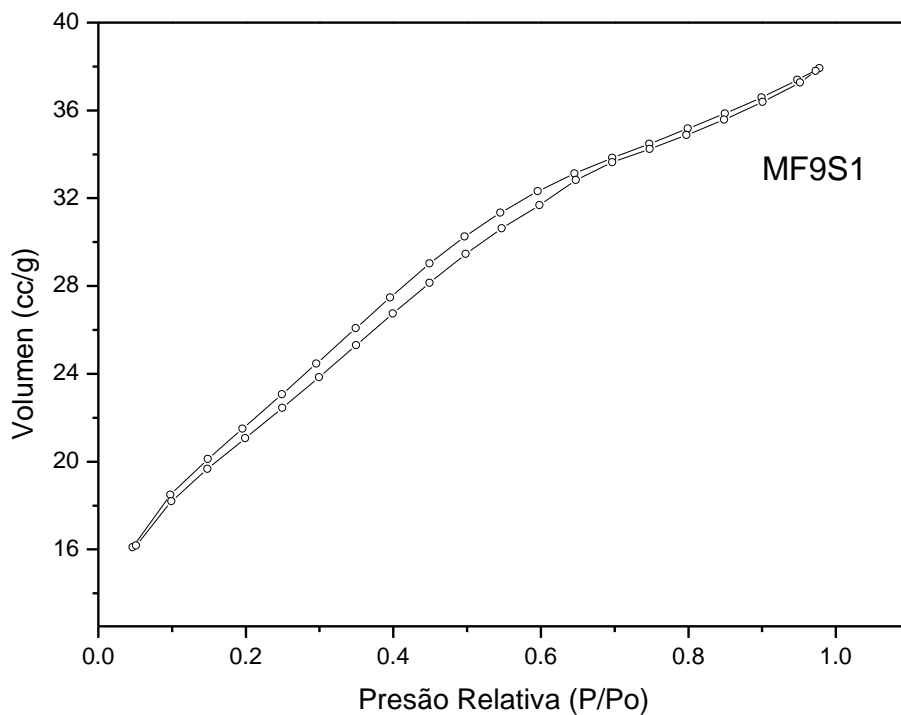


Figura A.2. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MF9S1.

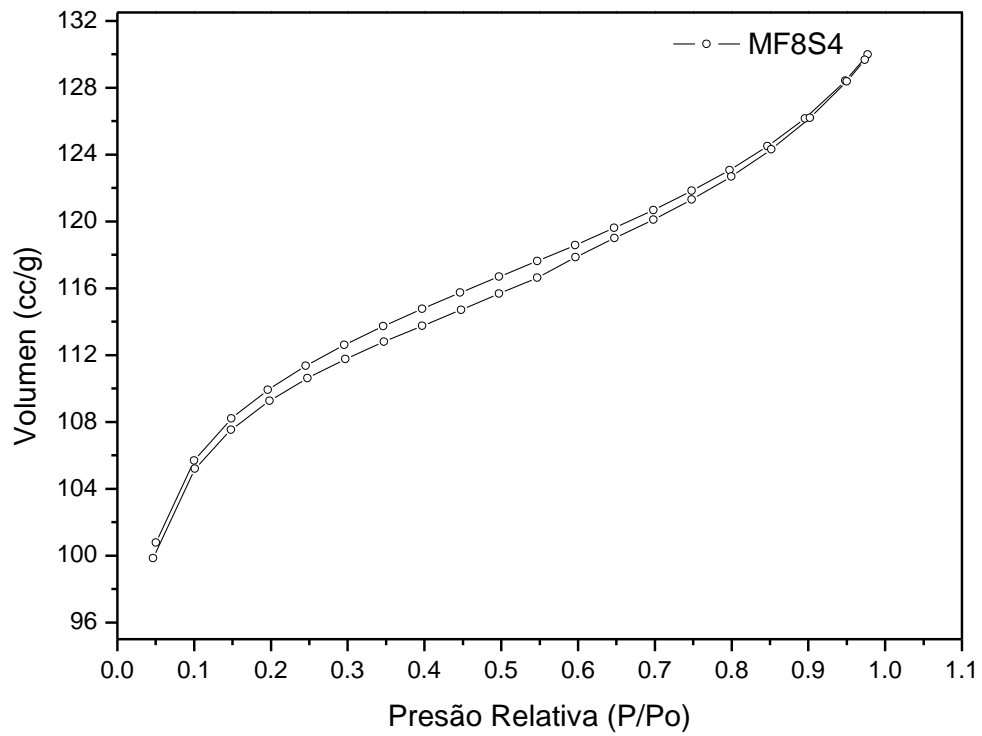


Figura A.3. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MF8S4.

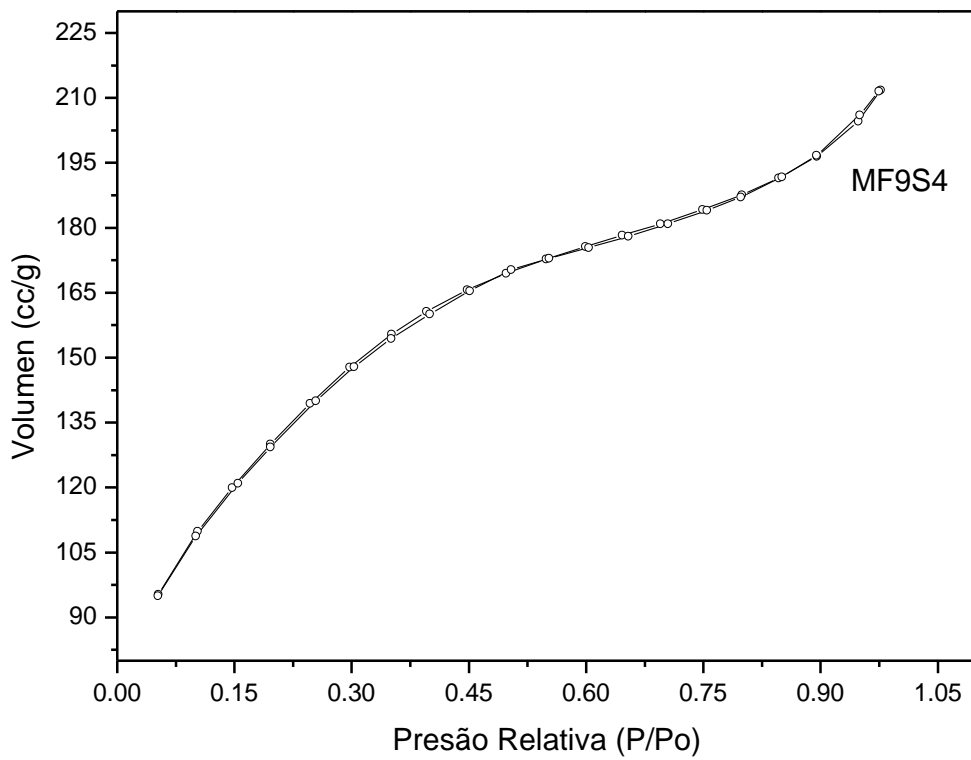


Figura A.4. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MF9S4.

APÊNDICE B

APENDICE B; Espectros e Cromatogramas da Alquilação de Tolueno.

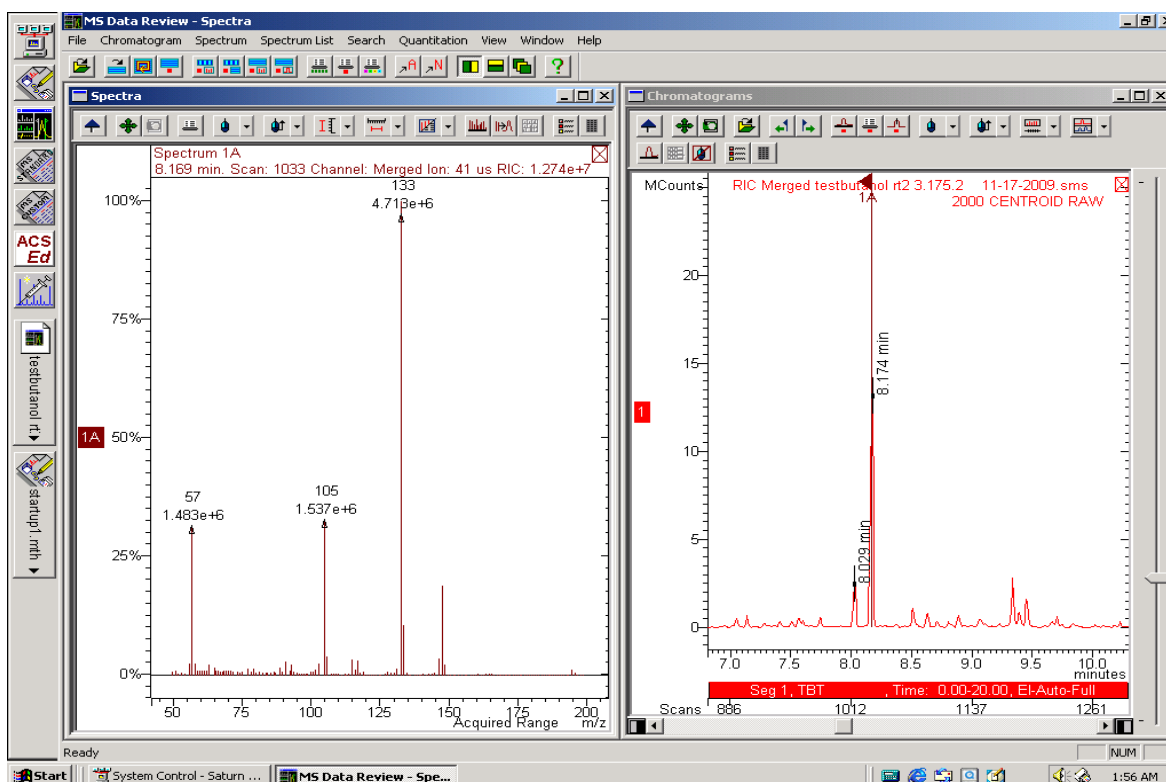


Figura B.1 Alquilação de Tolueno, composto com 8,174min.

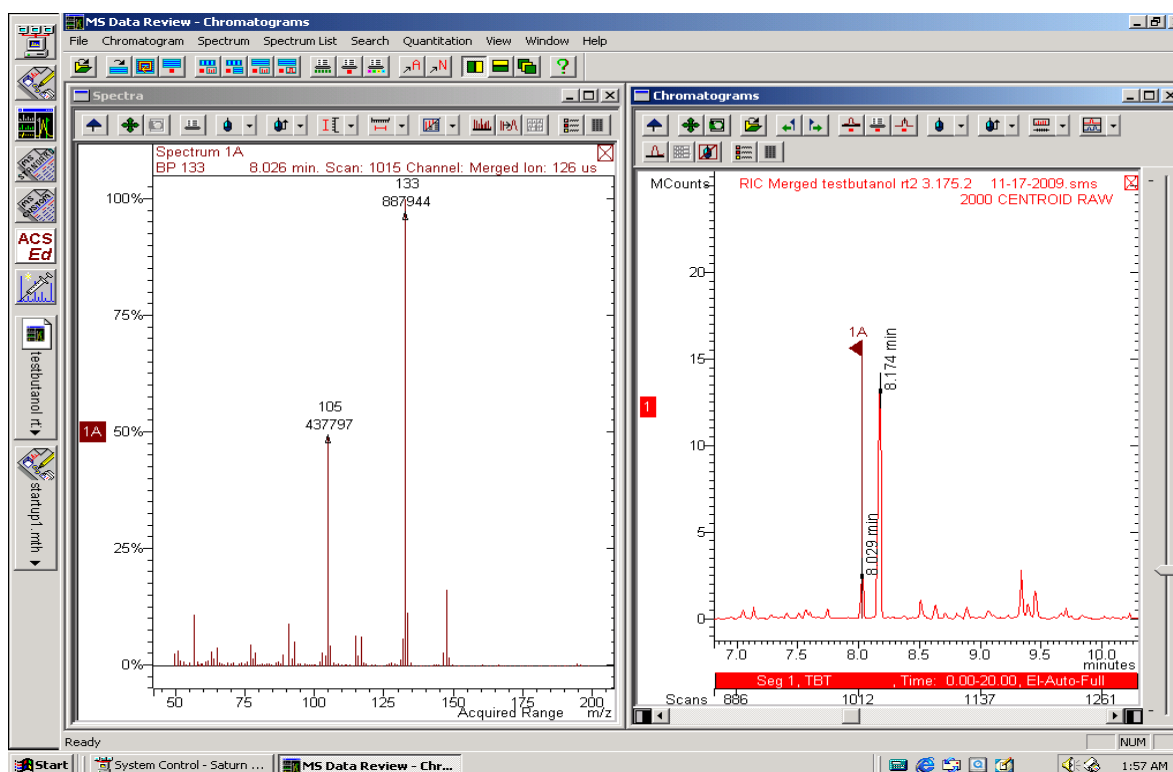


Figura B.2 Alquilação de Tolueno, composto com 8,029 min.

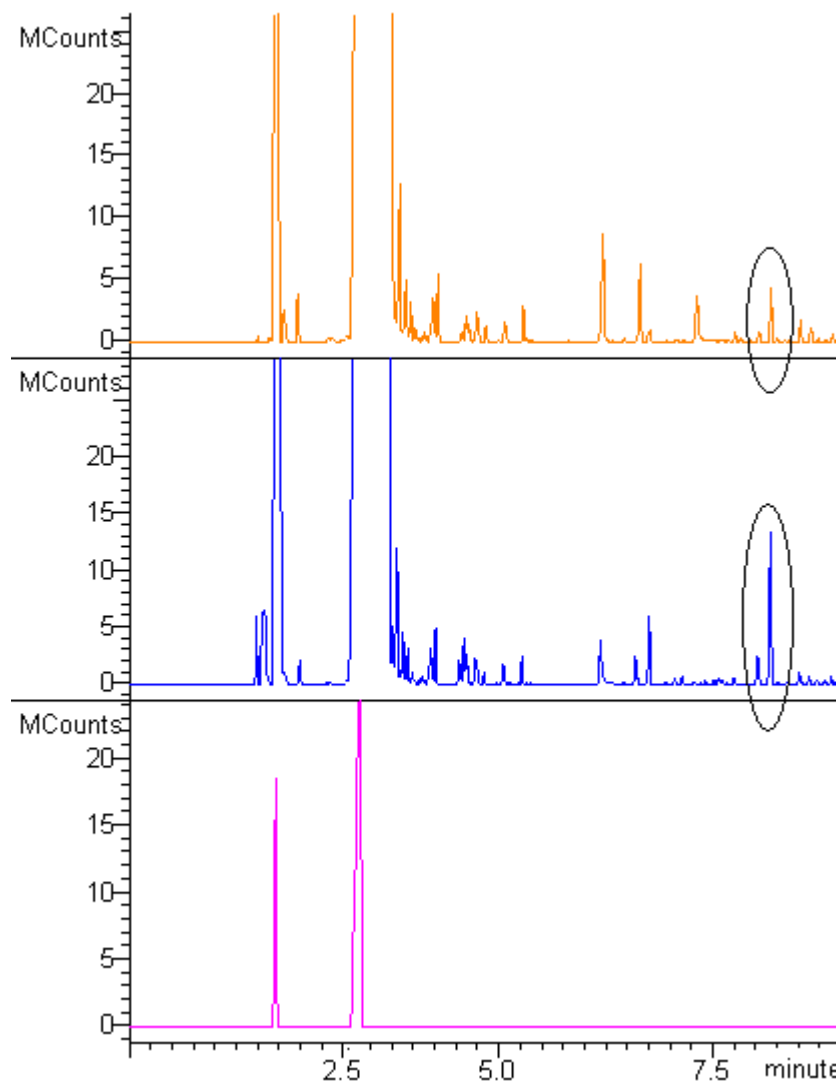


Figura B.3 Faixa do cromatograma da alquilação de Tolueno com terc-butanol para os três testes. Produto de interesse circularmente sinalizado.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)