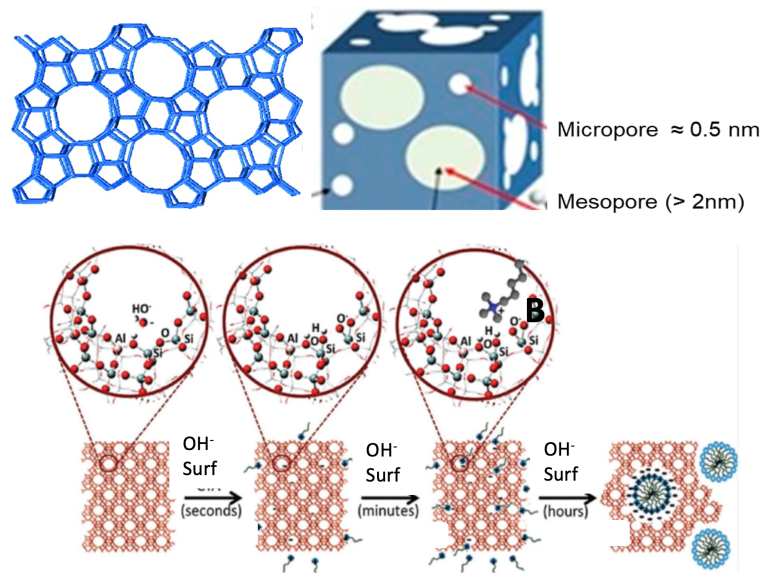




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Produção de zeólitos hierárquicos por ação de surfatantes para reações de Friedel-Crafts em condições ambientalmente sustentáveis

BEATRIZ TEIXEIRA PEDRO GONÇALVES AMARO
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Perfil de Processos Químicos

Orientadores:

Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutora Elisabete Clara Bastos Alegria
Doutor Rúben Anacoreta Seabra Elvas Leitão
Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes

Novembro, 2023

Este trabalho resulta da continuação da Bolsa de Iniciação à Investigação, ref^a IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M, no âmbito da qual foram apresentadas quatro comunicações em painel. A primeira foi apresentada no Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, com o título *Zeólito ZSM-5 modificado por surfatante como catalisador em reações de Friedel-Crafts* (anexo V-1). A segunda comunicação foi apresentada no CQE Days 2022, em Portugal, com o título *Transforming large molecules using surfactant-templated hierarchical ZSM-5 in Friedel-Crafts acylation reactions* (anexo V- 2). A terceira comunicação foi apresentada no 20th International Zeolite Congress, em Valência, Espanha, com o título *Surfactant templated ZSM-5 zeolite as environmentally friendly catalyst for Friedel-Crafts acylation reactions* (anexo V-3). Por fim, a quarta comunicação foi apresentada no EuChemS 2022, em Lisboa, Portugal, com o título *Design of ZSM-5 zeolite through Gemini surfactants for Friedel-Crafts reactions* (anexo V-4).

Já no contexto do estudo conducente à presente Tese de Mestrado, foi apresentada uma comunicação no 15^o Encontro Nacional de Química Física (ENQF), o qual decorreu em formato online em abril de 2023. A comunicação teve o título *Design of mesostructured ZSM-5 and HY zeolites for Friedel Crafts reactions through optimization of surfactant content by post-synthesis treatments*, (anexo V-5).

Agradecimentos

Ao longo da realização deste trabalho estiveram presentes várias emoções, algumas certezas, mas, principalmente, muitas dúvidas. Primeiro que tudo gostava de agradecer ao IPL pela Bolsa de Iniciação à Investigação, ref^a IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M, que me permitiu acumular bastante conhecimento e participar em conferências. Quero agradecer às minhas orientadoras, a Doutora Ângela Martins e à Doutora Ana Paula Carvalho por estarem sempre disponíveis para me ajudar, tranquilizar, esclarecer e até mesmo por me fazerem rir quando o que eu mais queria era chorar. Agradeço também ao professor Néelson Nunes por toda a ajuda e paciência prestada no tratamento dos dados cinéticos. No âmbito escolar, gostaria ainda de agradecer à Doutora Alexandra Costa do departamento de Química Orgânica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa pela ajuda prestada na parte dos estudos de regeneração de catalisadores.

Agradeço à minha família pelo constante apoio incondicional que me demonstraram ao longo deste processo e em especial ao meu namorado Francisco Brazão pela paciência que teve comigo ao longo deste ano, pela força que me transmitiu para superar as adversidades e pelos momentos de descontração.

Por fim, gostava também de agradecer às minhas amigas Joana, Débora e Andreia por me apoiarem sempre e compreenderem a minha falta de tempo ao longo deste ano.

Lisboa, novembro de 2023

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo a produção de zeólitos hierárquicos por ação de surfatantes, em meio básico, para estudo posterior como catalisadores em reações de acilação de Friedel-Crafts em condições ambientalmente sustentáveis.

Numa primeira fase do trabalho, no decorrer da Bolsa de Iniciação à Investigação, ref^a IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M, foi estudado a influência do tempo de tratamento alcalino na presença de CTAB no zeólito ZSM5 (estrutura MFI), tendo-se chegado a um tempo de tratamento ótimo de 6h. No material de partida e respectivas amostras modificadas foi estudado o efeito da temperatura na reação de acilação de Friedel-Crafts tendo-se usado os substratos furano e 1-metoxinaftaleno, obtendo-se uma temperatura de reação ótima de 80 °C.

Numa segunda fase, já em âmbito de TFM, estudou-se o efeito da quantidade de surfatante adicionado no zeólito ZSM5, tendo por referência múltiplos da concentração micelar crítica (CMC), previamente determinada. Assim, os múltiplos da CMC utilizados no estudo com o zeólito ZSM5 foram os seguintes: 5, 10 e 25. No caso do zeólito Y (estrutura FAU), os múltiplos da CMC utilizados foram: 5, 10, 25 e 50. Posteriormente, com a amostra que demonstrou melhores resultados, quer no caso do zeólito ZSM5 quer no caso do zeólito Y, efetuaram-se estudos de regeneração aos catalisadores sendo que, foram realizadas várias técnicas para o zeólito ZSM5 e no zeólito Y apenas as duas técnicas que demonstraram ser mais promissoras no zeólito ZSM5.

Os materiais de partida, bem como as amostras modificadas, foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de raios-X pelo método dos pós, SEM e TEM, permitindo a caracterização estrutural dos materiais e a adsorção de azoto a -196 °C para o estudo das propriedades texturais.

Na reação de acilação de Friedel-Crafts, as amostras modificadas preparadas a partir de ambos os zeólitos apresentaram valores de rendimento na mesma ordem de grandeza. Para a série do estudo do efeito do tempo, no zeólito ZSM5, a amostra que obteve melhor desempenho foi a submetida ao tratamento alcalino assistido pelo CTAB durante 6h, ou seja, a amostra ZSM5_6_14, e para a série do estudo da quantidade de surfatante a amostra que se demonstrou mais promissora foi a ZSM5_6_5, ou seja, aquela onde se adicionou uma quantidade de surfatante 5 vezes superior ao valor da CMC de referência.

Para as amostras à base do zeólito Y, no estudo do efeito da quantidade de surfatante, a amostra que demonstrou melhor desempenho catalítico foi a amostra Y_12_10, onde se utilizou uma concentração de surfatante 10 vezes superior à CMC de referência.

Palavras-Chave: zeólitos hierárquicos, *template* de surfatante, acilação de Friedel-Crafts, mesoporosidade, furano.

Abstract

The present work aimed to produce hierarchical zeolites through the action of surfactants for later study as catalysts in Friedel-Crafts reactions under environmentally sustainable conditions.

In the first phase of the work, in the Research Initiation Grant, ref. IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M, the ZSM5 zeolite (MFI structure) was studied. The optimum reaction temperature was studied using the substrate 1-methoxynaphthalene, obtaining an optimum temperature of 80 °C, and the influence of the treatment time with CTAB, using furan as substrate, reaching an optimum time of 6h.

In a second phase, within the scope of TFM, the effect of multiples of the critical micellar concentration (CMC) for the ZSM5 zeolite (MFI structure) was studied, based on its reference value, which had previously been calculated for the two types of zeolites. Thus, the multiples used in the study with the ZSM5 zeolite were the following: 5, 10 and 25. In the case of the Y zeolite (FAU structure), the CMC multiples used were the following: 5, 10, 25 and 50. Subsequently, with the sample that demonstrated the best results, both in the case of the ZSM5 zeolite and in the case of the Y zeolite, regeneration studies were carried out on the catalysts, and several techniques were carried out for the ZSM5 zeolite and in the Y only the two techniques that demonstrated to be most promising in the ZSM5 zeolite.

The starting materials, as well as the modified samples, were characterized using the following techniques: X-ray diffraction, SEM, TEM (structural characterization) and nitrogen adsorption at -196 °C (textural characterization).

In the Friedel-Crafts acylation reaction, samples prepared from both zeolites showed yield values in the same order of magnitude. For the study series of the effect of time, on the ZSM5 zeolite, the sample that obtained the best performance was the one subjected to alkaline treatment assisted by the CTAB for 6h, that is, the ZSM5_6_14 sample, and for the study series of the amount of surfactant the sample that proved to be most promising was ZSM5_6_5, that is, the one where an amount of surfactant 5 times higher than the reference CMC value was added.

For samples based on zeolite Y, in the study of the effect of the amount of surfactant, the sample that demonstrated the best catalytic performance was sample Y_12_10, where a surfactant concentration 10 times higher than the reference CMC was used.

Keywords: hierarchical zeolites, surfactant template, Friedel-Crafts acylation, mesoporosity, furan.

Índice

RESUMO	7
ABSTRACT	9
PREFÁCIO	22
I. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	24
1. ZEÓLITOS	25
1.1. INTRODUÇÃO	25
1.2. PROPRIEDADES	25
1.3. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	26
1.4. ESTRUTURAS ESTUDADAS	27
• Zeólito ZSM5 (Estrutura MFI).....	27
• Zeólito Y (Estrutura FAU).....	28
2. ZEÓLITOS HIERÁRQUICOS	29
2.1. MÉTODOS PÓS-SÍNTESE	30
• Dessilicação.....	31
• Desaluminação.....	32
• Modificação em meio básico mediado por templates de surfatantes	34
3. ZEÓLITOS NA REAÇÃO DE ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	38
4. CINÉTICA APLICADA À CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	43
5. CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS.....	45
5.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	45
5.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	47
5.2.1. Isotérmicas de adsorção.....	48
5.2.2. Método t e α_s	51
5.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	53
II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	54
2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	55
2.1.1. Pré-tratamento das amostras.....	55
2.1.2. Tratamento alcalino na presença do surfatante Brometo de Hexadeciltrimetilamónio (CTAB).....	56
2.1.3. Permuta Iónica.....	57
2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	58
2.3. TESTES CATALÍTICOS	58
• Substrato Furano: Síntese do 2-acetilfurano	58
• Substrato 1-Metoxinaftaleno: Síntese do 2-acetilmetoxinaftaleno.....	59
2.4. ESTUDOS DE REGENERAÇÃO	59
III. CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	63
3.1. CARATERIZAÇÃO ESTRUTURAL	64
3.1.1. Difração de Raios-X.....	64
3.1.2. Caracterização morfológica por SEM e TEM	69
3.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	72
3.2.1. Isotérmicas de Adsorção N_2	72
3.3. PARÂMETROS TEXTURAIS	75
• Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s	75
3.3.1. Distribuição de tamanho de mesoporos.....	79
IV. ESTUDO DAS REAÇÕES DE ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	83
4.1. ESTUDO DAS REAÇÕES DE ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	84

4.1.1.	<i>Síntese do 2-acetilmetoxinaftaleno a partir do 1-metoxinaftaleno</i>	85
4.1.2.	<i>Síntese do 2-acetilfurano a partir do furano</i>	87
I.	ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DENTRO DAS AUTOCLAVES	88
II.	ESTUDO DO EFEITO DA QUANTIDADE DE SURFATANTE.....	89
4.2.	ESTUDO DA CINÉTICA REACIONAL	91
4.2.1.	<i>Determinação de parâmetros cinéticos</i>	91
V.	REGENERAÇÃO DE CATALISADORES	94
VI.	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	98
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	ANEXOS.....	112
	ANEXO I – CALCINAÇÃO	113
	ANEXO II – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	114
II.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	114
II.2.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR SEM E TEM.....	115
•	<i>Caracterização por SEM</i>	115
•	<i>Caracterização por TEM</i>	115
II.3.	ADSORÇÃO DE N ₂ A -196 °C	116
	ANEXO III – MONTAGEM PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS CATALÍTICOS	117
III.1.	ANÁLISE DE AMOSTRAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA	119
	ANEXO IV – REGENERAÇÃO	122
	ANEXO V – DIVULGAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO	125

Índice de Figuras

Figura 1 - Principais aplicações dos zeólitos.....	27
Figura 2 - Estrutura tridimensional dos canais do zeólito ZSM5.[5].....	28
Figura 3 - Estrutura representativa do zeólito Y. [3].....	29
Figura 4 - Efeito do tratamento ácido na rede do zeólito. [25].....	33
Figura 5 - Molécula de brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB).....	34
Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo de formação dos mesoporos. [30]	35
Figura 7 - Mecanismo geral da reação de acilação.....	39
Figura 8 - Mecanismo reacional das interações entre zeólito e reagente na obtenção do produto.....	41
Figura 9 - Esquema da difração de raios-X com interferência construtiva dos fótons difratados. [1].....	46
Figura 10 - Difractograma característico de um zeólito. [2].....	47
Figura 11 – Principais tipos de isotérmicas de fisissorção.[55].....	48
Figura 12 - Tipos de histerese possíveis de encontrar nas diferentes isotérmicas de fisissorção. [55].....	50
Figura 13 – Representação dos gráficos t ou α_s para adsorventes com diferentes porosidades. [2].....	52
Figura 14 – Tratamentos de regeneração da amostra ZSM_6_5 por lavagem com acetona a 60 °C e sólido apenas seco na estufa a 90 °C.....	60
Figura 15 - Tratamentos de regeneração da amostra ZSM_6_5 por lavagem com acetonitrilo a 95 °C e tratamento térmico na mufla durante 4h a 400 °C.....	61
Figura 16 - Tratamentos de regeneração da amostra Y_12_10 por lavagem com acetona a 60 °C e sólido apenas seco na estufa a 90 °C.....	62

Figura 17 - Difractogramas do zeólito de partida ZSM5, do precursor ZSM5_P e das amostras modificadas com tempos de tratamento entre 3 e 48h.	64
Figura 18 - Difractogramas do zeólito de partida ZSM5, do precursor ZSM5_P e das amostras tratadas durante 6h com diferentes quantidades de CTAB.....	65
Figura 19 - Difractograma do zeólito de partida Y, do precursor Y_P e das amostras tratadas durante 12h com diferentes quantidade de CTAB.	65
Figura 20 – Imagens de SEM do zeólito de partida ZSM5 e das amostras modificadas com tempos de tratamento de 3 a 48h.	69
Figura 21 - Imagens de TEM do zeólito ZSM5 comercial e de amostras modificadas selecionadas.....	70
Figura 22 - Imagens de TEM do zeólito Y comercial e de amostras modificadas selecionadas.	71
Figura 23 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do ZSM5 inicial e amostras modificadas no estudo do efeito do tempo de tratamento. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.	72
Figura 24 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do ZSM5 inicial e amostras modificadas no estudo do efeito dos múltiplos da CMC. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.	73
Figura 25 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do Y inicial e amostras modificadas no estudo do efeito dos múltiplos da CMC. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.	74

Figura 26 - Determinação do volume ultramicroporoso e microporoso total para a amostra ZSM5_6_25 pelo método α_s .	75
Figura 27 - Distribuição dos mesoporos da amostra ZSM5 e amostras modificadas, no estudo do efeito do tempo.	79
Figura 28 - Distribuição dos mesoporos da amostra ZSM5 e amostras modificadas, no estudo do efeito dos múltiplos da CMC.	80
Figura 29 - Distribuição dos mesoporos da amostra Y e amostras modificadas, no estudo do efeito dos múltiplos da CMC.	81
Figura 30 – Esquema reacional de acilação do 1-metoxinaftaleno pelo anidrido acético para obtenção de 2-acetilmetoxinaftaleno.	85
Figura 31 - Efeito da temperatura no rendimento da reação de acilação com 1-metoxinaftaleno após 60 min de reação.	86
Figura 32 - Reação de acilação do furano pelo anidrido acético para obtenção de 2-acetilfurano.	87
Figura 33 - Efeito do tempo dentro das autoclaves no rendimento da reação de acilação com furano em função do tempo, no estudo do efeito do tempo.	88
Figura 34 - Efeito da quantidade de surfatante nas amostras preparadas a partir do zeólito ZSM5 tendo por base múltiplos da CMC, na variação do rendimento em função do tempo.	89
Figura 35 - Efeito da quantidade de surfactante no zeólito Y tendo por base múltiplos da CMC, na variação do rendimento em função do tempo.	90
Figura 36 - Eficiência da regeneração para os diferentes tipos de tratamentos efetuados na amostra modificada ZSM5_6_5.	95
Figura 37 - Eficiência da regeneração para os diferentes tipos de tratamentos efetuados no zeólito Y.	97

Figura 38 - Perfil Térmico da calcinação dos zeólitos ZSM5 e Y.....	113
Figura 39 - Difratômetro Analytical X'Pert Pro com detetor X'Celerator utilizado.	114
Figura 40 - Microscópio Hitachi S2400.....	115
Figura 41 – Microscópio Hitachi 8100.....	116
Figura 42 - Micrometrics ASAP 2010 utilizado na adsorção de azoto a -196 °C.	117
Figura 43 – Componentes do sistema de filtração utilizado.	118
Figura 44 - Montagem experimental utilizada para a reação de Friedel-Crafts.	118
Figura 45 - Montagem do sistema de filtração utilizado.	118
Figura 46 - GC (Perkin Elmer Auto-System) com detetor FID e coluna DB-5MS.	119
Figura 47 - Torneiras dos gases provenientes da rede.....	119
Figura 48 - Cromatograma-tipo da acilação do 1-metoxinaftaleno (zeólito Y_12_25, ponto 9), a laranja o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do 1-metoxinaftaleno e a azul o pico do 2-acetilmetoxinaftaleno.	120
Figura 49 - Cromatograma-tipo da acilação do furano (zeólito ZSM5_6_5, ponto 1), a laranja o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do furano e a azul o pico do 2-acetilfurano.	121

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resumo dos métodos de preparação de zeólitos hierárquicos.	30
Tabela 2 - Massas necessárias dos reagentes para a obtenção de 2-acetilfurano.	58
Tabela 3 - Massas necessárias dos reagentes para a obtenção de 2-acetilmetoxinaftaleno.	59
Tabela 4 - Cristalinidade do precursor (ZSM5_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do tempo considerando como padrão a amostra de partida ZSM5.	67
Tabela 5 - Cristalinidade do precursor (ZSM5_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do efeito dos múltiplos da CMC tempo considerando como padrão a amostra de partida ZSM5	67
Tabela 6 - Cristalinidade do precursor (Y_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do efeito dos múltiplos da CMC tempo considerando como padrão a amostra de partida Y.....	67
Tabela 7 - Parâmetros texturais das amostras ZSM5 assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito do tempo.	76
Tabela 8 - Parâmetros texturais das amostras ZSM5 assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito dos múltiplos da CMC.	77
Tabela 9 - Parâmetros texturais das amostras Y assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito dos múltiplos da CMC.	77
Tabela 10 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (Kr), índice de correlação (R^2), desvio padrão do ajuste (Sfit) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para as amostras do zeólito ZSM5 da série do estudo do efeito do tempo.	92
Tabela 11 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (Kr), índice de correlação (R^2), desvio padrão do ajuste (Sfit) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para a série de amostras do estudo do efeito dos múltiplos da CMC no zeólito ZSM5.	92
Tabela 12 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (Kr), índice de correlação (R^2), desvio padrão do ajuste (Sfit) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para as amostras do estudo do efeito dos múltiplos da CMC no zeólito Y.....	92

Glossário de abreviaturas e símbolos

BEA – zeólito beta, de acordo com a classificação da Internacional Zeolite Association, IZA

CMC- Concentração micelar crítica

CTAB- brometo de hexadeciltrimetilamónio (do acrónimo em inglês para Hexadecyltrimethylammonium Bromide)

DFT – acrónimo do inglês para Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory

DRX/XRD - difração de raios-X

DTAB- brometo de dodeciltrimetilamónio (do acrónimo em inglês para Dodecyltrimethylammonium Bromide)

FAU- estrutura Faujasite (zeólitos Y e X) de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA)

FCC- Processo industrial de cracking catalítico (do acrónimo inglês para Fluid Catalytic Cracking)

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA – do acrónimo do inglês para Internacional Zeolite Association

MFI- estrutura do zeólito ZSM5 de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

MOR - zeólito mordenite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

Si/Al- razão silício/alumínio

SEM- microscopia eletrónica de varrimento (do acrónimo em inglês para Scanning Electron Microscopy)

TEM- microscopia eletrónica de transmissão (do acrónimo em inglês para Transmission Electron Microscopy)

TPAOH- hidróxido de tetrapropilamónio

USHY- zeólito Y ultra estável

A_{BET} - área superficial determinada através do modelo de B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller)

A_{ext} - área externa

M - concentração molar

n^{ads}- quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa

n_m - quantidade adsorvida correspondente à monocamada

p/p⁰- pressão relativa

u.a. – unidades arbitrárias

V_{meso} - volume mesoporoso

V_{micro} - volume microporoso

$V_{\text{micro total}}$ – volume total de microporos

V_{total} – volume poroso total

V_{ultra} – volume dos ultramicroporos

V_{super} – volume dos supermicroporos

Prefácio

Atualmente, existe cada vez mais a preocupação com o desenvolvimento da sociedade de forma mais sustentável, não só pelo aumento populacional, mas também devido à cada vez maior escassez de recursos. Assim, torna-se essencial a procura por processos industriais menos poluentes, mais ecológicos e mais económicos. É, pois, crucial desenvolver novos catalisadores heterogéneos que possam substituir os catalisadores homogéneos clássicos, pois estes apresentam claras desvantagens do ponto de vista económico e ambiental, devido à sua toxicidade e impossibilidade de regeneração, no caso dos catalisadores homogéneos usados na reação de Friedel-Crafts. Os zeólitos, aluminossilicatos microporosos cristalinos, desempenham um papel de liderança nas aplicações industriais de larga escala, em processos de adsorção, separação e catálise, com um número crescente de aplicações na medicina ou em outras áreas.

Os zeólitos possuem um conjunto de propriedades pertinentes para a sua utilização, tais como, elevada área superficial, capacidade de permuta iónica e acidez, propriedades estas que surgem associadas à rede cristalina própria de cada estrutura, constituída maioritariamente por canais e cavidades cuja dimensão das aberturas varia entre 0,25 e 1,5 nm.

No entanto, a microporosidade característica dos zeólitos pode ser uma limitação à sua aplicação uma vez que pode impedir o acesso aos centros ativos causando assim limitações à difusão molecular tanto de reagentes como produtos, reduzindo, pois, a atividade do catalisador. Esta desvantagem surge como uma oportunidade para a aplicação dos zeólitos uma vez que estes podem ser modificados quer em termos de porosidade quer de acidez. Uma das estratégias utilizadas no melhoramento das propriedades dos zeólitos é a introdução de um nível de porosidade adicional, tipicamente mesoporos ou macroporos nos cristais dos zeólitos. As estruturas preparadas por esta estratégia designam-se por zeólitos hierárquicos e apresentam, pelo menos, dois tipos distintos de sistemas porosos.

No presente trabalho, as estruturas foram obtidas por tratamento pós-síntese em meio alcalino, mediado pelo surfatante brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB). Antes do tratamento as amostras de ZSM5 foram sujeitas a dois pré-tratamentos: o primeiro com NaOH, seguido de um segundo tratamento ácido com H₂SO₄ tendo por objetivo sensibilizar a estrutura. No caso do zeólito Y apenas foi efetuado um pré-tratamento com ácido cítrico (C₆H₈O₇). Foi então efetuado o tratamento com CTAB, dando origem às amostras produzidas neste trabalho.

Foram preparadas duas séries de amostras tendo como material de partida o zeólito ZSM5. Numa primeira série estudou-se o efeito do tempo do tratamento enquanto numa segunda série foi avaliado o efeito da quantidade de surfatante adicionado. Quanto às amostras preparadas a partir do zeólito Y apenas foi estudado o efeito da quantidade de surfatante. Os materiais de partida e as amostras modificadas foram caracterizadas por diferentes técnicas para avaliar o efeito dos tratamentos. O comportamento catalítico foi estudado na reação de acilação de Friedel-Crafts utilizando como substratos o furano e o 1-metoxinaftaleno na presença de anidrido acético como agente acilante.

O 1º capítulo desta tese corresponde ao estudo bibliográfico, onde são apresentados os zeólitos, as suas várias aplicações, bem como o modo de obtenção dos zeólitos hierárquicos, dando mais ênfase ao método utilizado para modificar os materiais.

No 2º capítulo, são descritos os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras, as técnicas utilizadas na caracterização das amostras, a descrição dos ensaios catalíticos e por fim os estudos de regeneração.

O 3º capítulo engloba os resultados e a respetiva discussão de todas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais em estudo. Mais detalhadamente apresentam-se os dados obtidos da caracterização por difração de raios-X, das técnicas de caracterização morfológica por SEM e TEM e das isotérmicas de adsorção de N₂ a baixa temperatura.

No 4º capítulo são apresentados os resultados referentes aos ensaios catalíticos da reação de acilação de Friedel-Crafts utilizando como substratos o furano e o 1-metoxinaftaleno e como agente acilante o anidrido acético. Os resultados foram analisados tendo por base as modificações estruturais e texturais causadas pelos tratamentos a que as amostras foram submetidas. Encontram-se também neste capítulo os parâmetros cinéticos determinados por aplicação do modelo cinético simplificado de Langmuir-Hinshelwood.

No 5º capítulo apresentam-se os resultados e discussão acerca dos estudos da regeneração dos catalisadores.

Por fim, no 6º capítulo são apresentadas as conclusões finais e as perspetivas de trabalho futuro.

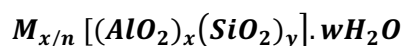
I. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

1. Zeólitos

1.1. Introdução

Os zeólitos são uma classe de minerais descobertos em 1756 pelo mineralogista sueco Crønsted. O fenómeno que deu origem à sua descoberta está na génese do nome atribuído. Crønsted descobriu que a estilbite (um mineral zeolítico) quando aquecida libertava água de uma forma tão vigorosa que dava a ideia de estar em ebulição. Tendo este aspeto em consideração, a conjugação das palavras gregas *Zeo* (“ferver”) e *Lithos* (pedra ou rocha) deu origem à designação de zeólito.[1]

Os zeólitos são aluminossilicatos microporosos cristalinos compostos por unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4^- que se encontram ligadas entre si através de átomos de oxigénio, sendo a carga negativa dos tetraedros de alumínio compensada por catiões permutáveis (tais como, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros), formando subunidades e posteriormente enormes redes constituídas por blocos idênticos. A fórmula química que caracteriza as estruturas zeolíticas é a seguinte:



Onde n é a valência do catião M, $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar; y/x é a razão atómica Si/Al cuja variação vai desde 1 até ao infinito e w o número de moléculas de água por célula unitária.[2]

1.2. Propriedades

Os zeólitos são constituídos por redes tridimensionais que contêm cavidades e canais de dimensão molecular. Estas redes podem ser consideradas como nanoreatores devido à presença de centros ativos no seu interior. Estes sólidos possuem as seguintes propriedades:

- Estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, permitindo que algumas moléculas tenham acesso ao interior da estrutura e outras não – seletividade de forma;
- Capacidade de troca iónica;
- Acidez intrínseca (centros ácidos de Brønsted e de Lewis);

- Possibilidade de suportar pequenas partículas metálicas → catalisadores bifuncionais;
- Grande estabilidade mecânica e térmica (esta aumenta com o valor da razão Si/Al).[2]

1.3. Aplicações Industriais

Atualmente são conhecidos cerca de 67 zeólitos naturais e existem mais de 200 materiais microporosos com estruturas zeolíticas comprovadas e aceites pela International Zeolite Association (IZA). [3] No entanto, apenas cerca de 10% dos zeólitos são produzidos e comercializados a nível industrial. As três grandes áreas de aplicação dos zeólitos são: permuta iónica, catálise e separação de gases. [4]

No que toca à capacidade de permuta iónica, estes materiais são utilizados em detergentes (amaciamento das águas), sendo igualmente usados como suportes catalíticos e como catalisadores em processos de refinação, petroquímica e química fina. Por fim, são também utilizados em processos de adsorção e separação de gases, bem como na descontaminação de águas, recuperação de solventes e remoção de metais pesados.

Com o contínuo avanço nos estudos da síntese dos zeólitos, surgiu um número razoável de novas aplicações, nomeadamente ao nível do aproveitamento da energia solar, aplicações médicas e antimicrobianas. Na Figura 1 apresenta-se um esquema que resume as principais aplicações dos zeólitos.

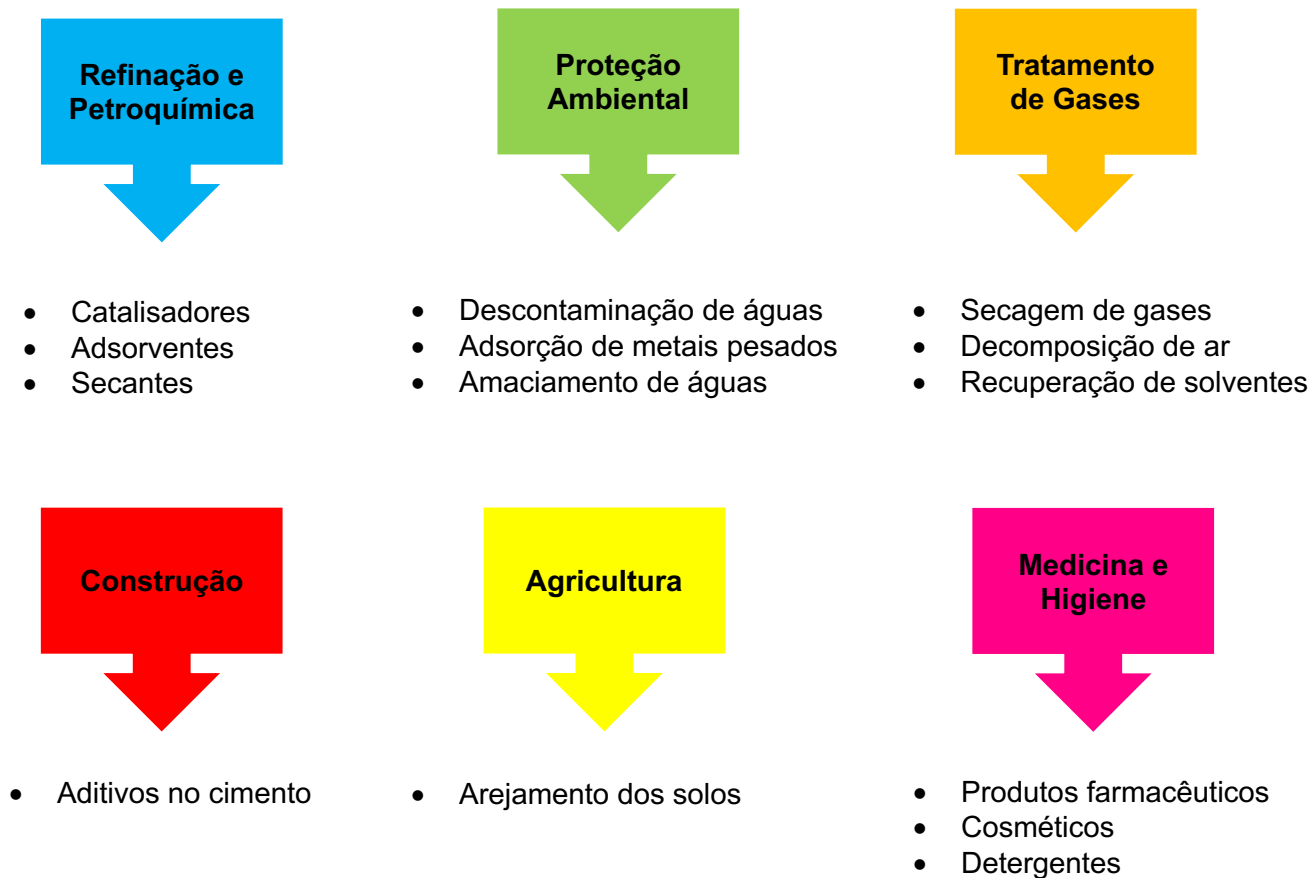


Figura 1 - Principais aplicações dos zeólitos.

1.4. Estruturas estudadas

- **Zeólito ZSM5 (Estrutura MFI)**

O zeólito ZSM5 ("Zeolite Socony Mobil", em que 5 corresponde à abertura de poros do zeólito em Å), é o membro mais importante da família de zeólitos designada por pentasil que se caracteriza pelo seu elevado teor em silício ($Si/Al > 15$ até 4000).

Este zeólito apresenta dois tipos de canais, retilíneos de abertura elíptica (5,1 x 5,7 Å) e sinusoidais de abertura sensivelmente circular (5,4 x 5,6 Å) tendo os elementos de intersecção dimensões da ordem dos 9 Å (Figura 2).

O tamanho dos poros do ZSM5 não permite a difusão de moléculas muito volumosas uma vez que se trata de um zeólito de poros intermédios, ou seja, aberturas com 10

átomos T (em que T é Al ou Si), sendo que esta característica lhes confere a sua particular seletividade de forma. Assim sendo, este tipo de zeólito apresenta muitas aplicações a nível industrial, nomeadamente na indústria petroquímica, não só devido à sua seletividade de forma mas também devido à sua elevada estabilidade mecânica e térmica.[5]

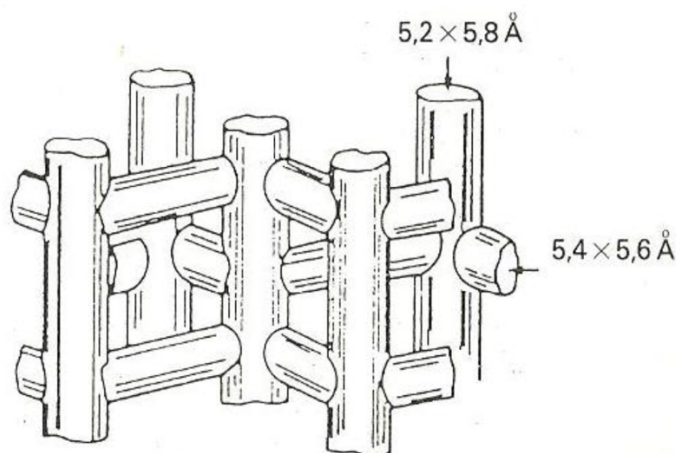


Figura 2 - Estrutura tridimensional dos canais do zeólito ZSM5.[5]

- **Zeólito Y (Estrutura FAU)**

A estrutura do zeólito Y é idêntica à do mineral faujasite presente na natureza, daí a estrutura ser designada por FAU. O material usado neste trabalho é, pois, um mineral sintético que varia na sua razão Si/Al. Esta estrutura, compreende os zeólitos Y e X, sendo que apenas o zeólito Y é utilizado como catalisador. Apesar de possuírem estruturas idênticas, diferem na sua razão Si/Al. Por um lado, o zeólito X apresenta uma razão Si/Al entre 1 e 1,5 enquanto o zeólito Y possui uma razão Si/Al superior a 1,5. [6] A síntese comercial do zeólito Y foi proposta por Breck em 1964 uma vez que surgiu a necessidade de se ultrapassar a instabilidade associada ao zeólito X provocada pela fraca estabilidade em meios ácidos.

O zeólito Y (Figura 3) apresenta um sistema de canais tridimensional formado por sodalites (cavidades β), ligadas entre si através de prismas hexagonais que dão origem a uma supercavidade ou cavidade α (definidas por um diâmetro interno de 13 Å.). [7] O acesso às supercavidades faz-se através de aberturas com uma dimensão de 7,4 Å. [2]

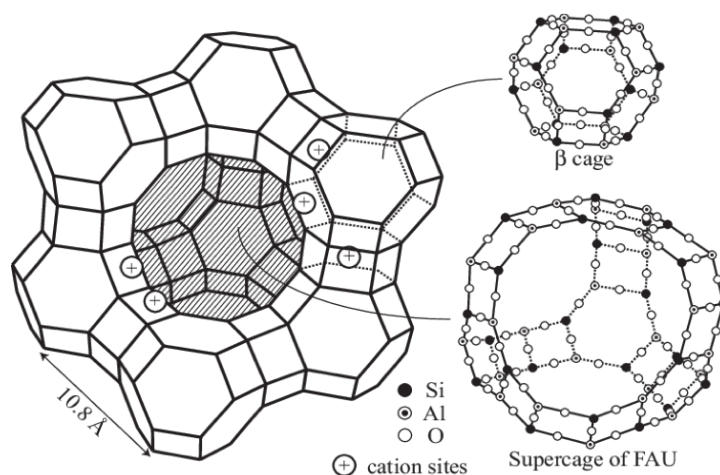


Figura 3 - Estrutura representativa do zeólito Y. [3]

Ao longo dos anos, o zeólito Y tem vindo a ser largamente utilizado em processos de refinação, sendo a sua maior aplicação no processo de *cracking* catalítico (processo FCC). Tal deve-se às suas propriedades intrínsecas tais como:

- Elevada área superficial, que lhe confere uma elevada capacidade catalítica e de adsorção;
- Elevada estabilidade térmica, tornando-o adequado para uso em processos químicos realizados a altas temperaturas;
- Elevada acidez, o que o torna eficiente como catalisador em reações químicas em meio ácido;
- Baixa seletividade, o facto de ser menos seletivo que outros tipos de zeólitos, permite que este seja utilizado numa ampla gama de reações químicas ao invés de uma reação específica.

2. Zeólitos Hierárquicos

A aplicação dos zeólitos como catalisadores é restrita a moléculas com uma dimensão inferior à dos microporos (<2 nm) uma vez que a maioria dos centros ativos se encontra no interior da estrutura porosa. Assim, algumas reações catalíticas que envolvem moléculas de maior dimensão ficam limitadas unicamente à superfície externa dos cristais.

Para colmatar esta limitação surgiram os zeólitos hierárquicos que combinam as propriedades típicas dos zeólitos com um sistema poroso adicional, geralmente na gama dos mesoporos (2 a 50 nm), permitindo assim alargar a aplicabilidade destes materiais

a moléculas mais volumosas, especialmente em processos que ocorrem em fase líquida. [8]

Desde o início do século XXI, foram feitos muitos progressos no que diz respeito à síntese, caracterização e aplicação de zeólitos hierárquicos. Os métodos de preparação podem ser divididos em duas categorias: *top-down* ou métodos pós síntese e *bottom-up* ou síntese. [2]

Na tabela 1, encontram-se resumidos os diferentes métodos de preparação de zeólitos hierárquicos.

Tabela 1 - Resumo dos métodos de preparação de zeólitos hierárquicos.

Pós-síntese	Síntese
Dessilicação	<i>Templates</i> macios ou supramoleculares
Desaluminação	<i>Templates</i> rígidos
Modificação em meio básico mediado por <i>templates</i> de surfatantes	Aglomerção de nanozeólitos
	Zeólitos a partir de sólidos pré-formados

No presente trabalho apenas foram utilizados os métodos pós-síntese, pelo que apenas estes serão aprofundados em seguida.

2.1. Métodos pós-síntese

Nestes métodos, os zeólitos microporosos sofrem modificações de modo a criar estruturas hierárquicas, podendo envolver ou não a utilização de *templates*. [9]

Uma vantagem deste tipo de estratégia reside no facto de se partir de zeólitos comerciais, com propriedades catalíticas comprovadas e de os tratamentos envolverem geralmente reagentes de baixo custo.

- **Dessilicação**

Le Van Mao et al. [10] foram os pioneiros na utilização da técnica de remoção de silício dos zeólitos através de um tratamento básico, em 1994. Este método foi aplicado aos zeólitos ZSM5, Y e X, usando como base o carbonato de sódio. Os autores concluíram que a remoção de silício da rede do zeólito provocava alterações na estrutura e textura dos zeólitos.

Cizmek et al. [11] estudaram a remoção seletiva do silício através do tratamento alcalino com hidróxido de sódio no zeólito ZSM5, sintetizado com e sem remoção do *template* orgânico. Os autores concluíram que ocorria uma maior dissolução do silício no zeólito onde se tinha feito a remoção do *template* devido a esta estrutura estar mais predisposta ao ataque do hidróxido.

Mais tarde, em 1997, Le Van Mao et al. [12] desenvolveram um estudo centrado numa amostra de zeólito ZSM5 com poros de diâmetro 0,49 nm. Após remoção de silício com uma mistura de Na₂CO₃ e NaOH, realizaram uma ativação do material a temperaturas superiores a 300 °C, resultando num aumento do tamanho dos poros, obtendo-se uma distribuição de tamanho de poros estreita centrada em 0,56 nm.

Até ao ano de 2002 foram realizados diversos trabalhos onde se obtiveram zeólitos mesoporosos que apresentavam uma distribuição de tamanho de poros estreita. A partir deste ano, os autores Groen et al. [13,14] iniciaram o estudo do tratamento alcalino com soluções de NaOH no zeólito ZSM5, chegando à conclusão que se obtinham zeólitos com uma distribuição de mesoporos larga centrada em 10 nm. Estes autores continuaram os estudos na área da dessilicação, otimizando as condições do tratamento alcalino com NaOH para a modificação do zeólito ZSM5 [15,16] e zeólitos Beta, Ferrierite e Mordenite [17,18].

Após a otimização das condições de dessilicação do zeólito ZSM5, foram realizados estudos de diversas reações com vários zeólitos dessilicados como, por exemplo, o trabalho reportado por Song et al. [19], onde foi estudada a reação de aromatização do buteno com o zeólito ZSM5 dessilicado. Os autores concluíram que, comparativamente com o zeólito tradicional, as amostras dessilicadas apresentam uma maior conversão e uma menor desativação.

É de notar que, visto que o objetivo principal da dessilicação é a criação de mesoporos a fim de melhorar a atividade dos catalisadores em várias reações, em alternativa poderiam ser utilizadas sílicas mesoporosas (MCM-41, SBA-15, por exemplo). Tal não

é opção uma vez que estes materiais não possuem estabilidade e acidez elevadas como os zeólitos, não sendo por isso classificados como bons catalisadores. Os tratamentos alcalinos podem assim ser, em condições experimentais otimizadas, um método bastante promissor na criação de zeólitos hierárquicos permitindo manter parte da sua acidez e cristalinidade. [20]

- **Desaluminação**

A desaluminação consiste na remoção seletiva de alumínio da rede do zeólito. No presente trabalho esta técnica foi realizada com o intuito de remover espécies extra-rede, preparando assim o zeólito para receber as moléculas de surfatante.

Este método pode ser efetuado através de métodos térmicos ou tratamentos com recurso a ácidos, que foi o utilizado neste trabalho. Podem igualmente efetuar-se tratamentos com agentes quelantes (moléculas responsáveis pela formação de um complexo com estrutura em forma de anel através da sua conjugação por ligações covalentes dativas com iões metálicos), com foscénio e outros compostos clorados, recorrendo a soluções com sais de crómio, com fluoreto e composto fluorados, entre outros. [21]

Experimentalmente, os tratamentos ácidos são o processo de desaluminação que requer menos equipamento. Uma vez que são relativamente fáceis de realizar, muitos estudos encontrados na literatura reportam modificações estruturais através deste tratamento. Contudo deve realçar-se que a desaluminação, através do tratamento com ácido, é restrito a zeólitos estáveis em meios ácidos [22].

Nas amostras tratadas com ácido, normalmente HCl ou HNO₃, nenhuma espécie extra-rede bloqueia a porosidade, uma vez que são lixiviadas para a solução. Assim, são criados e desenvolvidos mesoporos desde que as lacunas formadas pela remoção dos átomos de alumínio não sejam reconstruídas. A fim de se obterem elevadas taxas de desaluminação, ocorrem elevadas perdas de cristalinidade, com a conseqüente perda de centros ativos. No entanto, em condições suaves e controladas, este tipo de tratamentos de desaluminação permite a preparação de sólidos com propriedades catalíticas bastante interessantes [22].

A remoção de alumínio da rede para posições extra-rede apresenta consequências diretas nas propriedades ácidas do zeólito, em especial nos centros de Brønsted [23,24]. No caso dos zeólitos com mais teor em sílica, como as estruturas do tipo MFI, a baixa concentração de alumínio dificilmente irá induzir a obtenção de qualquer mesoporosidade, uma vez que são criados poucos defeitos na rede do zeólito.

Os efeitos da desaluminação com tratamento ácido encontram-se representados na Figura 4:

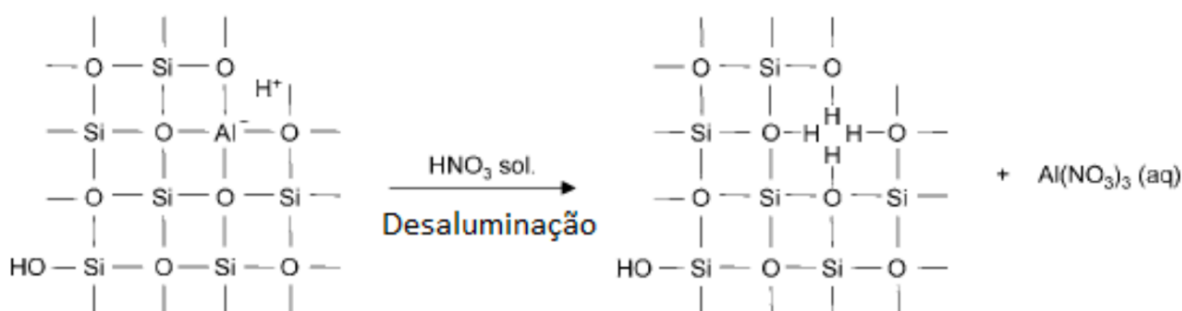


Figura 4 - Efeito do tratamento ácido na rede do zeólito. [25]

É de extrema importância referir que, apesar de os tratamentos de dessilicação e desaluminação, individualmente ou em conjunto, produzirem zeólitos hierárquicos, estes apresentam algumas desvantagens tais como: desenvolvimento de mesoporos com formas irregulares, distribuídos heterogeneamente e, por vezes, originando perdas significativas de cristalinidade dos materiais. Assim, no contexto deste trabalho, estes tratamentos foram realizados como pré-tratamento, em especial no caso do zeólito ZSM5, com o propósito de sensibilizar a estrutura para um tratamento mais eficiente que envolve a presença de um surfatante que atua como *template*. O fundamento deste método encontra-se descrito a seguir, bem como as vantagens relativamente aos tratamentos clássicos de dessilicação e/ou desaluminação.

- **Modificação em meio básico mediado por *templates* de surfatantes**

Ao longo do tempo, têm vindo a ser feitos bastantes progressos no âmbito da criação de zeólitos hierárquicos por tratamentos pós-síntese utilizando surfatantes como *templates*. Esta técnica começou por ser aplicada ao zeólito Y pelo grupo de Garcia-Martinez. [26] Estes autores usaram nos seus estudos iniciais uma amostra de zeólito Y com um razão Si/Al de 15 que foi modificado com NH₄OH juntamente com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB), sob pressão auto-gerada. Trata-se de um surfactante catiónico com peso molecular de 364,45 mol g⁻¹ cuja fórmula é C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br [27] e a sua concentração micelar crítica (CMC) é atingida a 1 mM [28]. Na figura 5 encontra-se uma representação ilustrativa da molécula de CTAB.

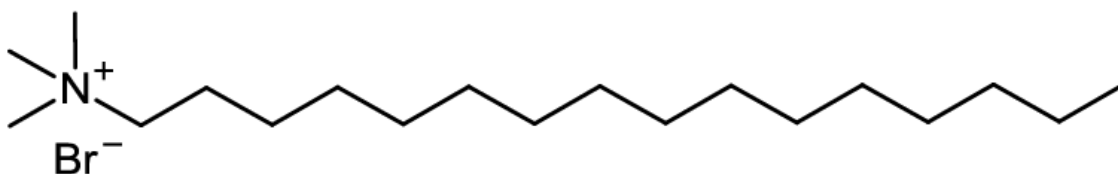


Figura 5 - Molécula de brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB).

Nos casos em que o mesmo zeólito possui uma maior quantidade de Al, isto é, para menores razões Si/Al os autores referem a necessidade de efetuar um pré-tratamento recorrendo a um meio ligeiramente ácido, utilizando por exemplo o ácido cítrico, com o objetivo sensibilizar a estrutura do zeólito com quebra de ligações Al-O, notando que a remoção de átomos de Al da estrutura deverá ser controlada para não causar defeitos na estrutura cristalina. [26,29] A Figura 6 ilustra o processo de formação dos mesoporos, onde num dado zeólito microporoso (**a**), as ligações Si-O-Si são abertas em meio básico (**b**), e em seguida ocorre um rearranjo do cristal de forma a acomodar as micelas do surfactante (**c**), e por fim o surfactante é removido durante a calcinação com ar e N₂ expondo-se desta forma os mesoporos (**d**). [26,29]

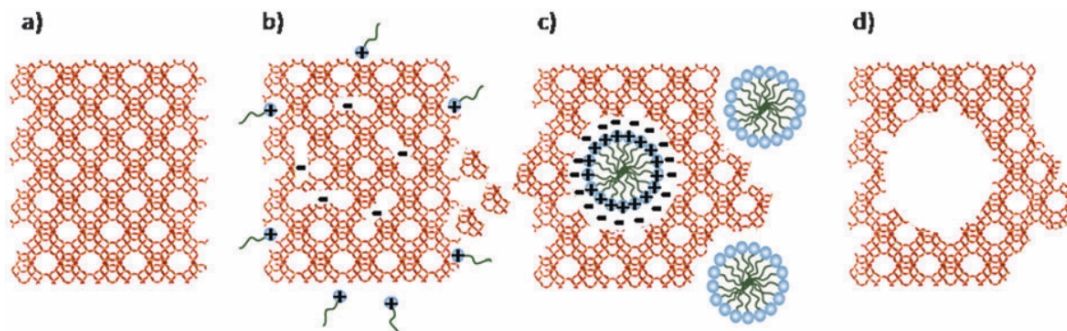


Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo de formação dos mesoporos. [30]

Através do tratamento com *template* de surfatante, verificou-se que os zeólitos modificados passaram a apresentar elevados volumes mesoporosos e distribuição de tamanho de mesoporos estreitas. Esta reorganização estrutural só se torna possível se o surfatante catiónico estiver presente quando a base quebra as ligações Si-O-Si, de modo a formar espécies com cargas negativas Si-O⁻, permitindo as interações necessárias entre o surfatante e o zeólito e prevenindo a dissolução dos cristais. Por outro lado, para que estas interações ocorram é necessário garantir que o pH da reação se encontre entre 9 e 11, não só para evitar a dessilicação excessiva, mas também para minimizar as interações hidrofóbicas do surfatante com a solução aquosa, garantindo assim o rearranjo dos cristais em torno das micelas criando-se mesoporos de forma organizada e de dimensão regular, sem comprometer algumas características importantes dos zeólitos como a razão Si/Al e a integridade física dos cristais, constituindo assim uma grande vantagem relativamente aos tratamentos clássicos de dessilicação e/ou desaluminação. [29]

O sucesso desta estratégia inovadora foi para além da vertente da investigação académica, tendo dado já origem a um catalisador com aplicação industrial, onde os catalisadores foram testados no *Technical Center W.R.Grace & Company*, Columbia, utilizado numa unidade de *hydrocracking*. [26]

Mais tarde a mesma estratégia foi estendida a outras estruturas zeolíticas, apresentando-se de seguida vários exemplos.

Galarneau et al. [31] analisaram a porosidade recorrendo à técnica de ressonância magnética nuclear com gradiente de campo pulsado (PFG NMR), técnica esta que permite examinar a difusão de adsorvatos em materiais porosos. Neste estudo, os autores determinaram o coeficiente de difusão do hexano tanto para os zeólitos convencionais como para zeólitos mesoporosos. Descartando a hipótese de formação de um material contendo uma fase amorfa mesoporosa (tipo MCM-41) e de um zeólito

microporoso após tratamento com o surfatante, os autores compararam estes valores com os obtidos tanto para um material puramente mesoporoso (Al-MCM-41), como para uma mistura física de Al-MCM-41 e o zeólito de estrutura FAU original (com quantidades de micro e mesoporosidade iguais ao material hierárquico preparado pelo método do surfatante). Os resultados obtidos demonstraram de forma inequívoca a natureza monofásica da estrutura FAU hierárquica, uma vez que este material possui uma difusividade efetiva maior que o zeólito convencional, mas também, um menor valor que o material puramente mesoporoso, comprovando assim a interconetividade entre os seus micro e mesoporos.

Ottaviani et al. [32], estudaram a reação de oxidação do ciclohexano através da imobilização do complexo de escorpionato de vanádio num zeólito hierárquico MOR. O zeólito foi preparado através de tratamentos alcalinos utilizando NaOH ou hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), na presença de surfatante (CTAB). Os autores verificaram que a utilização de agentes alcalinos distintos deu origem a amostras hierárquicas com diferentes propriedades texturais. Para MOR_NaOH, verificou-se um desenvolvimento de mesoporos na faixa dos 2-4 nm, juntamente com uma distribuição contínua de mesoporos maiores, sugerindo uma ancoragem mais eficaz do complexo de vanádio. Verificou-se ainda, através de imagens SEM, que após os tratamentos, é notória alguma perfuração e degradação das bordas do cristal, especialmente na amostra tratada com NaOH. No caso da amostra tratada com TPAOH, observou-se cristais de tamanho bastante reduzido, o que poderá indicar que o uso de uma base orgânica mais macia, o TPAOH, pode conduzir a um rearranjo cristalino mais eficaz, originando cristais de menores tamanhos. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que o zeólito MOR modificado por *template* de surfatante na presença de NaOH é um método promissor na geração de suportes com mesoporosidade otimizada, capazes de imobilizar de forma eficaz o complexo de escorpionato de vanádio, apresentando um comportamento catalítico eficaz para a oxidação do ciclohexano.

Talebian et al. [33], cujo estudo deu origem ao presente trabalho, estudaram a síntese dos zeólitos hierárquicos Y e ZSM5 utilizando uma abordagem pós-síntese com a finalidade de maximizar a performance no *cracking* catalítico. Neste caso, seguindo o procedimento adotado pelos autores do artigo, o pré-tratamento consistiu em duas etapas: tratamento alcalino com NaOH e ácido com H₂SO₄. Os autores verificaram, através das análises de caracterização, a presença de grandes áreas superficiais nos catalisadores hierárquicos em comparação com as amostras originais. Para além disso,

os zeólitos hierárquicos obtidos demonstraram uma excelente estabilidade hidrotérmica, tornando-os a escolha adequada para aplicação adicional como componentes de um catalisador de uma unidade FCC. Os catalisadores produzidos através de zeólitos hierárquicos exibiram um comportamento significativamente melhorado nos produtos de maior interesse tais como, gasolina (50,9% em peso), propileno (16,4% em peso), e olefinas (24,9% em peso), e uma menor produção de “gás seco” (2,05% em peso), quando comparados com a aplicação de zeólitos convencionais ZSM5 sintetizados como componentes de unidades FCC.

Para além de NH_4OH (utilizado no presente trabalho), podem ser utilizadas bases como NaOH ou hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH), sendo que o pH do meio reacional é crucial em qualquer das situações. [28,32,34]

Por fim, também outros surfatantes podem ser utilizados com por exemplo o brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB), o qual foi testado no trabalho desenvolvido por Martins et al. [28] onde foi demonstrado que a dimensão da molécula de surfatante utilizada tem influência na dimensão dos mesoporos formados como consequência do tratamento.

3. Zeólitos na reação de acilação de Friedel-Crafts

Atualmente, a aplicação de zeólitos na síntese de produtos químicos orgânicos e de química fina ou de especialidade está a despertar cada vez mais interesse na comunidade científica. A característica mais oportuna que os zeólitos possuem para serem utilizados como catalisadores em diversas reações é a presença dos seus poros únicos que lhes confere um ótimo controlo de seletividade na reação. [35]

As reações de Friedel-Crafts estão entre os tipos mais conhecidos de reações orgânicas de moléculas aromáticas. A sua designação deriva dos nomes dos dois químicos que as estudaram pela primeira vez em 1877, o francês Charles Friedel e o americano James Mason Crafts.

As reações de acilação de Friedel-Crafts são uma via sintética bastante interessante na obtenção de vários intermediários na síntese de produtos farmacêuticos, corantes, fragrâncias e agroquímicos. São geralmente realizadas na presença de catalisadores homogêneos do tipo ácido de Lewis, como AlCl_3 , ou ácidos fortes de Brønsted, como H_2SO_4 ou HF.

Por outro lado, o uso de zeólitos como catalisadores em reações em fase líquida é ainda limitado, uma vez que estes processos englobam moléculas de grandes dimensões que dificilmente se difundem para os centros ativos localizados no interior dos microporos. Com vista a superar esta desvantagem, o uso de zeólitos hierárquicos, ou seja, zeólitos com porosidade secundária, tem sido largamente reportado e discutido na literatura com resultados bastante promissores para diversas estruturas zeolíticas. [36]

Desde os trabalhos originais de Friedel e Crafts, o conhecimento sobre este tipo de reações tem vindo a expandir-se ao longo dos anos, levando à publicação de vários livros e artigos sobre o assunto. Uma das obras mais importantes foi o livro de quatro volumes "Friedel-Crafts and Related Reactions" editado por Bandini et al. [37], onde o autor afirma que diferentes tipos de reações podem ser consideradas do tipo Friedel-Crafts se ocorrerem sob o efeito catalítico de um tipo de ácido de Lewis ou de ácidos próticos.

As reações de Friedel-Crafts classificam-se em dois tipos: alquilações e acilações. Tal como o nome indica, a diferença encontra-se no tipo de substrato eletrófilo, um grupo alquilo ou acilo, respetivamente. Originalmente, os métodos utilizados na realização

destas reações, recorriam a AlCl_3 como catalisador e um halogeneto de alquila ou um haleto de acilo para alquilações ou acilações, respetivamente.

O mecanismo simplificado da reação de acilação clássica (análoga à alquilação) é representado na Figura 7, onde são esquematizadas as principais etapas:

- Formação do carbocátion com auxílio de AlCl_3 (catalisador da reação neste caso);
- Ataque do anel aromático com conseqüente formação de ligação C-C e um novo carbocátion intermediário;
- Por fim, dá-se a perda de um próton e posterior formação do produto de substituição acilado neutro.

É de notar que a formação de iões acílio é favorecida em solventes polares ou quando são utilizados ésteres de anidridos com ácidos fortes.

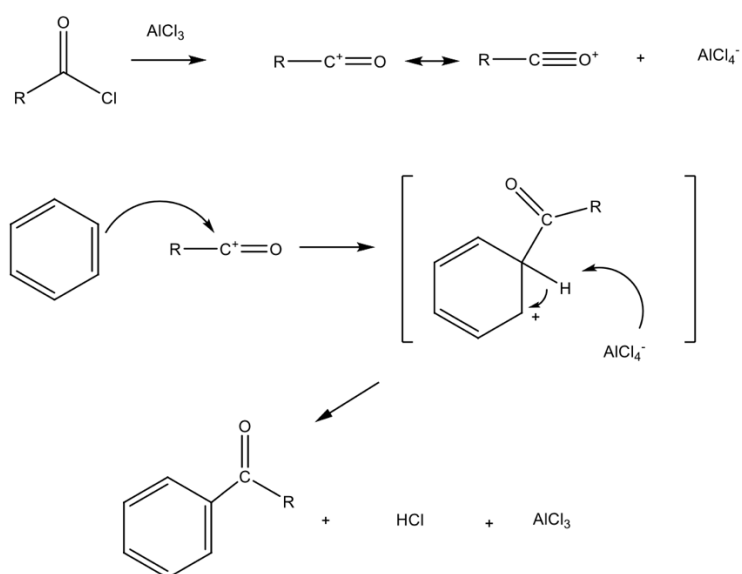


Figura 7 - Mecanismo geral da reação de acilação.

O conjunto de propriedades dos zeólitos, já descritas no presente capítulo, tornam estes materiais indispensáveis em reações onde são necessários catalisadores heterogêneos. [36]

Os primeiros registos de estudos que relatam o uso de estruturas zeolíticas como catalisadores em reações datam da década de 1960 e são atribuídos a Venuto e Landis. [38]

Sartori e Maggi [39] propuseram um mecanismo para a reação de acilação de Friedel-Crafts catalisada por uma estrutura zeolítica (Figura 8):

- O composto **3** (agente acilante), reage com o centro ácido de Brønsted da estrutura **2**, originando o íão acílio correspondente, que se encontra complexado com o centro ácido de Lewis do zeólito (**4**), estrutura esta que é o eletrófilo ativado para a reação, e ao ácido carboxílico correspondente (**5**), um dos produtos finais da reação;
- De seguida, entra o substrato (**6**), em que X, no presente trabalho, assume-se como átomos de oxigénio ou um grupo NH. Desta reação de **4** com **6**, obtém-se a estrutura **7**;
- À medida que os compostos químicos tendem para o equilíbrio, os produtos resultantes de **7**, assistem ao protão adjacente ao carbono com carga positiva, ser retirado e a voltar à estrutura;
- Assim, resultam os produtos acetilados **8** e **9**, sendo que **9** é sempre predominante. Para X=O, a abundância de **9** é praticamente 100%, enquanto que para X=NH, é aproximadamente 80%.
- A estrutura **1** é facilmente convertida na estrutura **2**, através da calcinação. A calcinação, regenera os centros ativos que se encontravam saturados com reagentes ou produtos que não foram consumidos ou desadsorvidos na reação anterior, respetivamente. Ocorre também a transformação dos centros ácidos de Brønsted em Lewis, preparando o zeólito para nova utilização. [40]

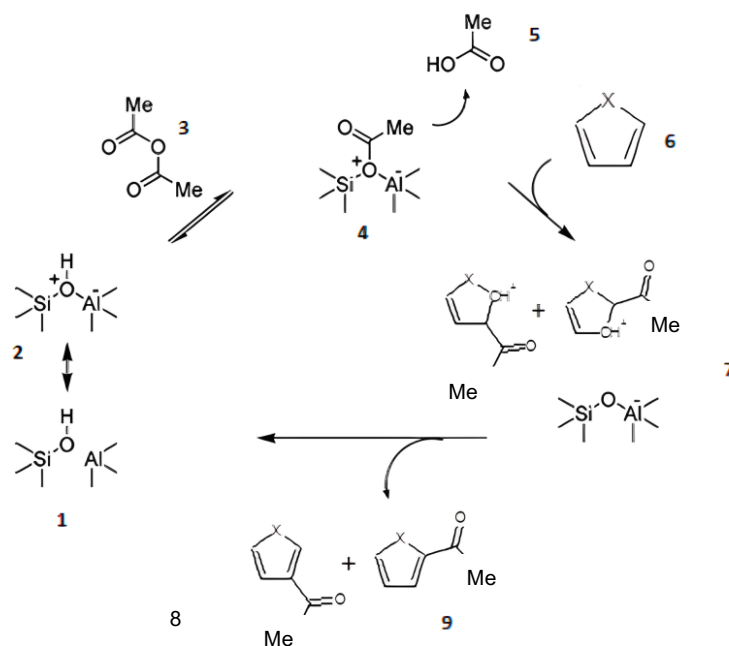


Figura 8 - Mecanismo reacional das interações entre zeólito e reagente na obtenção do produto da acilação de Friedel-Crafts. [40]

Foi demonstrada pelos autores a viabilidade da reação de acilação aromática e dos arranjos de Fries relacionados na presença de faujasites ácidas, bem como a obtenção de baixos rendimentos (na ordem de 1 a 5 %), causados pela rápida desativação do catalisador.

Apesar dos resultados não terem sido os melhores, os estudos foram continuando a surgir na comunidade científica, centrados em diferentes substratos, agentes acilantes, e solventes, bem como diversas estruturas zeolíticas operando sob diferentes condições de reação. [36]

Um dos investigadores mais empenhados no estudo do uso de zeólitos em reações de Friedel-Crafts foi Eric Durouane que juntamente com os seus colaboradores publicaram artigos de elevada relevância desde o final do século XX até ao início do século XXI [41,42], incidindo principalmente na estrutura zeolítica BEA.

Clerici [43], Sartori e Maggi [44], Liang et al. [45] e, mais recentemente, Nayak et al. [46], reviram detalhadamente a aplicação de diversas estruturas zeolíticas em reações de acilação de Friedel-Crafts na presença de um elevado número de substratos, onde, os mais estudados, são as estruturas FAU e BEA. [36]

De seguida, são apresentados alguns exemplos que representam um pouco dos estudos publicados nos últimos 10 anos sobre a aplicação de zeólitos e zeólitos hierárquicos em reações de acilação de Friedel-Crafts. É importante salientar que características como, a estrutura, a acidez e a textura dos zeólitos são bastante relevantes, bem como as condições experimentais utilizadas nas reações, e todas elas serão discutidas.

Bohström e Holmberg [47] prepararam ZSM5 hierárquico utilizando o procedimento descrito em [48], utilizando cloreto de poli(dialildimetilamónio) como *template* na criação de mesoporosidade. Verificou-se que o zeólito ZSM5 mesoporoso apresentava a mesma relação Si/Al que o material “mãe” (microporoso), bem como os mesmos padrões de difração. A caracterização textual efetuada revelou que o volume microporoso se mantinha praticamente inalterado enquanto que o volume mesoporoso quase duplicava (de 0,07 para 0,12 cm³ g⁻¹). O desempenho catalítico da amostra de ZSM5 micro e mesoporoso foi estudado na reação de acilação do 2-metilindole com anidrido acético, utilizando uma proporção molar de 2:1, respetivamente, a 85, 100 e 115 °C durante 24 h. No caso do zeólito microporoso, observou-se regioespecificidade, uma vez que apenas ocorreu acilação na 3^a posição do 2-metilindole, por outro lado, no zeólito mesoporoso, formou-se uma mistura de dois isómeros numa proporção de 3:2. O modelo cinético, baseado no mecanismo de reação de Eley-Rideal, permitiu a determinação da energia de adsorção, das constantes de velocidade e da energia de ativação da reação, tendo-se verificado, no caso do zeólito microporoso, uma maior constante de velocidade e uma menor energia de ativação, e no zeólito mesoporoso, observou-se uma maior energia de adsorção e um maior rendimento na temperatura mais alta estudada.

Os efeitos da introdução de mesoporosidade no zeólito ZSM5, aplicada na reação de acilação em fase líquida de compostos aromáticos volumosos, foram estudados por Kim et al. [49]. Os autores prepararam uma nano-esponja de zeólito com estrutura MFI, obtida através de uma síntese hidrotérmica utilizando C₂₂H₄₅- N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂- N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃. A nano-esponja de zeólito apresentou uma rede desordenada com camadas de zeólito com cerca de 2,5 nm de espessura, uma superfície externa muito grande (460 m² g⁻¹, em comparação com um zeólito convencional de estrutura MFI que apresenta uma superfície externa de cerca de 60 m² g⁻¹) e um volume mesoporoso de 0,5 cm³ g⁻¹ associado a uma distribuição estreita de diâmetros centrada a cerca de 4 nm, quando comparado com o zeólito MCM-41 que foi tido como material de referência (volume mesoporoso de 0,6 cm³ g⁻¹).

Os autores verificaram que a elevada área da superfície externa da nano-esponja de zeólito apresentava vários centros ácidos de Brønsted, apresentando assim todo o potencial para serem excelentes centros ativos catalíticos na reação de acilação de Friedel-Crafts em compostos aromáticos volumosos.

4. Cinética aplicada à Catálise Heterogénea

A ação de um catalisador sólido só se torna possível se as moléculas dos reagentes forem adsorvidas em centros ativos presentes na superfície, sendo necessário ter em conta a transferência dessas moléculas da fase fluida para a superfície do catalisador, onde se dá a reação química. De forma análoga, as moléculas dos produtos têm de sofrer dessorção e serem transferidas, no sentido inverso, para a fase fluida. Considerando um catalisador poroso, pode ser considerada a sequência de processos que engloba o mecanismo da reação catalítica, para uma reação de isomerização $A \rightarrow R$: [50]

- 1) Transporte dos reagentes da fase fluida para a superfície da partícula de catalisador (difusão externa);
- 2) Transporte dos reagentes no interior dos poros da partícula de catalisador (difusão interna);
- 3) Adsorção dos reagentes em centros ativos;
- 4) Reação química que envolve espécies adsorvidas (reação à superfície);
- 5) Dessorção dos produtos adsorvidos;
- 6) Transporte dos produtos através dos poros até à superfície externa da partícula do catalisador;
- 7) Transporte dos produtos da superfície externa da partícula de catalisador para a fase fluida.

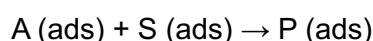
A descrição acima apresentada dá uma perspetiva global dos passos do mecanismo da ação catalítica na catálise heterogénea. Porém, existem situações em que o mecanismo acima pode ser simplificado. Por exemplo, na presença de sólidos não porosos ou de catalisadores onde os centros ativos se encontram concentrados na periferia das partículas, não é estritamente necessário ter em consideração as etapas de transporte no interior das partículas. Nas reações bimoleculares, ambos os reagentes podem ser adsorvidos no catalisador (mecanismo Langmuir-Hinshelwood) ou somente um deles

(mecanismo de Ridel-Eley). Os produtos da reação podem ficar adsorvidos nos centros ativos, competindo, ou não, com os reagentes. [50]

A cinética de reações em fase líquida catalisadas por zeólitos é descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, uma vez que permite explicar a competição entre os reagentes e produtos na ocupação do volume intracristalino do zeólito.[41] Na verdade, este modelo é mais adequado em relação a outros tal como o de Ridel-Eley pois reconhece que, embora apenas uma molécula de reagente seja adsorvida em cada centro ácido, outro (s) reagente (s) e produto (s) podem impedir o seu acesso aos mesmos. [51]

Drouane et al. [41] demonstraram que, o mecanismo de reação para a reação em questão, envolve a presença de um produto acilado nos centros ativos, podendo esta presença ser explicada devido à sua dificuldade e incapacidade, nomeadamente a temperaturas mais baixas, de sofrer dessorção devido à grande dimensão das moléculas e não à extensão da adsorção. Os autores afirmaram ainda que até resultados que provem o contrário, presume-se que a reação é em grande parte irreversível.

Em termos cinéticos, considerando a ausência de limitações na transferência de massa, sendo A o agente acilante, S o substrato aromático e P o produto aromático acilado, e uma vez que é razoável desprezar a existência de outras espécies pouco adsorvidas, como o solvente, a reação pode ser representada pela seguinte expressão: [52]



Com uma velocidade de reação dada pela expressão 1:

$$r = \frac{kK_A K_S [A][S]}{(1 + K_A [A] + K_S [S] + K_P [P])^2} \quad (1)$$

onde k representa a constante de velocidade, e K_A , K_S e K_P as constantes de equilíbrio de adsorção de cada um dos reagentes e do produto.

A equação 1 acima apresentada pode ser simplificada uma vez que num processo em fase líquida, e a temperaturas relativamente baixas, o volume intracristalino do zeólito é totalmente ocupado tanto pelos reagentes, mas também pelos produtos. Assim, o primeiro termo da equação 1, pode ser descartado em comparação com o termo

presente no denominador. Para além disso, as espécies A e S são adsorvidas de forma competitiva nos centros ácidos.

Durouane et al. [41,42], obtiveram para a razão K_A/K_S valores entre 1,4 e 1,7, sendo A o anisol e S o anidrido acético. Assim, a extensão da adsorção de A e S para o caso em questão, é essencialmente semelhante ao modelo utilizado, pelo menos do ponto de vista estatístico, e, portanto, assumindo esta situação como um comportamento geral, a equação pode ser ainda mais simplificada tomando $K_A \cong K_S$. Por fim, de forma a minimizar o número de variáveis ajustáveis, pode-se considerar também que $K_A \cong K_S \cong 1$, permitindo assim o cálculo de um valor relativo de K_P , representado por K_r , a partir da seguinte expressão simplificada:

$$r \cong \frac{k [A][S]}{([A] + [S] + K_r[P])^2} \quad (2)$$

Onde k representa a constante de velocidade da reação, K_r representa a razão entre a constante de equilíbrio de adsorção do produto e as constantes de equilíbrio normalizadas dos reagentes. Os valores dos parâmetros cinéticos ajustáveis, k e K_r , podem facilmente ser obtidos através de uma regressão não linear. É importante realçar que, estes parâmetros apenas proporcionam uma avaliação qualitativa do efeito das alterações nas características do zeólito e do substrato em processos cinéticos e de adsorção.

5. Caracterização dos zeólitos

5.1. Caracterização Estrutural – Difração de Raios-X

A difração de raios-X é utilizada na caracterização de materiais cristalinos e é uma técnica não destrutiva. Os raios-X são uma forma de radiação electromagnética com comprimentos de onda bastante mais curtos do que a luz visível e, conseqüentemente, mais energética. A gama de comprimentos de onda desta radiação está compreendida entre 0,1 e 100 Å, encontrando-se entre a radiação Gama e a radiação UV. [53]

Nos sólidos cristalinos existem planos compostos por camadas de átomos distribuídos segundo o próprio arranjo estrutural, planos estes que apresentam alta densidade atômica e, por conseguinte, eletrônica. [54]

Esta técnica baseia-se no fenômeno de difração da radiação e ocorre quando uma dada radiação electromagnética incide sobre partículas com dimensões semelhantes ao comprimento de onda dessa radiação. No caso particular da radiação na região dos raios-X, o seu comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias entre átomos numa ligação química. [1]

Considerando dois ou mais planos de uma dada estrutura cristalina, as imposições para que ocorra difração dos raios-X, dependem da diferença do percurso percorrido pelos raios-X e do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, a condição anteriormente explicitada é dada pela lei de Bragg, apresentada na expressão 3:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

onde,

- λ é o comprimento de onda da radiação incidente;
- d corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Índices de Miller) da estrutura cristalina;
- n é um número inteiro;
- θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido entre os planos cristalinos e o feixe incidente).

O esquema da Figura 9 ilustra o fenômeno de difração de raios-X pelos planos atômicos de um sólido cristalino, segundo a lei de Bragg:

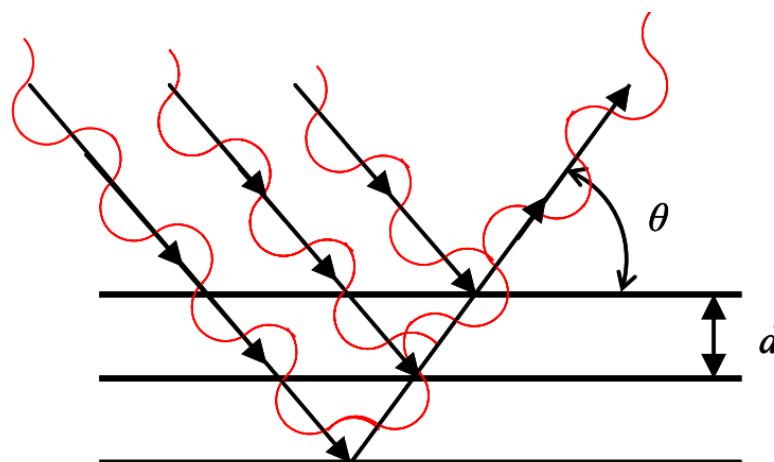


Figura 9 - Esquema da difração de raios-X com interferência construtiva dos fótons difratados. [1]

A técnica de difração de raios-X é bastante importante no que toca à caracterização dos zeólitos, dando informação acerca da posição angular dos picos de difração, intensidade e largura (Figura 10). [2]

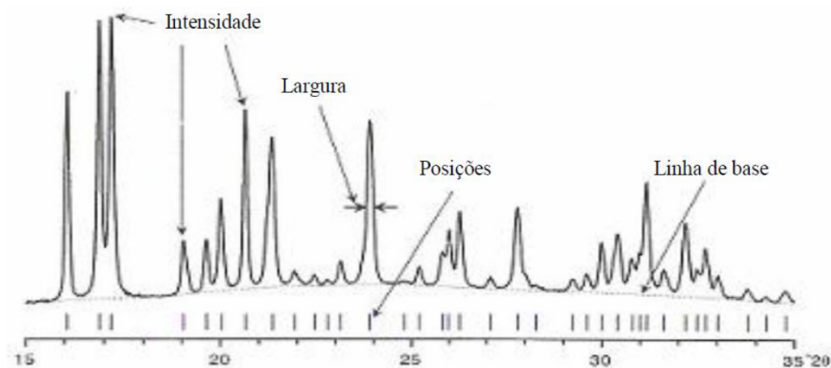


Figura 10 - Difractograma característico de um zeólito. [2]

Através da interpretação dos difractogramas é possível retirar a seguinte informação:

- A linha de base fornece informação acerca da presença ou ausência de material amorfo na amostra analisada;
- A intensidade dos picos está relacionada com a posição dos vários átomos existentes na célula unitária, sendo que a intensidade de cada reflexão depende das posições de todos os átomos presentes na célula e a mudança de um átomo provoca um efeito sobre a intensidade em todas as reflexões;
- A largura de cada pico fornece informação relativamente à qualidade da cristalinidade da estrutura e do tamanho dos cristais;
- Por fim, a posição em que cada pico se encontra é definida pela geometria da célula unitária na rede cristalina, sendo que, cada pico, representa pelo menos uma reflexão em que o valor de 2θ se encontra relacionado com o espaço existente entre os planos de uma mesma família. [2]

5.2. Caracterização Textural

A descrição anterior da caracterização estrutural não fornece informação sobre a textura do zeólito. Assim, é necessário efetuar uma caracterização textural que permite retirar informações acerca de área superficial específica, volume dos diferentes tipos de poros e distribuição de tamanho dos poros. Os poros podem ser classificados como microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm), classificação esta que depende da dimensão da abertura. [50]

A técnica que permite obter todos estes dados é adsorção de N_2 a -196 °C [40].

5.2.1. Isotérmicas de adsorção

De acordo com as recomendações da IUPAC, em 1985, as isotérmicas de fisissorção foram agrupadas em 6 tipos [55]. No entanto, ao longo dos últimos anos foram identificados vários novos tipos de isotérmicas que demonstraram estar diretamente relacionados com estruturas particulares de poros. Assim, nos dias de hoje são considerados, pela IUPAC, diferentes tipos de isotérmicas bem como diferentes tipos de histerese associados. Na Figura 11, encontra-se a atual classificação de isotérmicas: [55]

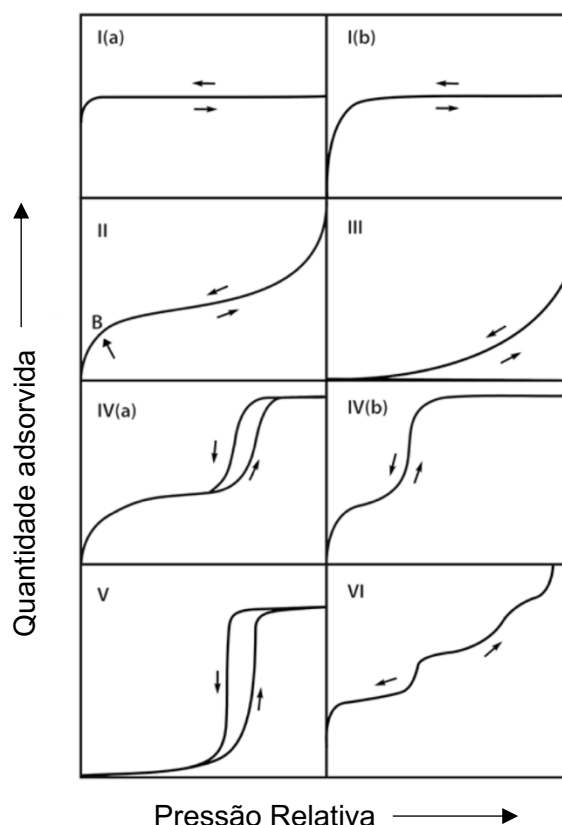


Figura 11 – Principais tipos de isotérmicas de fisissorção.[55]

- **Isotérmicas do tipo I:** características dos sólidos microporosos que apresentam superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo, carvões ativados e zeólitos. A adsorção a valores de pressão relativa (p/p^0) baixos deve-se a interações entre o adsorvente-adsorvato em microporos de dimensões moleculares (microporos estreitos) tendo como resultado um preenchimento de microporos a valores de pressão relativa baixos. A isotérmica do tipo I (a) diz respeito a materiais que possuem apenas microporos estreitos (largura <1 nm), enquanto que, as isotérmicas do tipo I (b) são características de materiais que

apresentam distribuições de tamanho de poros num intervalo mais amplo, incluindo assim microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (~ 2,5 nm).

- **Isotérmicas do tipo II:** características da fisissorção de gases em adsorventes macroporosos ou não porosos. A forma que apresentam resulta da adsorção em monocamada-multicamadas sem restrições para valores elevados de pressão relativa. O ponto B, de uma forma geral, corresponde ao preenchimento da monocamada, ou seja, da primeira camada.
- **Isotérmicas do tipo III:** este tipo de isotérmicas não apresenta ponto B, o que significa que não há formação de monocamada identificável. As interações entre adsorvente-adsorvato são relativamente mais fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em redor dos locais mais favoráveis, ou seja, sobre a superfície de um sólido macroporoso ou não poroso.
- **Isotérmicas do tipo IV:** são características de adsorventes com características mesoporosas, tais como muitos adsorventes industriais e sílicas mesoporosas. Neste caso, o comportamento de adsorção nos mesoporos é definida pelas interações adsorvente-adsorvato, mas também pelas interações entre as moléculas que se encontram no estado condensado.
- **Isotérmicas do tipo V:** assemelham-se bastante às isotérmicas do tipo III, podendo este facto ser explicado devido às fracas interações entre adsorvente-adsorvato. Estas isotérmicas observam-se nos casos da adsorção da água em adsorventes mesoporosos e microporosos hidrofóbicos.
- **Isotérmicas do tipo VI:** características de superfícies uniformes não porosas e representam adsorção camada a camada. A altura do degrau está relacionada com a capacidade da cada camada adsorvida enquanto a nitidez do mesmo depende da temperatura e do sistema em questão. Entre os melhores exemplos de isotérmicas do tipo VI encontram-se as obtidas com argón a baixa temperatura em negros de fumo. [55]

Apesar de diversos tipos de histerese terem sido relatados ao longo dos anos, a classificação atualmente em vigor foi proposta no relatório técnico da IUPAC de 1985 - e confirmada no relatório mais recente de 2015. [55] Assim, os diferentes tipos de histerese atualmente existentes são: H1, H2 (a e b), H3, H4 e H5 (Figura 12) e cada

uma delas está relacionada com as características das estruturas de poros bem como como o mecanismo de adsorção associado. [55]

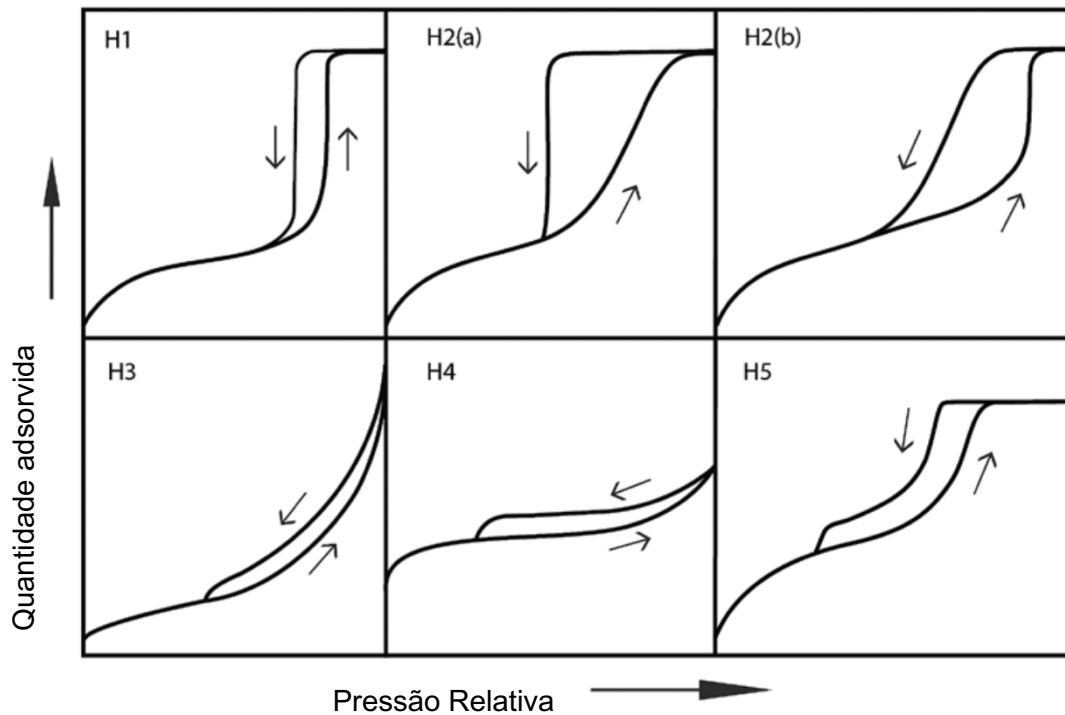


Figura 12 - Tipos de histerese possíveis de encontrar nas diferentes isotérmicas de fisissorção. [55]

- **Histerese do tipo H1:** está associada a materiais porosos maioritariamente constituídos por partículas esféricas de tamanho uniforme. É caracterizada pela existência de ramos de adsorção e desadsorção praticamente paralelos e tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição do tamanho dos mesoporos. (Ex: sílica mesoporosa SBA-15)
- **Histerese do tipo H2:** inicialmente atribuído à presença de poros em forma de “tinteiro”, mas mais recentemente admite-se que surge em casos onde existem defeitos devido à adsorção numa rede de poros interconectados. É observada em isotérmicas de muitos óxidos e os sub-tipos (a) e (b) traduzem estruturas de maior ou menor uniformidade de abertura de poros.
- **Histerese do tipo H3:** não apresenta um patamar a pressões muito elevadas; é característica de materiais compostos por agregados de partículas que dão origem a poros em forma de fenda. O ramo da adsorção é correspondente a uma isotérmica do tipo II. (Ex: cristais de boehmite (γ -AlO(OH)))

- **Histerese do tipo H4:** está associada à presença de poros estreitos em forma de fenda. O ramo de adsorção corresponde a uma isotérmica do tipo I+IV. (Ex: carvões ativados)
- **Histerese do tipo H5:** é um tipo de histerese bastante raro e é associado a estruturas que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados. [55]

5.2.2. Método t e α_s

Os métodos comparativos utilizados na determinação dos volumes porosos são o método t e o método α_s . Apenas o método α_s foi utilizado no presente trabalho pois permite ter uma curva de referência obtida num material não poroso com natureza química idêntica à das amostras em estudo.

Como se verá mais adiante, a determinação do volume microporoso é feita por extrapolação à origem da zona linear do gráfico. É ainda possível determinar a área externa a partir da reta, sendo esta proporcional ao declive. [56]

Para o método t , tal como o nome indica, a isotérmica experimental é transformada numa curva t que é representada através da razão n^{ads}/n^m para um dado valor de p/p^0 versus t , representativo da espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso, que é estimado através da seguinte expressão:

$$t = \left(\frac{n^{ads}}{n_m} \right) \sigma \quad (4)$$

onde,

- n^{ads} corresponde à quantidade adsorvida a uma determinada pressão relativa;
- n_m corresponde à quantidade adsorvida que corresponde à monocamada;
- σ corresponde à espessura média de uma única camada adsorvida.

Para calcular o parâmetro t , é aplicada a expressão de Harkins-Jura:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{0,5} \quad (5)$$

O facto de este método depender da determinação da monocamada do material de referência, constitui uma limitação ao seu uso.

No que toca ao método α_s , o parâmetro n_m é substituído por n_s que corresponde à quantidade adsorvida a uma pressão relativa (p/p^0) de 0,4, garantindo assim o preenchimento dos microporos: [54]

$$\alpha_s = \frac{n_{ads}}{n_s} \quad (6)$$

onde,

- n_{ads} corresponde à quantidade de moles adsorvidas a uma determinada pressão;
- n_s corresponde à quantidade adsorvida a uma pressão relativa (p/p^0) de 0,4 (ou seja, α_s toma o valor de 1 para $p/p^0 = 0,4$).

Assim, a isotérmica é transformada num gráfico α_s (α_s versus p/p^0), tornando-se dispensável a determinação da capacidade da monocamada.

Na Figura 13 reproduzem-se as representações dos diferentes gráficos t ou α_s de acordo com os diferentes tipos de adsorventes.

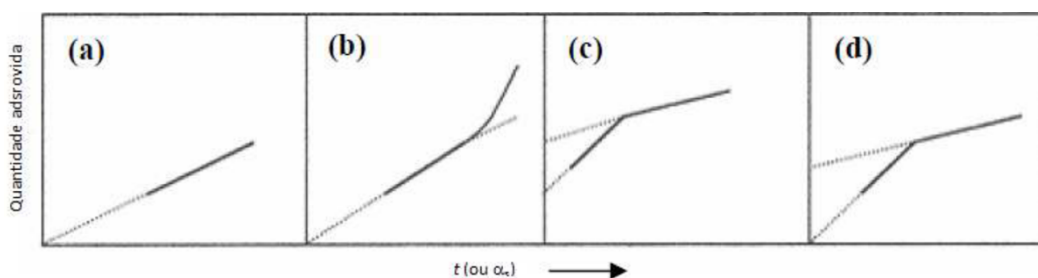


Figura 13 – Representação dos gráficos t ou α_s para adsorventes com diferentes porosidades. [2]

No caso (a), verifica-se que a representação é linear desde a origem, indicando a presença de um sólido com características de textura semelhantes às do sólido de referência, ou seja, com ausência de porosidade, sendo que adsorção se inicia em monocamada e posteriormente em multicamada.

Em (b), verifica-se um desvio positivo para valores elevados de α_s , o que sugere efeitos de capilaridade, demonstrando assim que se trata de um sólido mesoporoso.

Nos casos (c) e (d), verificam-se desvios negativos para valores baixos de α_s , sugerindo assim que os microporos existentes no adsorvente são preenchidos com adsorvato a valores de pressão bastante reduzidos. [40]

5.3. Caracterização Morfológica

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento é muito utilizada na observação direta da estrutura do catalisador permitindo uma ampliação no intervalo de 10^{-4} a 10^{-9} m. Esta técnica permite, através da análise das imagens obtidas, obter informações acerca da forma e tamanho das partículas, bem como a maneira como estas se encontram distribuídas, sendo assim considerada a técnica mais apropriada na caracterização morfológica dos cristais zeolíticos.

Os principais tipos de microscopia eletrónica são: [56]

- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM, acrónimo em inglês para *Scanning electron microscopy*);
- Microscopia eletrónica de transmissão (TEM, acrónimo em inglês para *Transmission electron microscopy*).

Ao passo que a SEM é mais utilizada no estudo da forma da amostra, a TEM apresenta-se mais vantajosa em relação à técnica anterior uma vez que fornece uma imagem com bastante definição, ou seja, permite a distinção de partículas com dimensões na ordem dos 0,2 nm. [2]

Neste trabalho ambas as técnicas foram utilizadas uma vez que são indicadas para caraterizar partículas com tamanho entre 10^{-7} e 10^{-4} m, como é o caso dos zeólitos.

II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresenta-se a descrição dos procedimentos experimentais relativos à preparação das amostras. Antes do tratamento em meio básico na presença do surfatante CTAB as amostras de ZSM5 foram sujeitas a dois pré-tratamentos: o primeiro com NaOH, seguido de um segundo tratamento ácido com H₂SO₄. No caso do zeólito Y apenas foi efetuado um pré-tratamento com ácido cítrico (C₆H₈O₇). São ainda listadas as técnicas de caracterização utilizadas e apresentada a descrição do procedimento utilizado nos ensaios catalíticos, bem como os procedimentos empregues na regeneração dos catalisadores.

2.1. Preparação das amostras

2.1.1. Pré-tratamento das amostras

⇒ **ZSM5** (*Zeolyst International*, CBV3024, Lote : 2200-99, Si/Al=30)

Uma vez que a amostra comercial se encontrava na forma amónio, esta foi calcinada na mufla por 6h a 550 °C, de acordo com o perfil de temperatura presente no Anexo I.

- **Tratamento Alcalino**

O procedimento utilizado foi baseado na metodologia reportada em [33]. Preparou-se uma suspensão do zeólito em 0,25 M de NaOH usando uma razão de volume 4 vezes superior à massa de zeólito. O tratamento foi realizado numa *hotte*, usando uma placa de agitação magnética com controlo de temperatura, (*IKA C-MAG HS7*), durante 1h a 80 °C, com refluxo. Após este tratamento a amostra foi recuperada por centrifugação (centrifuga *Hermlé*), durante 5 min a 6000 rpm. O material foi em seguida seco na estufa durante 24h, a 90 °C.

- **Tratamento Ácido**

O procedimento utilizado foi igualmente baseado no trabalho reportado na referência [33]. Deste modo, utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 0,6 M usando-se uma razão de volume 4 vezes superior à massa de zeólito, realizando-se o tratamento da amostra durante 3h a 80 °C, sob refluxo. Após este tratamento o sólido foi recuperado por centrifugação durante 5 min a 6000 rpm e posteriormente colocado na estufa a 90 °C durante 24h. A amostra resultante destes dois pré-tratamentos foi designada por ZSM5_P, sendo P “precursor”.

⇒ **Y** (*Zeolyst International*, CBV500, Lote 5000 N00322B, Si/Al=5,2)

No caso do zeólito Y foi apenas realizado um tratamento ácido com ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), tal como descrito em [28]. Preparou-se uma suspensão aquosa com o zeólito em 1 mmol de ácido cítrico por cada grama de zeólito. A suspensão ficou sob agitação contínua durante 1h à temperatura ambiente. A amostra foi recuperada por centrifugação durante 5 minutos a 6000 rpm, e em seguida foi lavada 3 vezes com água desionizada, igualmente por centrifugação. O sólido resultante foi seco na estufa a 90 °C de um dia para o outro. A amostra resultante deste pré tratamento foi designada de Y_P, sendo P “precursor”.

2.1.2. Tratamento alcalino na presença do surfatante Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB)

O procedimento experimental utilizado foi baseado na metodologia descrita na referência [33] para o ZSM5_P e na referência [28] para o Y_P.

No caso de ZSM5_P, preparou-se uma suspensão com 1,25 g de zeólito, 0,375 g de CTAB, e 80 mL de solução 0,3 M de NH_4OH . A suspensão ficou sob agitação contínua, à temperatura ambiente, durante 20 minutos. Em seguida, distribuiu-se a mistura por 4 autoclaves, cada uma com cerca de 40 mL de volume, tendo o cuidado de, em todos os casos, ocupar cerca de 1/2 do volume total da autoclave, para que a pressão auto gerada durante o tratamento na estufa fosse equivalente. As autoclaves ficaram na estufa, a 150 °C, durante 3, 6, 12, 24 e 48h, com o objetivo de ser estudado o efeito do tempo de tratamento nas propriedades dos materiais.

Posteriormente, para uma duração de tratamento definida de 6h, estudou-se o efeito da variação da quantidade de surfatante adicionado na modificação do ZSM5, utilizando como referência o valor de concentração micelar crítica (CMC). Foram preparadas amostras utilizando como múltiplos da CMC os seguintes valores: 5, 10 e 25.

No caso do Y_P, o processo foi idêntico, com exceção da massa de surfactante adicionado que neste caso foi 0,875 g. Uma vez que num trabalho anterior já tinha sido estudado o efeito da influência do tempo de tratamento no zeólito Y [28], tendo-se concluído que 12h era o tempo que apresentava melhores resultados, todos os tratamentos tiveram esta duração. Assim, neste caso, estudou-se apenas o efeito da variação da quantidade de surfatante adicionado utilizando como referência o valor de concentração micelar crítica (CMC). Os valores correspondentes aos múltiplos da CMC

do CTAB utilizados na preparação das amostras de zeólito Y modificado foram os seguintes: 5, 10, 25 e 50.

Em qualquer um dos casos, ao fim do tempo pré-definido, retiraram-se as autoclaves da estufa, colocaram-se sob fluxo de água fria durante cerca de 30 min para arrefecer as autoclaves e assim interromper os tratamentos hidrotérmicos. As suspensões foram centrifugadas durante 7 minutos a 6000 rpm e lavadas com água desionizada de modo a se recuperar o sólido. O sólido foi posteriormente colocado na estufa a secar durante uma noite (~17h) a 90 °C.

2.1.3. Permuta Iónica

De modo a garantir que o zeólito se encontrava na forma protónica, após a realização dos tratamentos procedeu-se à permuta iónica com NH_4NO_3 , usando o procedimento descrito em [57]. Preparou-se uma suspensão num balão onde se colocou o zeólito, e, tendo em conta uma razão de 25 cm^3/g de zeólito, adicionou-se o volume necessário de solução 2 M de NH_4NO_3 . Deixou-se a mistura sob refluxo durante 6h a 80 °C, sob forte agitação, após o que a suspensão foi centrifugada durante 7 minutos a 6000 rpm e lavada com água desionizada. O sólido recuperado foi seco durante a noite na estufa a 90 °C e posteriormente calcinado na mufla (*Nabertherm*, Controller B 170), de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo I, para obter a forma protónica.

De forma a facilitar a identificação das amostras, o nome dos catalisadores será representado da seguinte forma:

nome do zeólito_tempo (h)*_múltiplo da CMC

* O número de horas a que o zeólito foi submetido a tratamento dentro das autoclaves.

2.2. Caracterização das amostras

A caracterização das amostras obtidas foi efetuada por:

- Difração de raios-X (método dos pós);
- Adsorção de N₂ a -196 °C;
- SEM;
- TEM.

Os protocolos utilizados para a caracterização das amostras bem como a descrição do modo de funcionamento dos equipamentos/instalações encontram-se no Anexo II.

2.3. Testes Catalíticos

- **Substrato Furano: Síntese do 2-acetilfurano**

A reação foi realizada num balão de fundo redondo com 2 tubuladuras. Colocou-se o magnete dentro do balão e apenas a entrada do topo do balão ficou tapada com uma rolha e tarou-se este conjunto. De seguida, pesou-se a massa de zeólito a utilizar, recorrendo a uma balança analítica (*KERN ADB*), seguido da massa de anidrido acético e do furano (Tabela 2).

Tabela 2 - Massas necessárias dos reagentes para a obtenção de 2-acetilfurano.

Composto	n (mmol)	m (g)
Zeólito	-----	0,150
Anidrido Acético	0,0529	5,400
Furano	0,0106	0,723

Logo após a pesagem do furano colocou-se rapidamente a 2^a rolha na segunda entrada do balão, para evitar que o furano se evaporasse, e levou-se o conjunto para a hotte, juntando-o ao condensador que se adaptou à tubuladura de topo. De seguida, colocou-se o balão num banho de óleo, a 80 °C, com agitação contínua iniciando-se a contagem de tempo, tendo-se retirado cerca de 1 mL de amostra a 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos, usando uma seringa com um filtro (*Durapore*, 0,45 µm PVDF Membrane, 25 mm). Para analisar a composição da mistura reacional as amostras foram injetadas no cromatógrafo gasoso (*Perkin Elmer Auto-System*,

com detetor FID e coluna DB-5MS), usando uma micro-seringa de 1 μ L. As condições de análise encontram no Anexo III.

- **Substrato 1-Metoxinaftaleno: Síntese do 2-acetilmetoxinaftaleno**

O procedimento utilizado para o 1-metoxinaftaleno foi análogo ao descrito no parágrafo anterior para o caso do furano, diferindo, como seria de esperar, nas massas de reagentes utilizados.

Tabela 3 - Massas necessárias dos reagentes para a obtenção de 2-acetilmetoxinaftaleno.

Composto	n (mmol)	m (g)
Zeólito	-----	0,150
Anidrido Acético	0,0529	5,400
1-Metoxinaftaleno	0,0106	1,670

2.4. Estudos de Regeneração

Com o objetivo de verificar se os catalisadores produzidos eram reutilizáveis, efetuaram-se diversos ciclos catalíticos consecutivos da reação usando como substrato o furano. Os catalisadores à base do zeólito ZSM5 obtidos após cada ciclo catalítico foram submetidos a quatro tipos tratamento diferentes: tratamento térmico do sólido na mufla por 4h a 400 °C; lavagem com acetona (até cobrir o sólido) durante 1h a 60 °C, sob refluxo; secagem na estufa por 12h a 90 °C e lavagem com acetonitrilo (até cobrir o sólido) durante 1h. Com base nos resultados obtidos foram selecionados os dois melhores métodos para estudar também a regeneração de um catalisador à base do zeólito Y: lavagem com acetona durante 1h a 60 °C, com refluxo, e secagem na mufla a 400 °C por 4h.

De forma a facilitar a percepção do que foi feito neste estudo, abaixo encontram-se nas Figuras 14, 15 e 16 os esquemas resumo, bem como a sua explicação detalhada no Anexo IV.

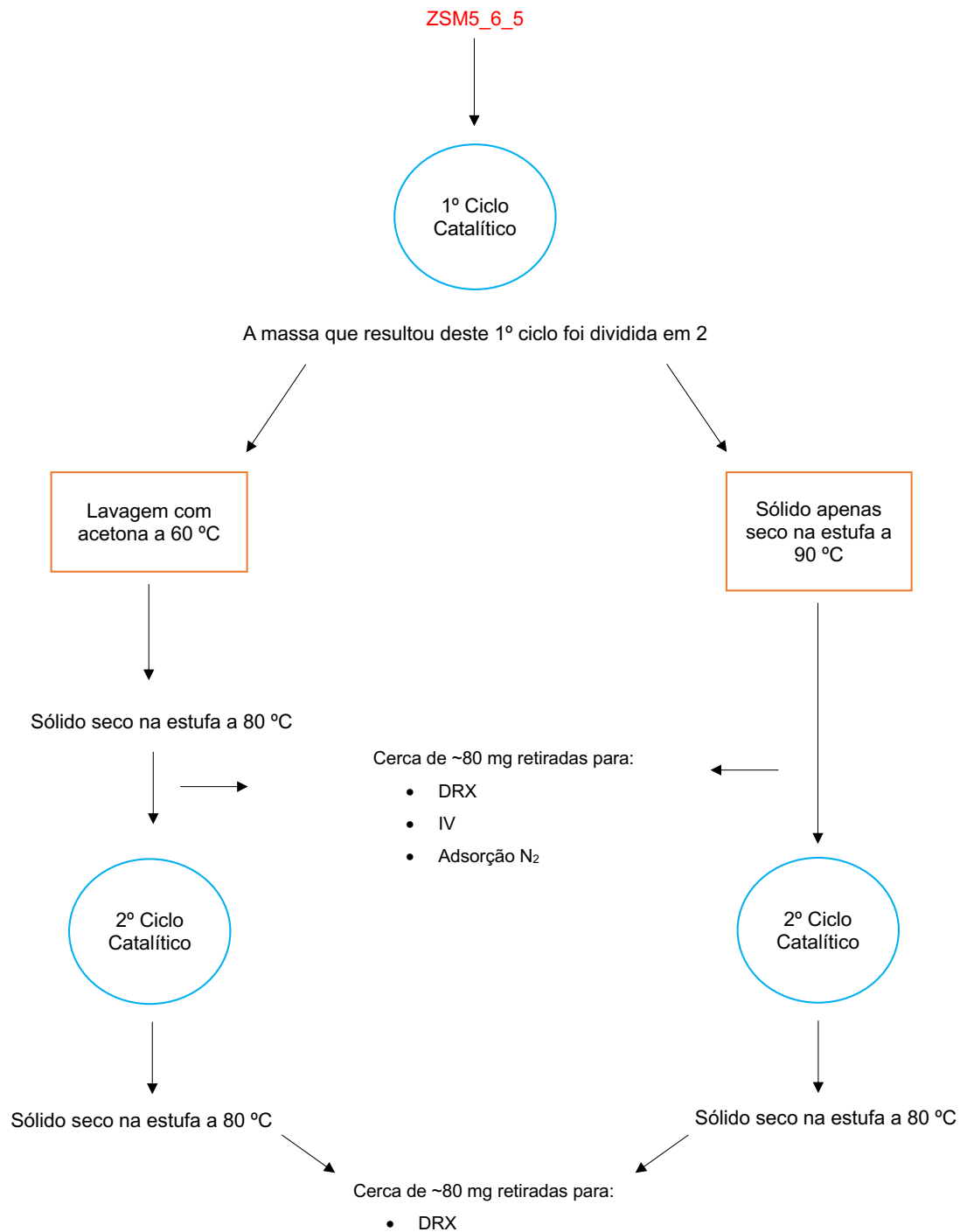


Figura 14 – Tratamentos de regeneração da amostra ZSM_6_5 por lavagem com acetona a 60 °C e sólido apenas seco na estufa a 90 °C.

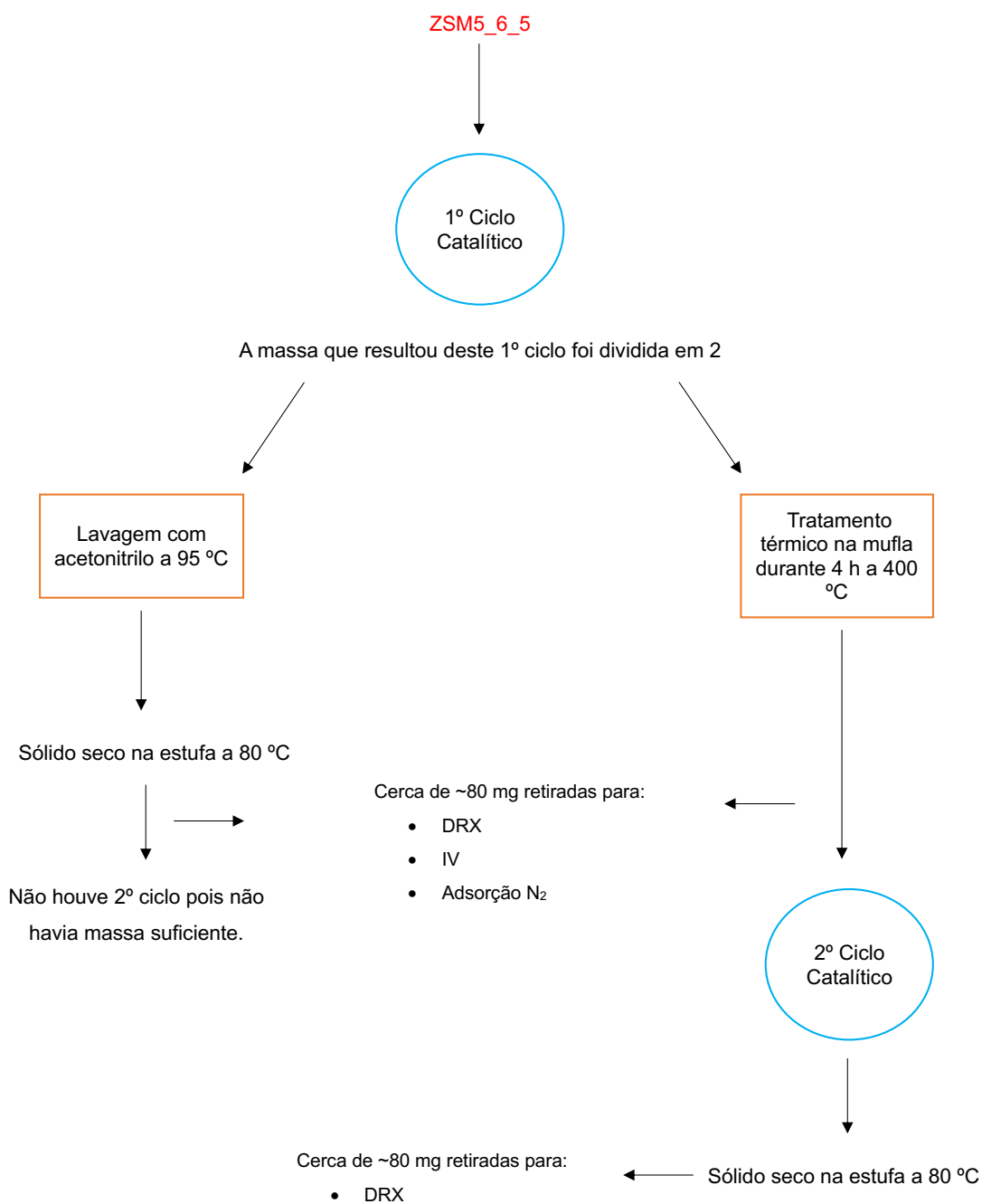


Figura 15 - Tratamentos de regeneração da amostra ZSM_6_5 por lavagem com acetonitrilo a 95 °C e tratamento térmico na mufla durante 4h a 400 °C.

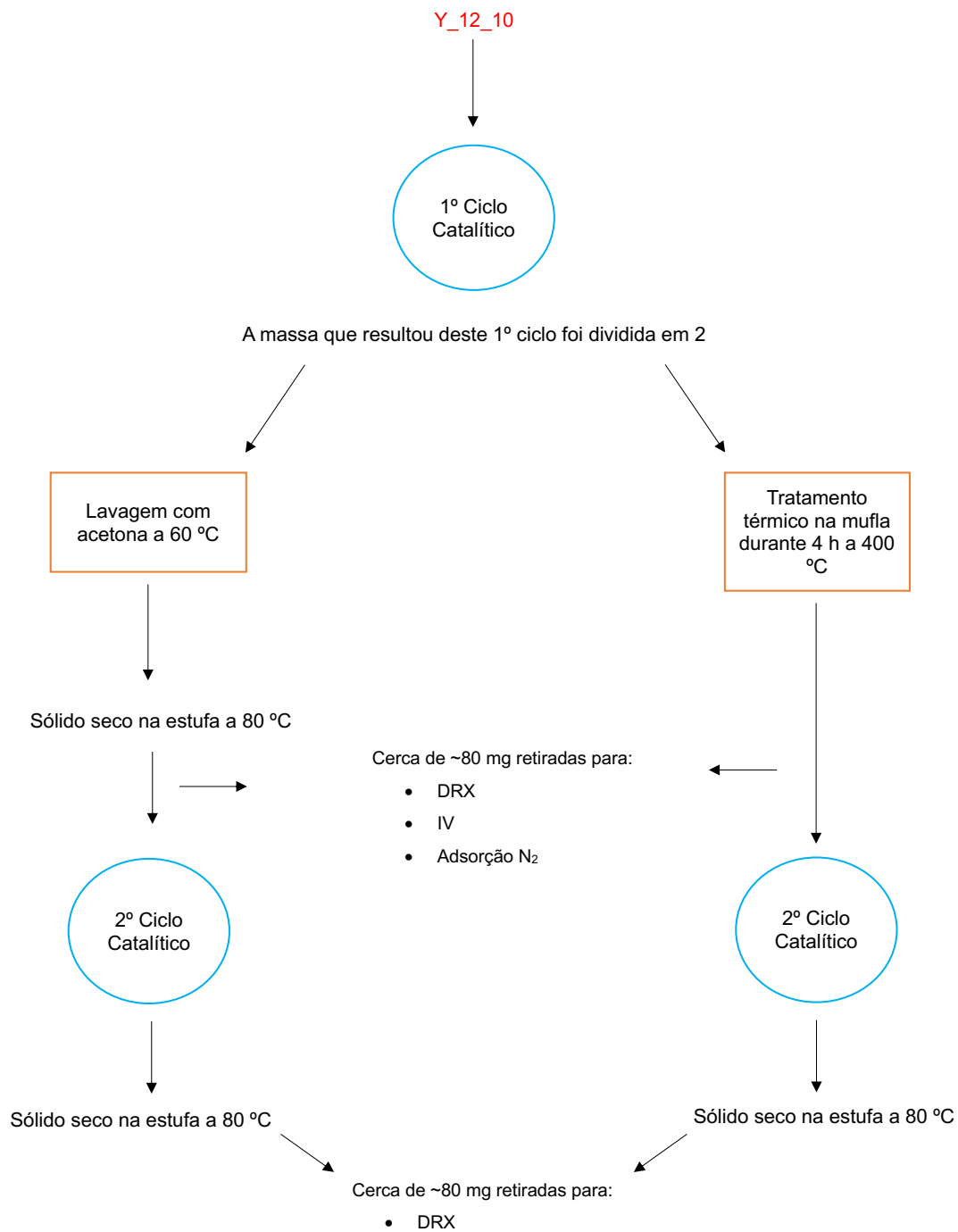


Figura 16 - Tratamentos de regeneração da amostra Y_12_10 por lavagem com acetona a 60 °C e sólido apenas seco na estufa a 90 °C.

III. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1. Caracterização Estrutural

3.1.1. Difração de Raios-X

De modo a verificar a influência dos tratamentos na estrutura cristalina dos materiais, recorreu-se à difração de raios-X pelo método dos pós.

Através deste método é possível retirar informação relevante acerca da posição dos picos característicos da estrutura dos zeólitos. Outra informação que se pode retirar é a intensidade relativa dos picos, que diz respeito à manutenção ou diminuição da cristalinidade em relação ao material de partida.

Abaixo, encontram-se apresentados nas Figuras 17 e 18 os difractogramas das amostras da partida ZSM5 e dos materiais obtidos após os diversos tratamentos. Na Figura 17 estão apresentados os resultados referentes às amostras em que foi estudado o efeito do tempo e na Figura 18 as amostras relativas ao estudo da influência da quantidade de CTAB. Na Figura 19 apresentam-se os difractogramas da amostra de zeólito Y e dos materiais modificados.

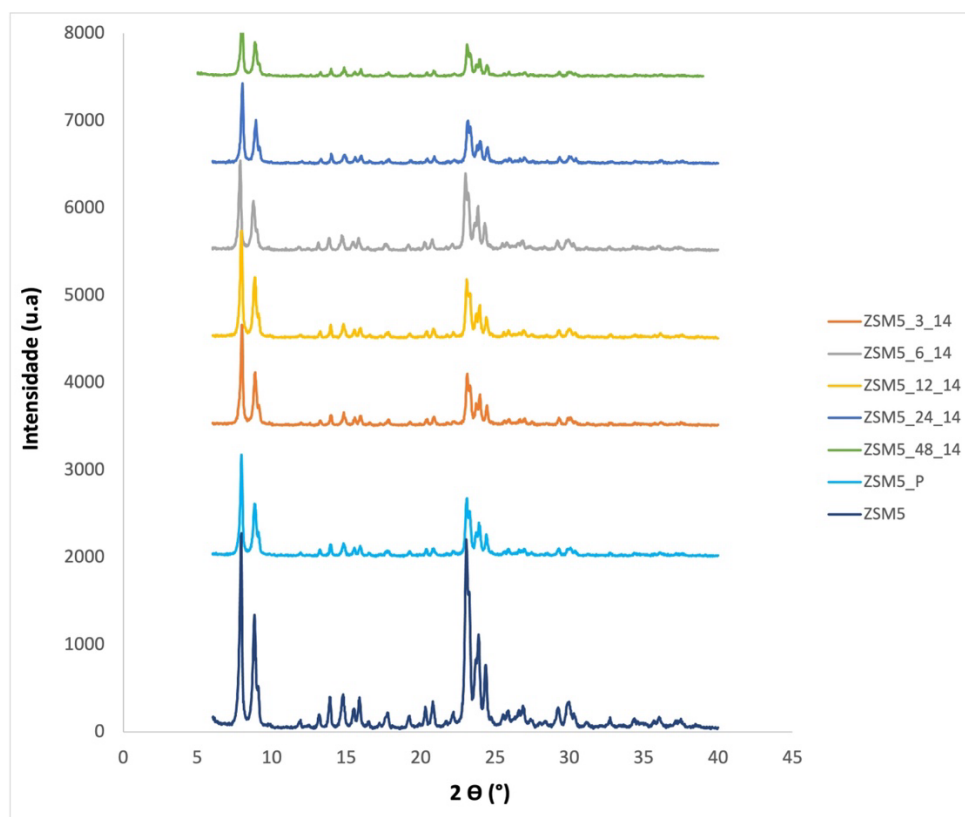


Figura 17 - Difractogramas do zeólito de partida ZSM5, do precursor ZSM5_P e das amostras modificadas com tempos de tratamento entre 3 e 48h.

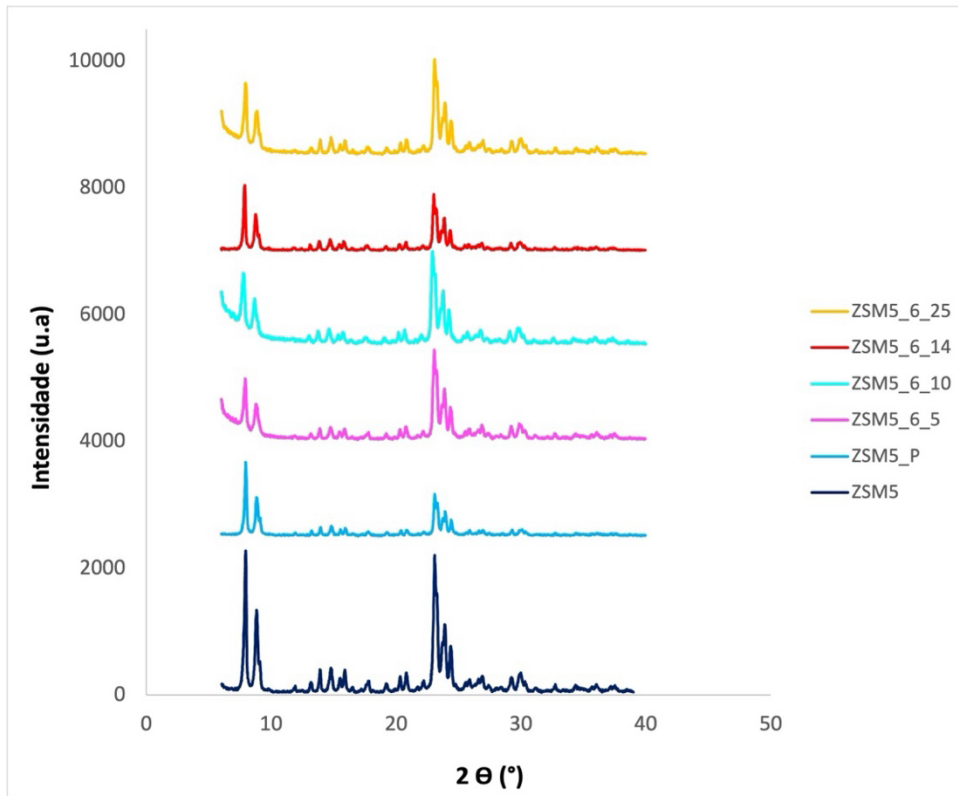


Figura 18 - Difractogramas do zeólito de partida ZSM5, do precursor ZSM5_P e das amostras tratadas durante 6h com diferentes quantidades de CTAB.

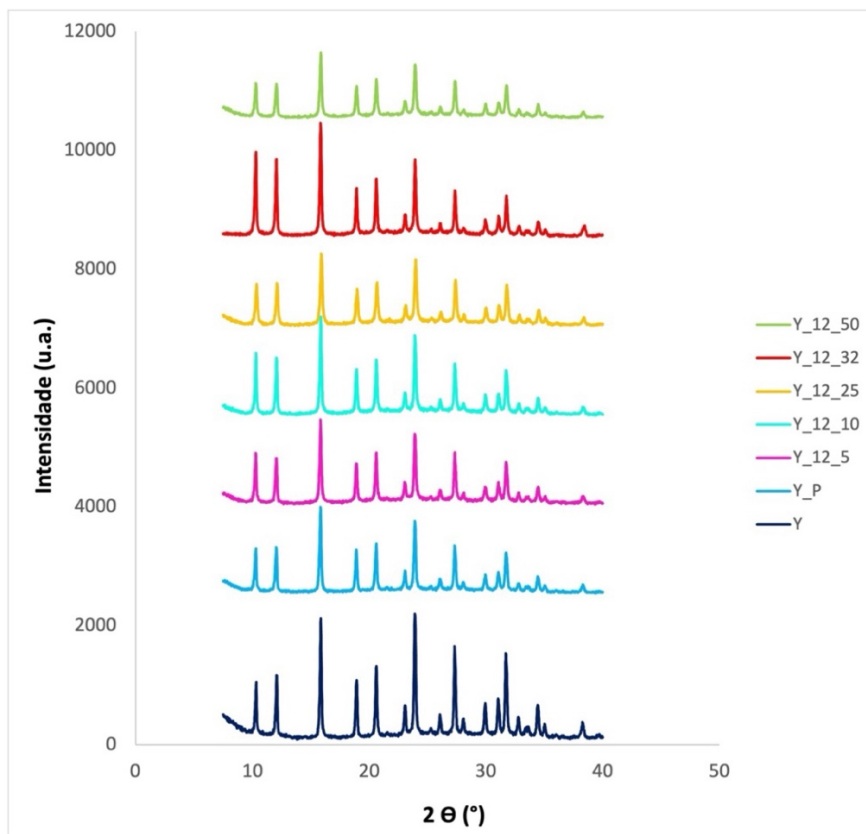


Figura 19 - Difractograma do zeólito de partida Y, do precursor Y_P e das amostras tratadas durante 12h com diferentes quantidade de CTAB.

Desde logo, verifica-se que os padrões de difração apresentados nas Figuras 17, 18 e 19, quer para as amostras de partida, quer para as amostras modificadas correspondem às estruturas pretendidas. [58]

Os difractogramas dos materiais de partida e modificados demonstram uma ordenação cristalina de longo alcance em todos os casos, verificando-se que a estrutura cristalina é mantida em todos os casos.

A partir da Figura 17 é ainda possível verificar que, entre as amostras modificadas, a amostra que apresenta picos mais intensos, relativamente à amostra comercial/inicial, é a amostra ZSM5_6_14, ou seja, a que esteve 6h dentro das autoclaves, indiciando que este é o tempo ótimo de permanência nas autoclaves.

Nas tabelas 4, 5 e 6 apresentam-se os valores de cristalinidade relativa das amostras modificadas. Os valores de cristalinidade foram obtidos através da seguinte expressão:

$$\% \text{ de Cristalinidade} = \frac{\sum A_{\text{amostra}}}{\sum A_{\text{amostra de partida}}} \times 100\% , \quad (7)$$

em que A corresponde à área específica da amostra em estudo.

De modo a quantificar a perda de cristalinidade, consequência dos tratamentos, o grau de cristalinidade foi calculado, posteriormente ao cálculo do valor das áreas, recorrendo-se à integração das mesmas com a ferramenta *Spectragryph*®, seguindo para o zeólito ZSM5 o método descrito em [59] e para o zeólito Y o método descrito em [28].

Para a determinação dos valores de cristalinidade do zeólito ZSM5, foi tido em conta o seguinte intervalo: $22,5 - 25^\circ 2\theta$. Para o zeólito Y, os picos tidos em conta foram os seguintes: 331, 333, 440, 533, 642, 555, e 664.

Tabela 4 - Cristalinidade do precursor (ZSM5_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do tempo considerando como padrão a amostra de partida ZSM5.

Amostra	Cristalinidade (%)
ZSM5	100
ZSM5_P	31
ZSM5_3_14	27
ZSM5_6_14	40
ZSM5_12_14	32
ZSM5_24_14	24
ZSM5_48_14	15

Tabela 5 - Cristalinidade do precursor (ZSM5_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do efeito dos múltiplos da CMC tempo considerando como padrão a amostra de partida ZSM5.

Amostra	Cristalinidade (%)
ZSM5	100
ZSM5_P	31
ZSM5_6_5	75
ZSM5_6_10	81
ZSM5_6_14	40
ZSM5_6_25	77

Tabela 6 - Cristalinidade do precursor (Y_P) e materiais obtidos a partir do mesmo, estudo do efeito dos múltiplos da CMC tempo considerando como padrão a amostra de partida Y.

Amostra	Cristalinidade (%)
Y	100
Y_P	56
Y_12_5	64
Y_12_10	68
Y_12_25	66
Y_12_32	68
Y_12_50	52

Os resultados apresentados na tabela 4, demonstram que existe uma diminuição quase constante da cristalinidade à medida que o tempo de tratamento é prolongado, verificando-se também pela Figura 17 que ocorre uma diminuição da intensidade dos picos, indicativa da perda de cristalinidade. A exceção é a amostra ZSM5_6_14, que em comparação ao valor estimado para a amostra ZSM5_3_14, observa-se alguma recuperação da cristalinidade, podendo ser assim considerado que o tempo ótimo de tratamento são as 6h. Após esta recuperação de cristalinidade, observa-se novamente um decréscimo da mesma na amostra ZSM5_12_14 que depois se mantém até ao tempo das 48h.

No caso das amostras ZSM5 onde foi feito o estudo do efeito dos múltiplos da CMC do CTAB, verifica-se que as amostras ZSM5_6_5, ZSM5_6_10 e ZSM5_6_25 são as que apresentam uma maior conservação de cristalinidade em relação à amostra de partida. Apesar de existir uma pequena diferença no valor da cristalinidade de umas amostras para as outras, através da análise da Figura 18, verifica-se que a intensidade dos picos para as três amostras mantém-se, praticamente, inalterada, ou seja, não se verificam alterações estruturais.

Verifica-se também através da tabela 5 que a amostra ZSM5_6_14 apresenta uma baixa cristalinidade em relação às outras amostras modificadas, sendo este facto bem visível através da Figura 18, onde observamos que da amostra ZSM5_6_10 para a amostra ZSM5_6_14 ocorre uma diminuição na intensidade dos picos, que é posteriormente recuperada na amostra ZSM5_6_25 e refletida no valor de cristalinidade da mesma.

No caso das amostras do zeólito Y, tabela 6, as diferenças na percentagem de cristalinidade não parecem ser tão evidentes, mantendo-se praticamente constantes. Como efeito, através da análise da Figura 19, verifica-se que as intensidades dos picos de cada uma das amostras (exceto a amostra de partida, Y), mantêm-se bastante idênticas, justificando assim o facto de não existirem grandes oscilações na cristalinidade das amostras à medida que a quantidade de CTAB aumenta.

3.1.2. Caracterização morfológica por SEM e TEM

Com o objetivo de estudar o efeito dos tratamentos alcalinos assistidos pelo surfatante CTAB na topologia e morfologia dos cristais foram selecionadas algumas amostras para análise por SEM e TEM.

Na Figura 20 apresentam-se as imagens de SEM da amostra de partida do zeólito ZSM5 e das amostras que sofreram tratamentos com duração compreendida entre 3 e 48h.

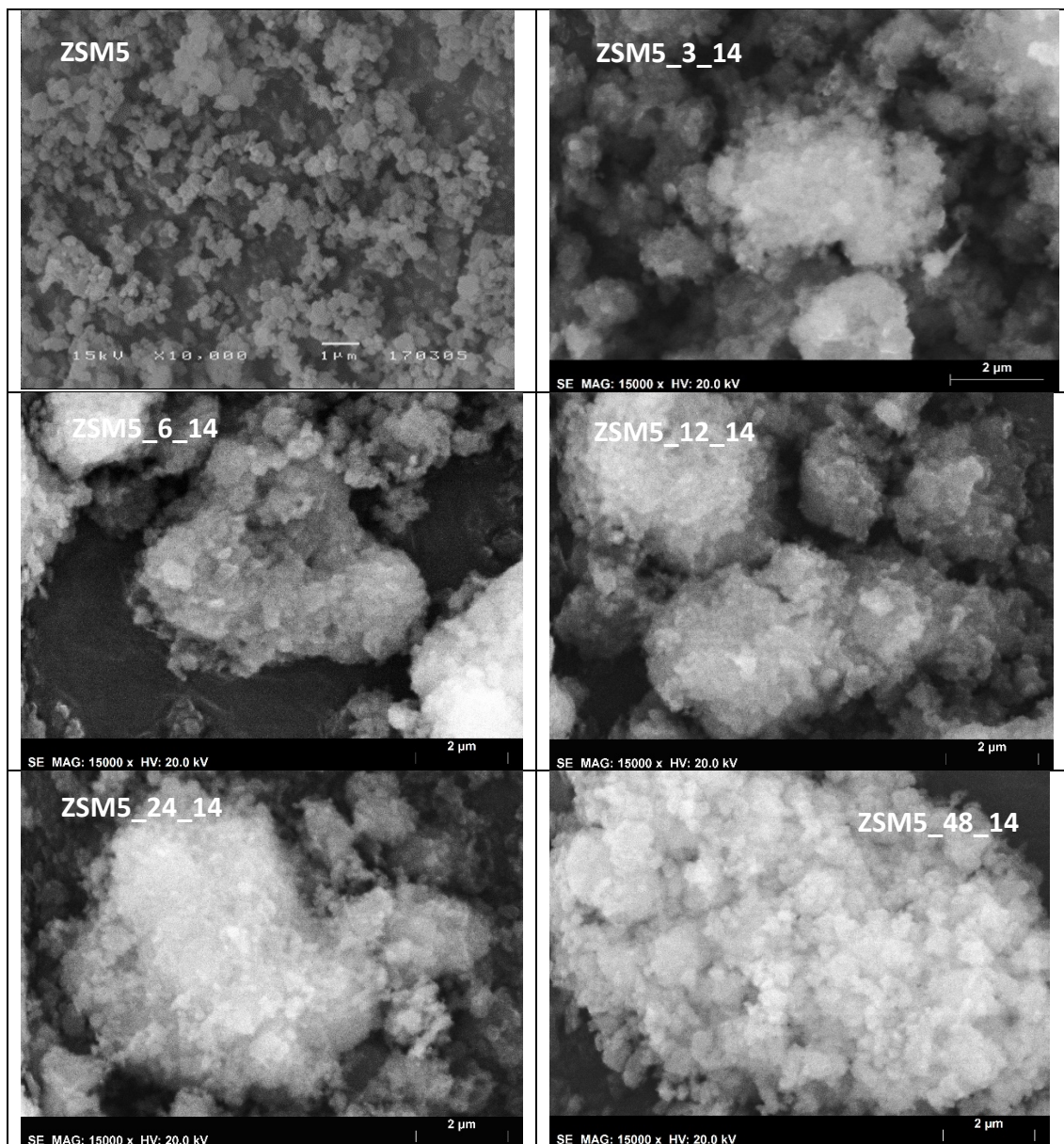


Figura 20 – Imagens de SEM do zeólito de partida ZSM5 e das amostras modificadas com tempos de tratamento de 3 a 48h.

A análise das imagens demonstram que quer o material de partida quer as amostras modificadas apresentam-se sob a forma de aglomerados de pequenos cristais. Estes aglomerados parecem ficar com maiores dimensões à medida que o tempo de tratamento evolui de 3 para 48h.

Nas Figuras 21 e 22 apresentam-se as imagens de TEM das amostras comerciais dos zeólitos ZSM5 e Y bem como de amostras modificadas seleccionadas.

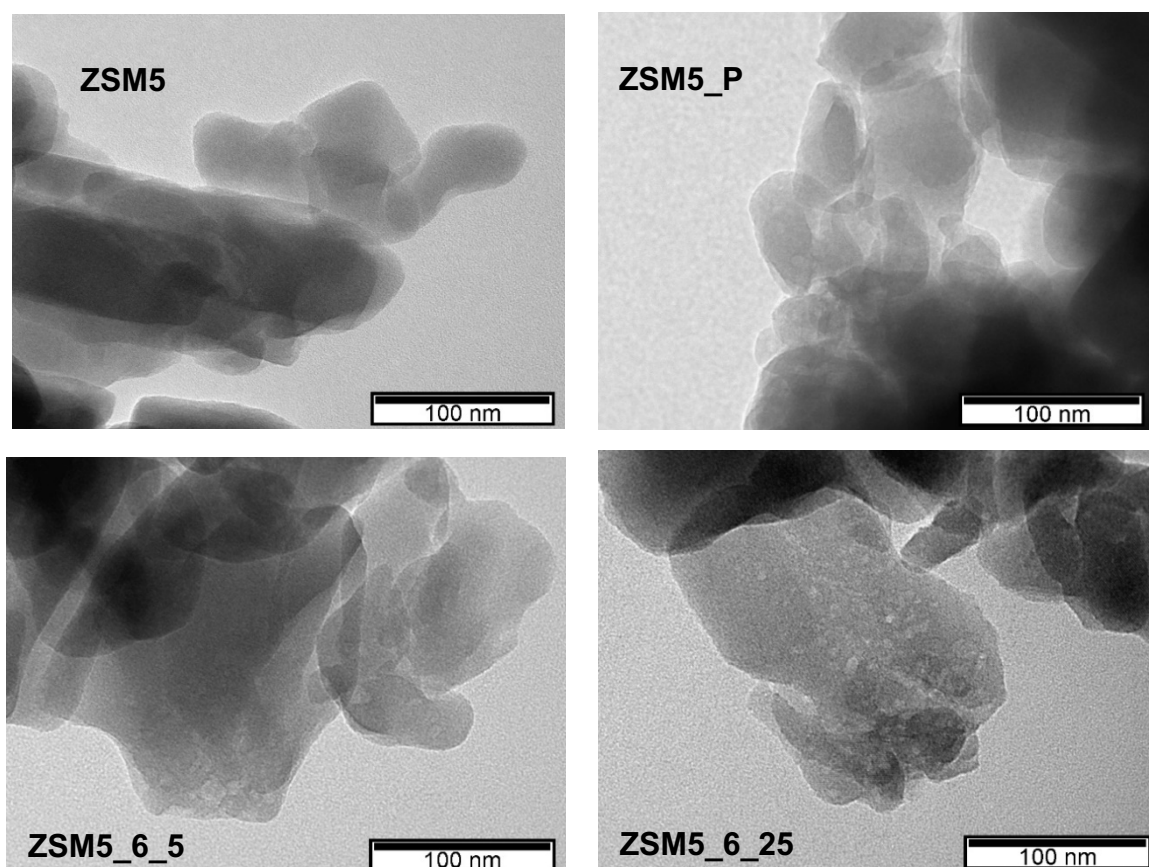


Figura 21 - Imagens de TEM do zeólito ZSM5 comercial e de amostras modificadas seleccionadas.

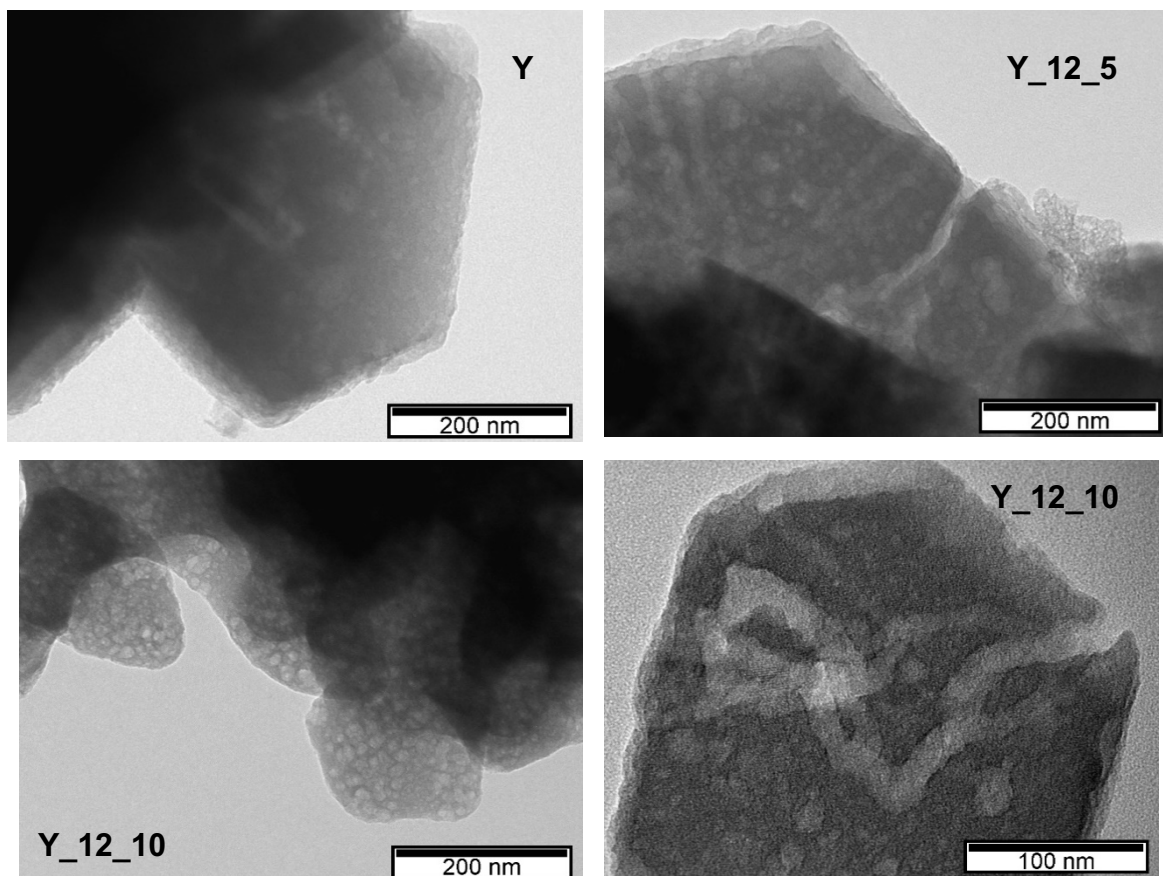


Figura 22 - Imagens de TEM do zeólito Y comercial e de amostras modificadas selecionadas.

A análise das imagens das amostras de ZSM5 modificadas na presença de CTAB (Figura 21) permite verificar a presença de zonas mais claras correspondentes a ausência de material, seguramente em resultado do rearranjo estrutural/corrosão da estrutura em consequência dos tratamentos efetuados. Podem de facto visualizar-se algumas zonas translúcidas com dimensão que podem ser atribuídas à presença de mesoporosidade larga.

Através da análise das imagens reproduzidas na Figura 22, verifica-se que no caso das amostras de zeólito Y modificado, como os cristais são de maiores dimensões as alterações, que se demonstram igualmente pelos dados de adsorção de N_2 , mais à frente apresentados, vêm-se com mais clareza. É interessante referir o caso da imagem da amostra Y_12_10 (100 nm) onde se nota o que se pode designar por um “túnel”, podendo indicar que quando se tem CTAB numa concentração 10x superior à CMC as micelas terão tendência a evoluir para a forma de bastonetes.

3.2. Caracterização Textural

3.2.1. Isotérmicas de Adsorção N₂

A caracterização textural das amostras foi obtida através da adsorção de azoto à temperatura de -196 °C, como mencionando no capítulo 1. Este tipo de ensaio tem por objetivo verificar a influência dos tratamentos efetuados nas propriedades texturais dos zeólitos. A Figura 23 corresponde às isotérmicas das amostras onde foi estudado o efeito do tempo de tratamento no caso da amostra ZSM5 e as Figuras 24 e 25 correspondem às isotérmicas das amostras onde foi estudado o efeito dos múltiplos da CMC, para os zeólitos ZSM5 e Y, respetivamente.

- **ZSM5**

As isotérmicas da amostra de partida e das amostras modificadas que se apresentam nas Figuras 23 e 24 são uma combinação de isotérmicas do tipo I e do tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC) [55] evidenciando assim a presença de microporosidade intrínseca do zeólito mas também a alguma mesoporosidade já existente na amostra de partida e que foi posteriormente desenvolvida durante os tratamentos.

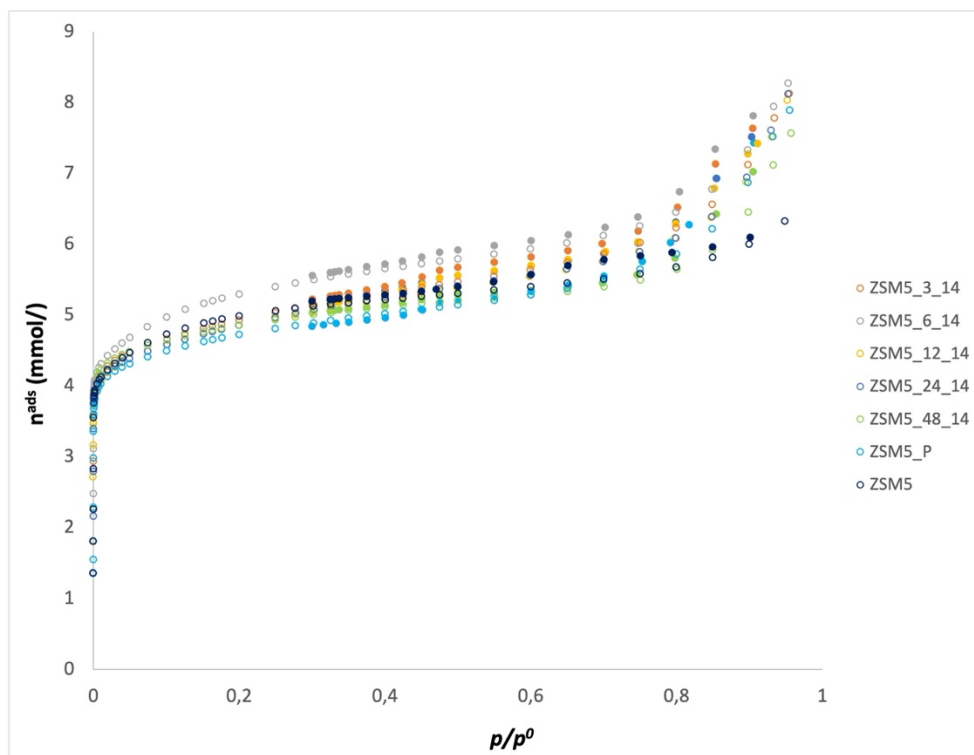


Figura 23 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do ZSM5 inicial e amostras modificadas no estudo do efeito do tempo de tratamento. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.

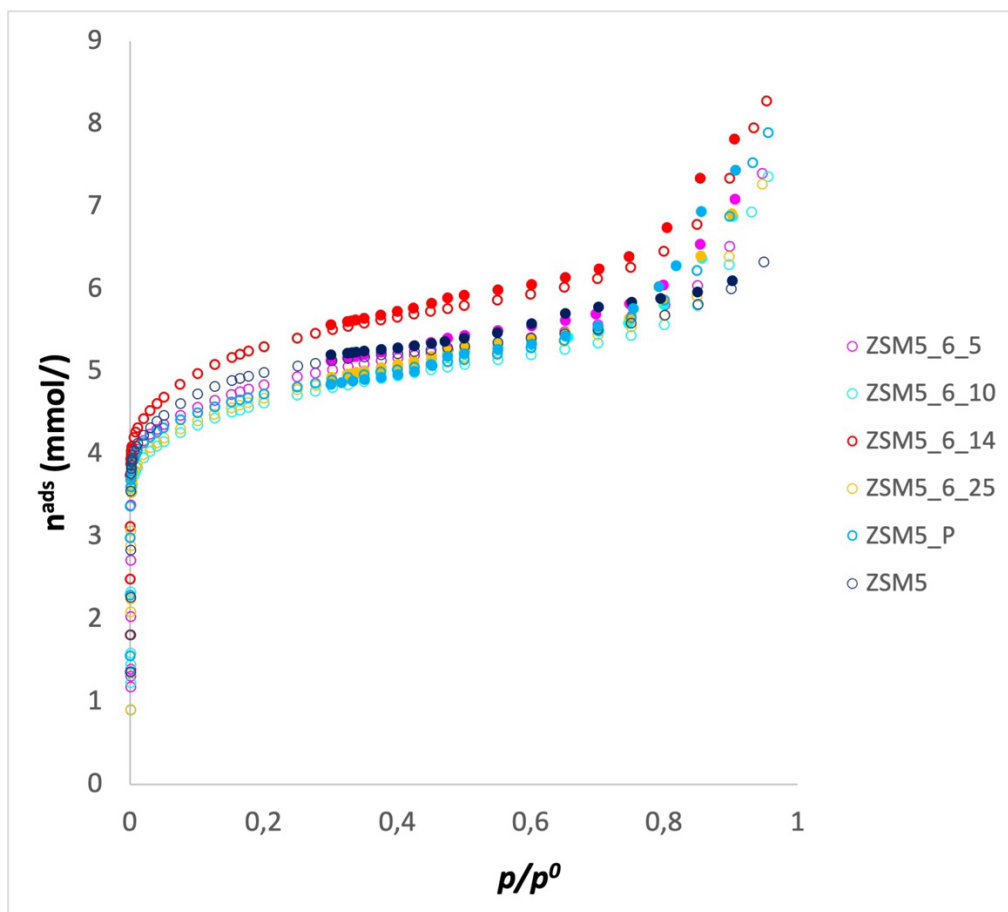


Figura 24 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do ZSM5 inicial e amostras modificadas no estudo do efeito dos múltiplos da CMC. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.

A histerese que mais se assemelha à das isotérmicas reproduzidas nas Figuras 23 e 24 é a do tipo H4 [55].

Na Figura 23, através da análise das curvas, observa-se que os tratamentos que levaram à obtenção da amostra precursora (ZSM5_P) tiveram como consequência uma diminuição da microporosidade, ou seja, um decréscimo da quantidade adsorvida na zona de pressões relativas com valores mais baixos. Verifica-se ainda que o efeito dos tratamentos com NaOH em presença de CTAB tem como principal consequência o desenvolvimento de mesoporosidade, visto que se observa um desvio positivo das curvas na zona de pressões relativas com valores mais elevados, sendo que na amostra ZSM5_6_14, se verifica um ligeiro aumento da microporosidade.

Na Figura 24, a análise das curvas é semelhante à da Figura 23. O efeito dos tratamentos com NaOH na presença de CTAB tem como principal consequência o desenvolvimento de mesoporosidade sendo que na amostra ZSM5_6_14, se verifica um ligeiro aumento da microporosidade.

- Y

Tal como no caso anterior, as isotérmicas da amostra de partida e das amostras modificadas que se apresentam na Figura 25, são uma combinação de isotérmicas do tipo I e do tipo IV [55], evidenciando assim a presença de microporosidade intrínseca do zeólito mas também alguma mesoporosidade já existente na amostra de partida e que foi posteriormente desenvolvida durante os tratamentos.

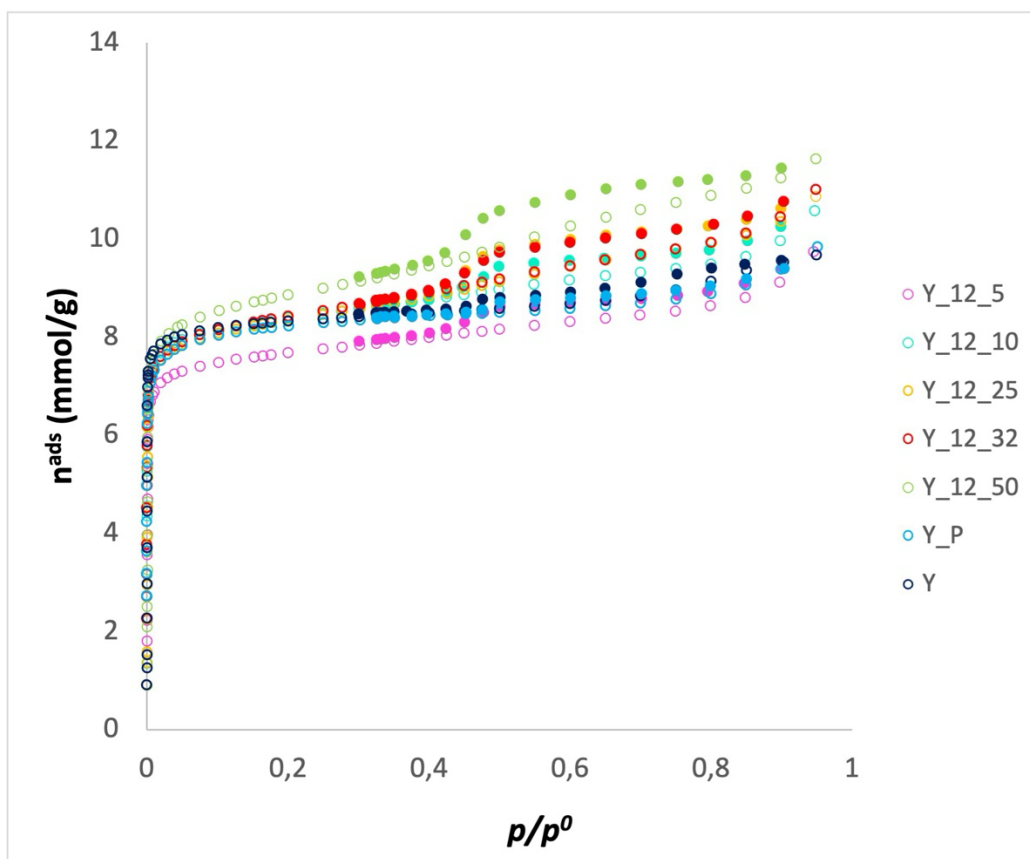


Figura 25 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do Y inicial e amostras modificadas no estudo do efeito dos múltiplos da CMC. Os pontos com e sem preenchimento correspondem aos pontos de desadsorção e adsorção, respetivamente.

A histerese que mais se assemelha à observada nas isotérmicas da Figura 25 é a H4, à semelhança do verificado para o ZSM5. Através da análise das curvas, verifica-se que os tratamentos que deram origem à amostra precursora (Y_P) tiveram como consequência uma ligeira diminuição da microporosidade, ou seja, um decréscimo da quantidade adsorvida na zona de pressões relativas mais baixas. No entanto, não se verificaram alterações da mesoporosidade do material visto que, em comparação com a amostra de partida Y na zona de pressões relativas com valores mais elevadas, a inclinação é semelhante.

Por outro lado, a diminuição de microporosidade acima mencionada, é bastante mais evidente na amostra Y_12_5.

3.3. Parâmetros Texturais

- **Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s**

Com o objetivo de fazer uma análise quantitativa das propriedades texturais das amostras, os dados da adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ foram analisados com recurso ao método α_s , utilizando como material de referência a isotérmica obtida a partir de uma sílica hidroxilada [60]. A Figura 26 apresenta um exemplo da aplicação do método em questão aos dados de adsorção do zeólito ZSM5_6_25, sendo este processo análogo para todas as amostras.

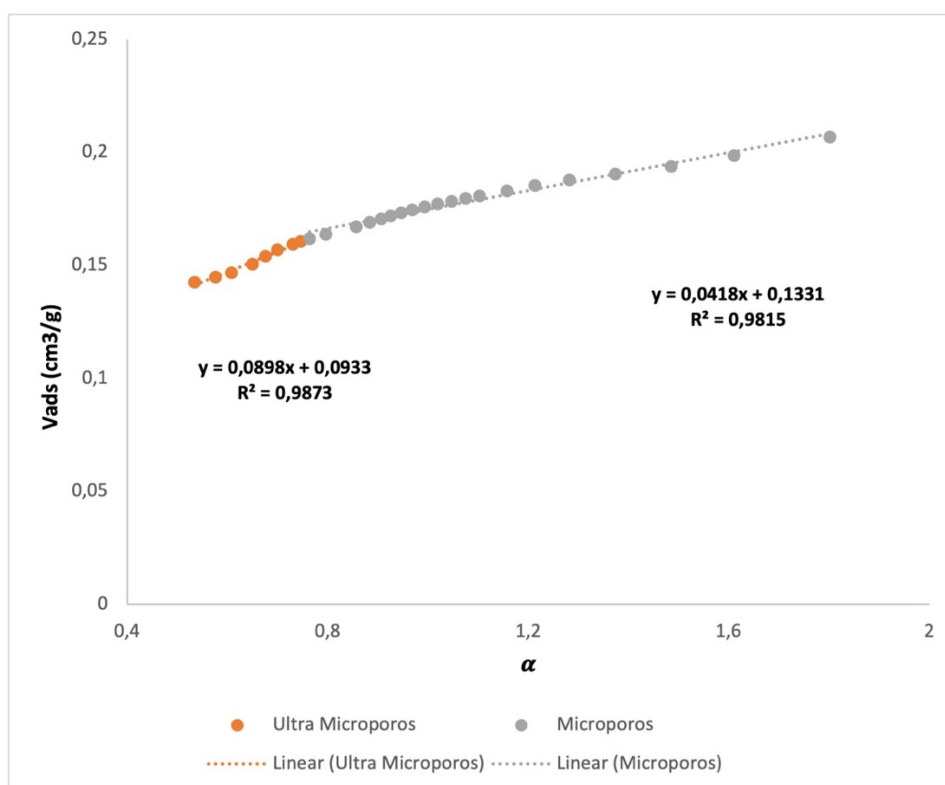


Figura 26 - Determinação do volume ultramicroporoso e microporoso total para a amostra ZSM5_6_25 pelo método α_s .

Para a construção do gráfico que se reproduz na Figura 26, teve-se em conta os pontos no intervalo de $p/p^0=0,03$ até $p/p^0=0,18$ correspondentes a $\alpha=0,53$ e $\alpha=0,76$, respetivamente, para determinar o volume correspondente aos ultramicroporos. Para

obter o volume total de microporos utilizou-se os valores no intervalo de $p/p^0=0,18$ até $p/p^0=0,85$ correspondentes a $\alpha=0,76$ e $\alpha=1,80$ respetivamente.

O facto de nenhuma das retas apresentar ordenada na origem igual a 0, sendo o valor da ordenada na origem positivo, é algo expectável uma vez que estamos perante materiais microporosos. As ordenadas da origem correspondem a V_{ultra} e V_{micro} . Uma vez que temos ordenadas na origem diferentes, calculou-se também o V_{super} apesar de este apresentar sempre um valor bastante baixo, assim, $V_{super} = V_{micro\ total} - V_{ultra}$. A partir do declive da reta que permite estimar o V_{micro} é ainda possível obter o valor da A_{ext} . O volume total, V_{total} , é obtido a partir da quantidade de azoto adsorvida a p/p^0 máximo (cerca de 0,95). O V_{meso} é obtido através da subtração do V_{micro} ao V_{total} . Os parâmetros texturais obtidos apresentam-se nas tabelas 7, 8 e 9, tanto para as amostras do estudo do efeito do tempo como para as amostras do estudo do efeito dos múltiplos da CMC.

Tabela 7 - Parâmetros texturais das amostras ZSM5 assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito do tempo.

Amostra	V_{micro} (cm^3/g)	V_{ultra} (cm^3/g)	V_{super} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{Total} (cm^3/g)	A_{ext} (m^2/g)
ZSM5	0,15	0,10	0,06	0,07	0,21	43
ZSM5_P	0,13	0,11	0,02	0,07	0,20	72
ZSM5_3_14	0,13	0,12	0,17	0,16	0,29	82
ZSM5_6_14	0,15	0,11	0,18	0,14	0,29	73
ZSM5_12_14	0,13	0,11	0,17	0,15	0,28	78
ZSM5_24_14	0,13	0,12	0,17	0,12	0,25	77
ZSM5_48_14	0,14	0,13	0,14	0,12	0,26	50

Tabela 8 - Parâmetros texturais das amostras ZSM5 assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito dos múltiplos da CMC.

Amostra	V_{micro} (cm³/g)	V_{ultra} (cm³/g)	V_{super} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{Total} (cm³/g)	A_{ext} (m²/g)
ZSM5	0,15	0,10	0,06	0,07	0,21	43
ZSM5_P	0,13	0,11	0,02	0,07	0,20	72
ZSM5_6_5	0,14	0,10	0,03	0,12	0,26	59
ZSM5_6_10	0,14	0,10	0,03	0,12	0,26	55
ZSM5_6_14	0,15	0,11	0,04	0,14	0,29	73
ZSM5_6_25	0,13	0,10	0,03	0,12	0,25	62

Tabela 9 - Parâmetros texturais das amostras Y assim como de todas as amostras modificadas, estudo do efeito dos múltiplos da CMC.

Amostra	V_{micro} (cm³/g)	V_{ultra} (cm³/g)	V_{super} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{Total} (cm³/g)	A_{ext} (m²/g)
Y	0,26	0,25	0,01	0,08	0,34	51
Y_P	0,30	0,22	0,04	0,08	0,34	51
Y_12_5	0,26	0,21	0,04	0,09	0,35	43
Y_12_10	0,29	0,24	0,05	0,08	0,37	40
Y_12_25	0,29	0,22	0,07	0,09	0,39	53
Y_12_32	0,29	0,22	0,06	0,10	0,39	56
Y_12_50	0,31	0,22	0,09	0,10	0,41	65

Através da análise da tabela 7, verifica-se um aumento do V_{meso} ao fim de 3h de tratamento, sendo este diminuído, ainda que não consideravelmente, ao fim de 6h de tratamento. Ao fim de 12h de tratamento este volta a aumentar sendo que até às 48h de tratamento diminui novamente. Apesar de ocorrerem estas oscilações, os valores do V_{meso} são sempre bastante semelhantes, sendo isto bem refletido na Figura 23, visto que se observa um desvio positivo das curvas na zona de pressões relativas com valores mais elevados. O V_{ultra} manteve-se praticamente constante à medida que o tempo de tratamento aumentava, sendo isto verificável através da Figura 23 onde a

pressões relativas mais baixas o número de mmol adsorvidas são semelhantes, não se verificando grandes oscilações.

A área externa aumentou bastante em relação à amostra comercial sugerindo assim que grande parte da mesoporosidade criada poderá ser extracristalina, ou então dever-se ao aumento do volume de supermicroporos, que aumenta bastante comparativamente à amostra de partida.

Na tabela 8, verifica-se que o V_{micro} se mantém praticamente inalterado, estando isto bem ilustrado na Figura 24 onde se observa que a quantidade adsorvida a pressões mais baixas não apresenta grandes variações. O mesmo se pode afirmar em relação ao V_{ultra} . Em relação ao V_{meso} , vemos que este aumentou em relação à amostra comercial e precursora, sendo este aumento mais evidente na amostra ZSM5_6_14 como se pode ver pela Figura 24, onde a pressões relativas mais elevadas esta é a amostra que apresenta maior quantidade adsorvida. Em relação à A_{ext} verifica-se um aumento para todas as amostras, sendo este mais evidente para a amostra ZSM5_6_14, sugerindo assim que grande parte da mesoporosidade criada é extracristalina.

Por fim, através da tabela 9, observa-se um aumento do V_{micro} em todas as amostras, sendo este aumento mais evidente para a amostra Y_12_50, como se pode verificar através da Figura 25, onde a pressões relativas mais baixas se observa um aumento da microporosidade, e menos evidente no caso da amostra Y_12_5, em que o valor é igual ao da amostra comercial, podendo verificar-se através da Figura 25 um decréscimo da quantidade adsorvida a baixas pressões relativas. O V_{meso} manteve-se praticamente inalterado em todas as amostras comparativamente à amostra de partida, observando-se na Figura 25 que de facto a quantidade adsorvida a pressões relativas mais elevadas é praticamente igual à amostra Y.

Por fim, no que toca à A_{ext} esta diminui para as amostras Y_12_5 e Y_12_10, sugerindo que a mesoporosidade criada é intracristalina. Nas restantes amostras, a mesoporosidade criada é quase nenhuma pelo que o aumento da A_{ext} poderá ser explicado pelo aumento do número de supermicroporos (V_{super}).

3.3.1. Distribuição de tamanho de mesoporos

As isotérmicas permitiram obter a distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras ZSM5 e Y, onde foi estudado o efeito do tempo e o efeito dos múltiplos da CMC, apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente, obtidas pelo método DFT (*Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory*).

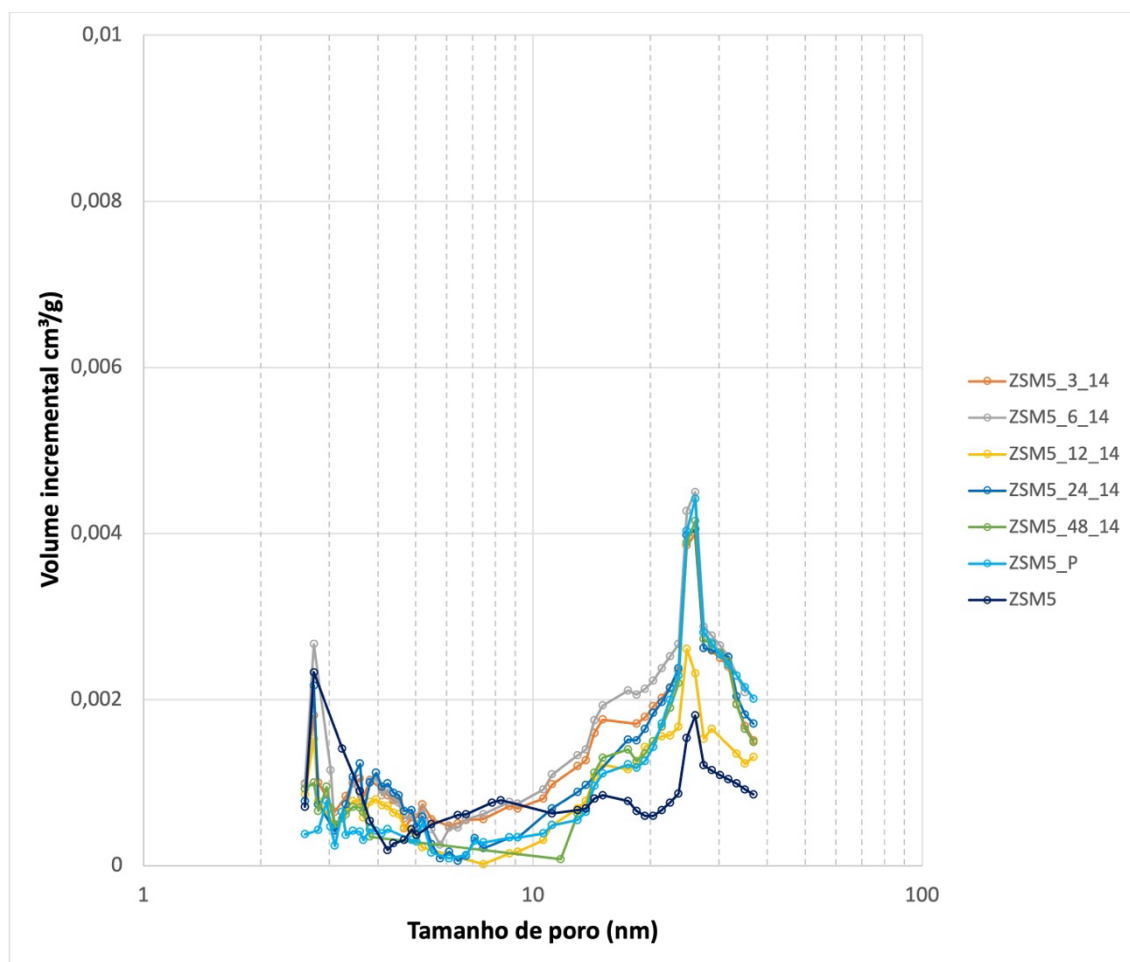


Figura 27 - Distribuição dos mesoporos da amostra ZSM5 e amostras modificadas, no estudo do efeito do tempo.

Pela análise da Figura 27, verifica-se a existência de máximos situados na região 2-3 nm em todas as amostras, o que sugere a presença de mesoporos estreitos, e, uma curva ampla com um máximo definido na região 20-30 nm também para todas as amostras exceto para a amostra de partida (ZSM5).

Observa-se a criação de mesoporosidade em todos os casos, sendo mais evidente nas amostras ZSM5_3_14, ZSM5_6_14 e ZSM5_P, uma vez que possuem um volume mais

elevado de mesoporos mais estreitos, mas também um maior volume de mesoporos mais largos em relação às restantes amostras à exceção das amostras ZSM5_12_14 e ZSM5 que também apresentam um elevado volume de mesoporos estreitos.

No que toca à influência do surfatante nas propriedades texturais, a característica mais relevante, é que quando se utiliza CTAB como surfatante, predominam os mesoporos mais largos.

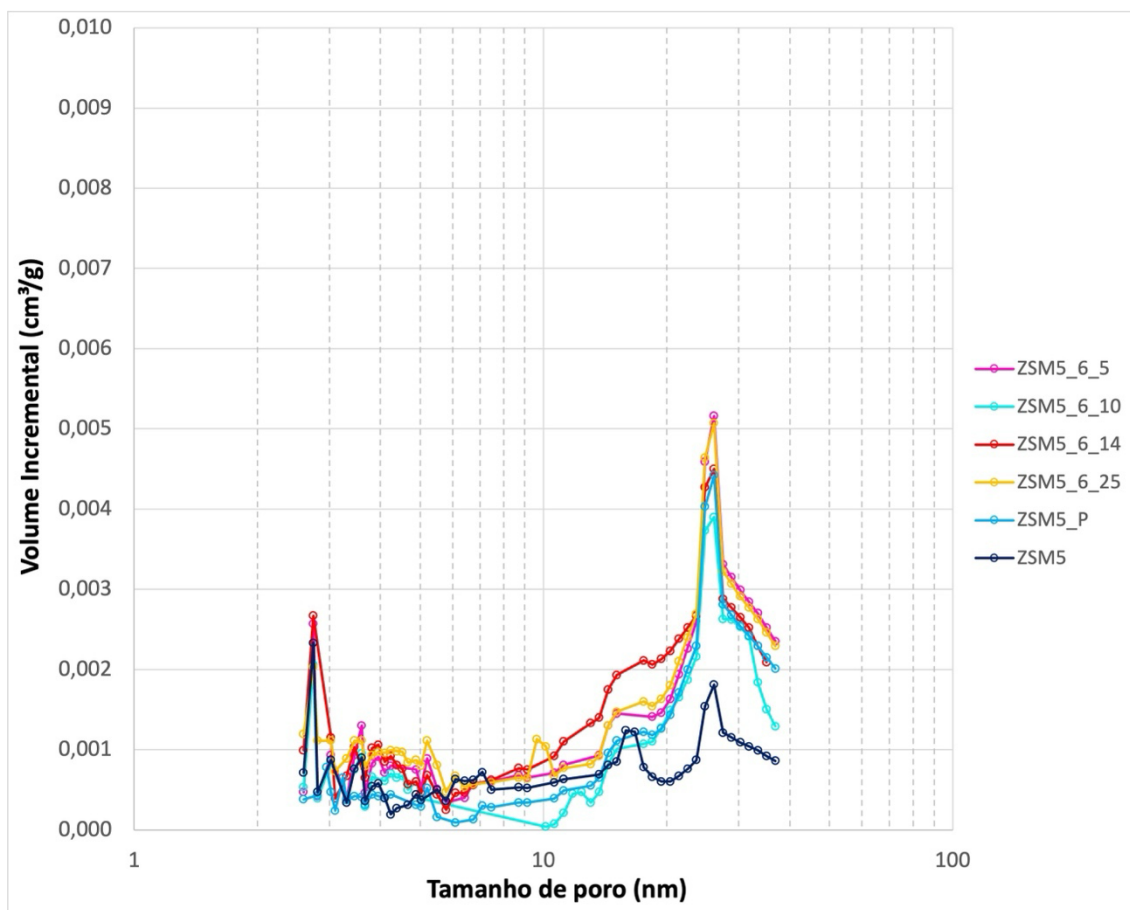


Figura 28 - Distribuição dos mesoporos da amostra ZSM5 e amostras modificadas, no estudo do efeito dos múltiplos da CMC.

Através da Figura 28, observa-se que existem máximos situados na região 2-3 nm para todas as amostras sugerindo a presença de mesoporos estreitos, e, uma curva ampla com um máximo definido na região 20-30 nm também para todas as amostras exceto a amostra ZSM5.

Verifica-se que houve criação de mesoporosidade em todos os casos, sendo mais evidente nas amostras ZSM5_6_5 e ZSM5_6_25, uma vez que apresentam um maior volume de mesoporos mais estreitos, mas também um maior volume de mesoporos mais largos em relação às restantes amostras.

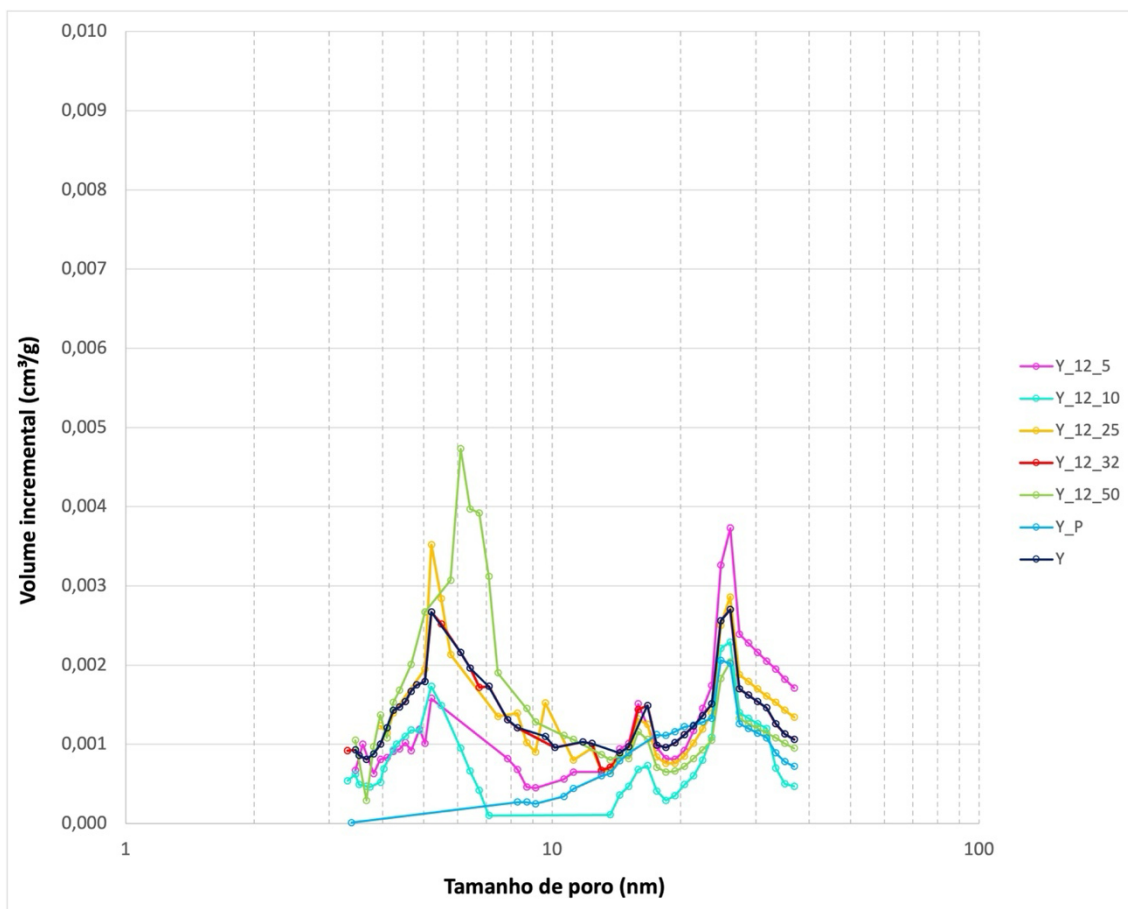


Figura 29 - Distribuição dos mesoporos da amostra Y e amostras modificadas, no estudo do efeito dos múltiplos da CMC.

Através da análise da Figura 29, o que salta logo à vista é o facto de a amostra precursora (Y_P) apresentar maioritariamente mesoporos mais largos, estando estes mais concentrados entre 20-30 nm, comparativamente à amostra de partida (Y) que apresenta uma distribuição de mesoporos bastante ampla, ou seja, apresenta mesoporos estreitos e largos em proporções semelhantes.

A amostra Y_12_50 é a amostra que apresenta maior quantidade de mesoporos estreitos observando-se um máximo centrado em 6 nm. Através da Figura 25 é possível confirmar este ponto visto que a pressões relativas mais elevadas esta é a amostra que apresenta maior criação de mesoporosidade, comparativamente às restantes amostras. A amostra Y_12_5 apresenta uma curva de distribuição de mesoporos muito semelhante à amostra de partida (Y), apesar de esta se encontrar acima, tal como se pode verificar através das isotérmicas representadas na Figura 25, em que se observa que houve uma destruição de alguma mesoporosidade (verificável na Figura 29, a cerca de 8-9 nm), e a pressões relativas mais elevadas uma recuperação ligeira da mesma (visível na Figura 29 a cerca de 25 nm).

A amostra Y_12_10 é a que apresenta maior quantidade de mesoporos largos (localizados a cerca de 20-30 nm), sendo este aspeto bastante bem observado através das imagens TEM representadas na Figura 22, onde se observam cristais de grandes dimensões, ao ponto de serem formados uma espécie de canais, lembrando a forma de bastonetes.

IV. ESTUDO DAS REAÇÕES DE ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

4.1. Estudo das reações de acilação de Friedel-Crafts

No presente capítulo são apresentados os resultados da reação de acilação de Friedel-Crafts dos heteroaromáticos 1-metoxinaftaleno e furano, utilizando anidrido acético como agente acilante. Foram utilizados como catalisadores heterogêneos zeólitos comerciais e hierárquicos, cuja preparação e caracterização se encontra descrita nos capítulos anteriores.

O cálculo do rendimento do produto acetilado foi calculado a partir das áreas integradas dos cromatogramas (ver exemplo no Anexo III) de acordo com a expressão seguinte:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{A_{\text{produto acetilado}}}{A_{\text{substrato (reag.limit.)} + A_{\text{produto acetilado}}} \times 100 \quad (8)$$

É importante realçar que a área de outros compostos que participam na reação, como o anidrido acético e o ácido acético, não foram tidas em consideração. O anidrido acético não foi considerado uma vez que se encontra em largo excesso visto que é também o solvente. O ácido acético também não foi tido em consideração pelo facto de a sua formação ocorrer independentemente da formação do produto acetilado, visto que para ocorrer a formação deste ácido basta existir anidrido acético na presença de água para que ocorra a hidrólise do mesmo.

4.1.1. Síntese do 2-acetilmetoxinaftaleno a partir do 1-metoxinaftaleno

Foi feito um pequeno estudo usando como substrato o 1-metoxinaftaleno e como agente acilante o anidrido acético, numa razão molar de 1:5, com algumas amostras à base do zeólito ZSM5. O esquema reacional é apresentado na Figura 30.

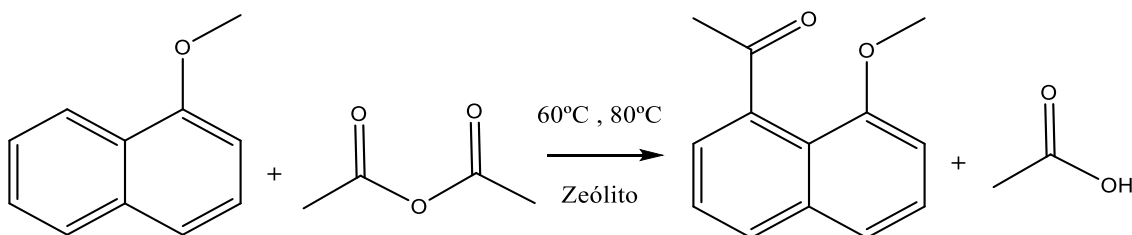


Figura 30 – Esquema reacional de acilação do 1-metoxinaftaleno pelo anidrido acético para obtenção de 2-acetilmetoxinaftaleno.

Estudo do efeito da temperatura

Tendo como objetivo estudar o efeito da temperatura na reação, analisou-se o comportamento da mesma a 60 e 80 °C. Foram utilizados catalisadores preparados no âmbito do projeto IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M: ZSM5 (comercial), ZSM5_3_14 e ZSM5_6_14. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 31 em que no eixo das ordenadas encontra-se representado o rendimento expresso em nº de moles de acetilmetoxinaftaleno/g de catalisador para um tempo de reação de 60 min.

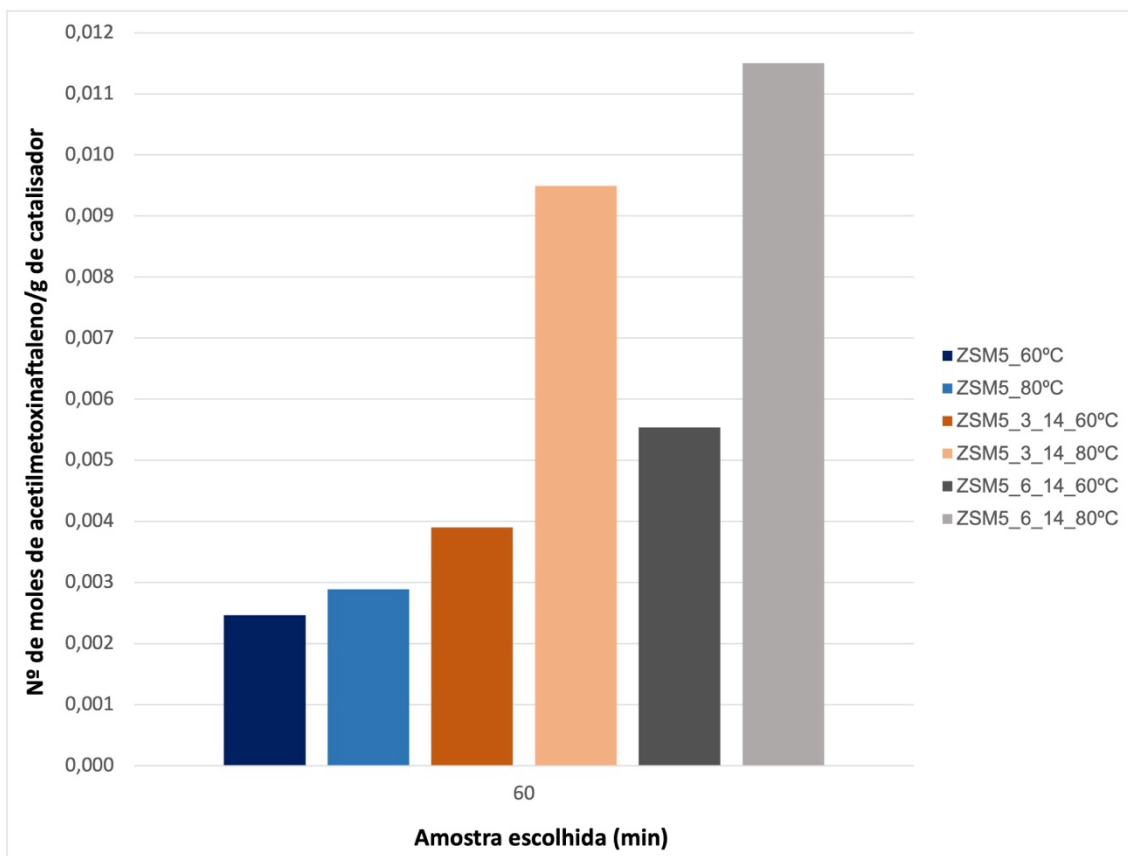


Figura 31 - Efeito da temperatura no rendimento da reação de acilação com 1-metoxinaftaleno após 60 min de reação.

Os resultados anteriores demonstram que, tal como seria de esperar, à temperatura de 80 °C os rendimentos da reação obtidos são mais elevados comparativamente aos resultados obtidos a 60 °C. Este efeito é mais acentuado em ambas as amostras modificadas, provavelmente porque o facto de os zeólitos modificados apresentarem mesoporos faz com que a difusão seja facilitada, sendo favorecida pela temperatura mais elevada. Optou-se assim por fazer todos os ensaios catalíticos à temperatura de 80 °C.

Uma vez que os resultados catalíticos realizados com o substrato 1-metoxinaftaleno apresentaram baixos rendimentos, mesmo à temperatura de 80 °C, os estudos catalíticos prosseguiram usando como substrato o furano.

4.1.2. Síntese do 2-acetilfurano a partir do furano

A reação de acilação do furano pelo anidrido acético, ocorre de acordo com o seguinte esquema reacional (Figura 32):

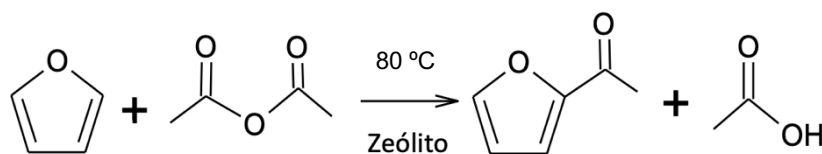


Figura 32 - Reação de acilação do furano pelo anidrido acético para obtenção de 2-acetilfurano.

Note-se que o furano pode reagir tanto na posição adjacente ao oxigênio (posição 2) como no carbono na posição inferior (posição 3). Devido à estabilização por ressonância por parte do anel aromático, com recurso aos pares de elétrons não ligantes do oxigênio, a presente reação dá-se na 2ª posição. Assim, a reação será totalmente seletiva à produção do isômero 2-acetilfurano [61].

Para esta reação foi testado o comportamento catalítico das duas séries de catalisadores obtidas a partir do zeólito ZSM5: i) série onde se fez variar o tempo de permanência nas autoclaves e ii) série onde se fez variar a quantidade de surfatante adicionado. Quanto ao zeólito Y estudou-se o comportamento da série onde se variou a quantidade de surfatante adicionado.

Após a análise dos resultados foram selecionadas as amostras do zeólito ZSM5 e Y onde se observaram os melhores resultados para os estudos de regeneração (ver capítulo V).

Nos gráficos representados nas Figuras 33, 34 e 35, apresenta-se no eixo das ordenadas o rendimento em 2-acetilfurano expresso como o nº de moles de 2-acetilfurano/g de catalisador e no eixo das abcissas encontra-se o tempo de reação. Encontram-se igualmente representadas as curvas cinéticas, representadas a tracejado, usando a Equação 2 com os dados das tabelas 10, 11 e 12 apresentadas e analisadas mais à frente neste capítulo.

i. Estudo do efeito do tempo dentro das autoclaves

Na Figura 33 apresentam-se os resultados de acilação do furano pelo anidrido acético a 80 °C, para a série de catalisadores à base do zeólito ZSM5 onde se fez variar o tempo de tratamento no interior das autoclaves, mantendo a quantidade de surfatante.

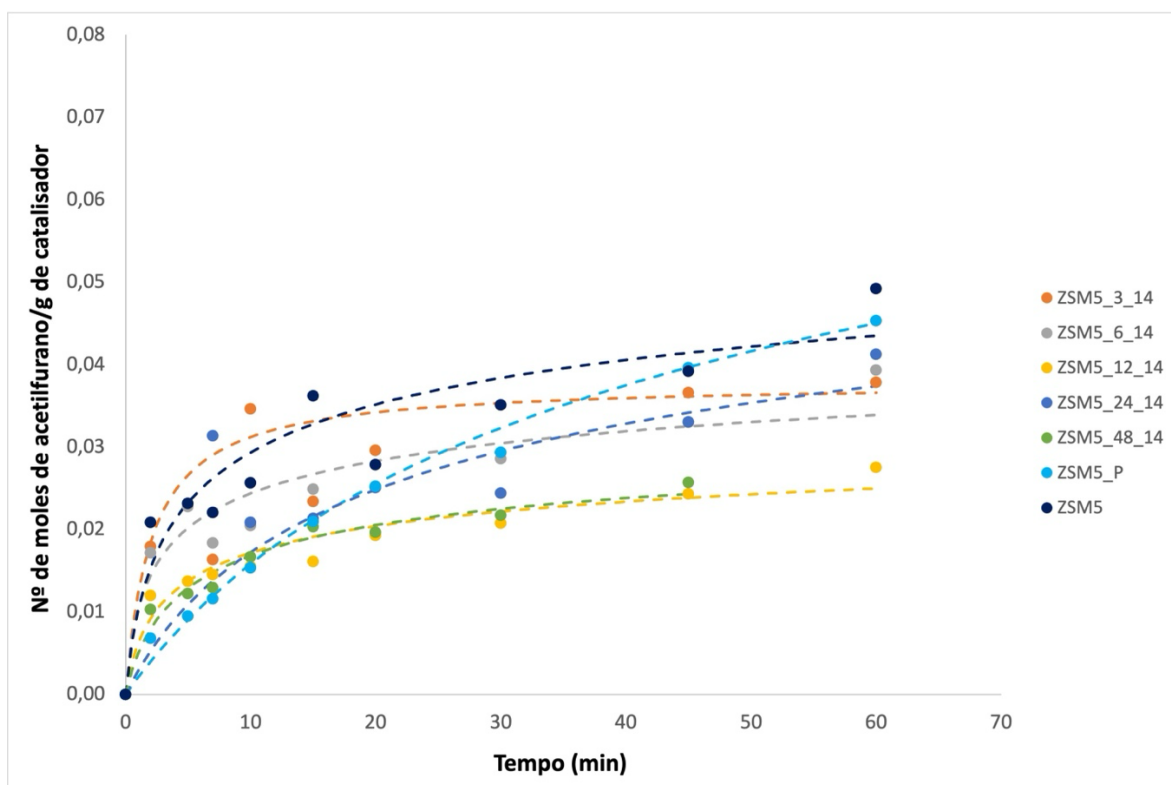


Figura 33 - Efeito do tempo dentro das autoclaves no rendimento da reação de acilação com furano em função do tempo, no estudo do efeito do tempo.

Os resultados apresentados mostram que todos os catalisadores apresentam um aumento acentuado do rendimento da reação em relação ao produto acetilado nos primeiros 10 min de reação seguido de uma estabilização progressiva até ao término da reação (60 min), com exceção da amostra ZSM5_P que apresenta valores iniciais mais baixos e um aumento de rendimento crescente ao longo de todo o tempo de reação. Comparando as amostras modificadas com CTAB com o zeólito comercial ZSM5, apesar de este apresentar os maiores valores de rendimento ao longo do tempo, as amostras tratadas durante 3 e 6 h são aquelas com um comportamento mais aproximado ao do material de partida, pois juntamente com o zeólito comercial apresentam um maior aumento de rendimento nos primeiros minutos de reação, sendo que no caso da amostra ZSM5_3_14 se observa um ligeiro aumento de rendimento até aos 10 min de reação.

Atendendo a que a amostra ZSM5_6_14 apresentou uma maior cristalinidade comparativamente ao material de partida, o tempo de tratamento (6h) foi selecionado para realizar o estudo do efeito da quantidade de surfatante (múltiplos da CMC).

ii. Estudo do efeito da quantidade de surfatante

Com a finalidade de estudar o efeito da quantidade de surfatante adicionado durante os tratamentos foi selecionada a amostra do zeólito ZSM5 tratada com CTAB durante 6h e a amostra do zeólito Y modificada durante 12h. Neste último caso a seleção desta amostra teve como base os resultados obtidos num estudo anterior [28]. Para o ZSM5 foram estudados os seguintes múltiplos da concentração micelar crítica (CMC): 5, 10 e 25. Para o zeólito Y foram estudados os múltiplos de CMC: 5, 10, 25 e 50. Nas Figuras 34 e 35 encontram-se as representações gráficas de variação do rendimento em produto em função do tempo para o zeólito ZSM5 e Y e para as respetivas amostras modificadas.

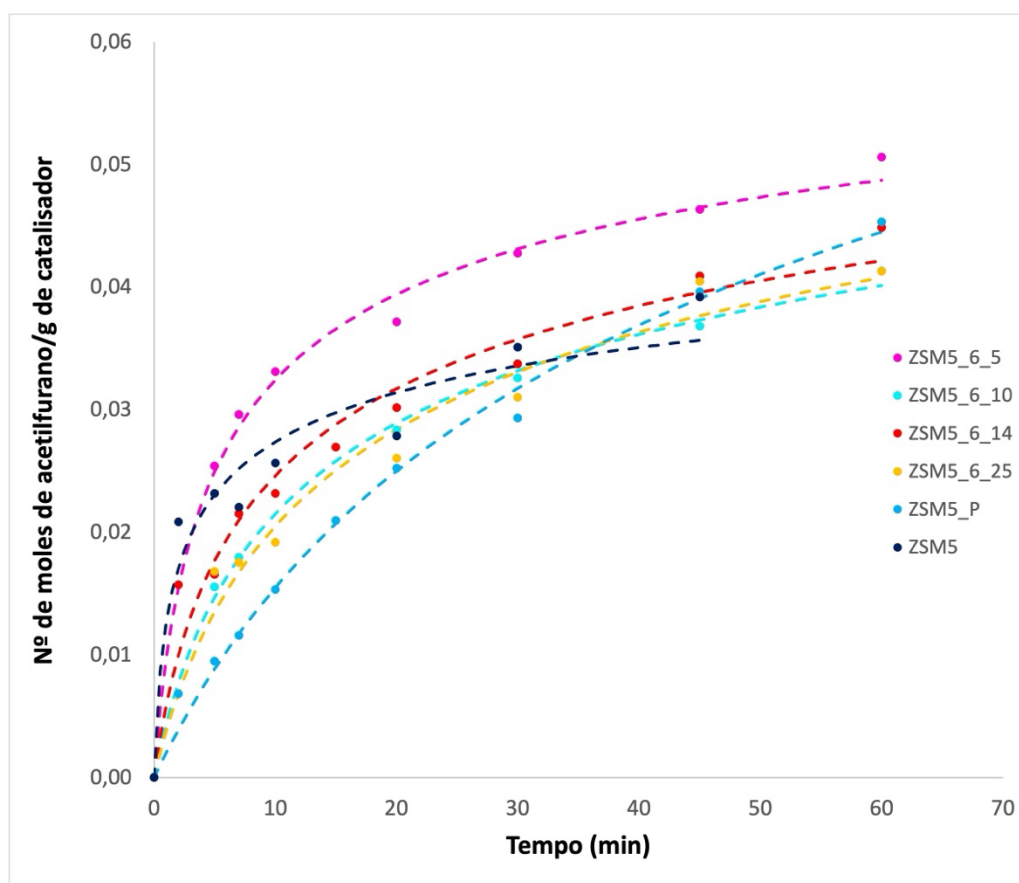


Figura 34 - Efeito da quantidade de surfatante nas amostras preparadas a partir do zeólito ZSM5 tendo por base múltiplos da CMC, na variação do rendimento em função do tempo.

Através da análise da Figura 34, verifica-se que todas as amostras apresentam rendimentos reacionais superiores em comparação com a amostra de partida (ZSM5), sendo que a amostra ZSM5_6_5 é a que apresenta rendimentos mais elevados.

Apesar de na Tabela 7 se observar que a amostra ZSM5_6_14 é a que apresenta maior V_{meso} e maior A_{ext} , o seu desempenho catalítico, expresso em rendimento ao produto acilado, é inferior ao da amostra ZSM5_6_5, especialmente a tempos de reação mais longos. Este comportamento poderia ser explicado atendendo à distribuição de tamanho de mesoporos presente na Figura 28, onde a amostra ZSM_6_14 apresenta um pico largo a cerca de 15 nm e outro mais bem definido a cerca de 25 nm. Contudo, o mesmo se verifica para as restantes amostras, não se refletindo no comportamento catalítico. Assim, a interpretação destes dados necessita de uma caracterização mais aprofundada das amostras.

Considerando o desempenho catalítico da amostra ZSM5_6_5 esta foi selecionada para os estudos de regeneração catalítica.

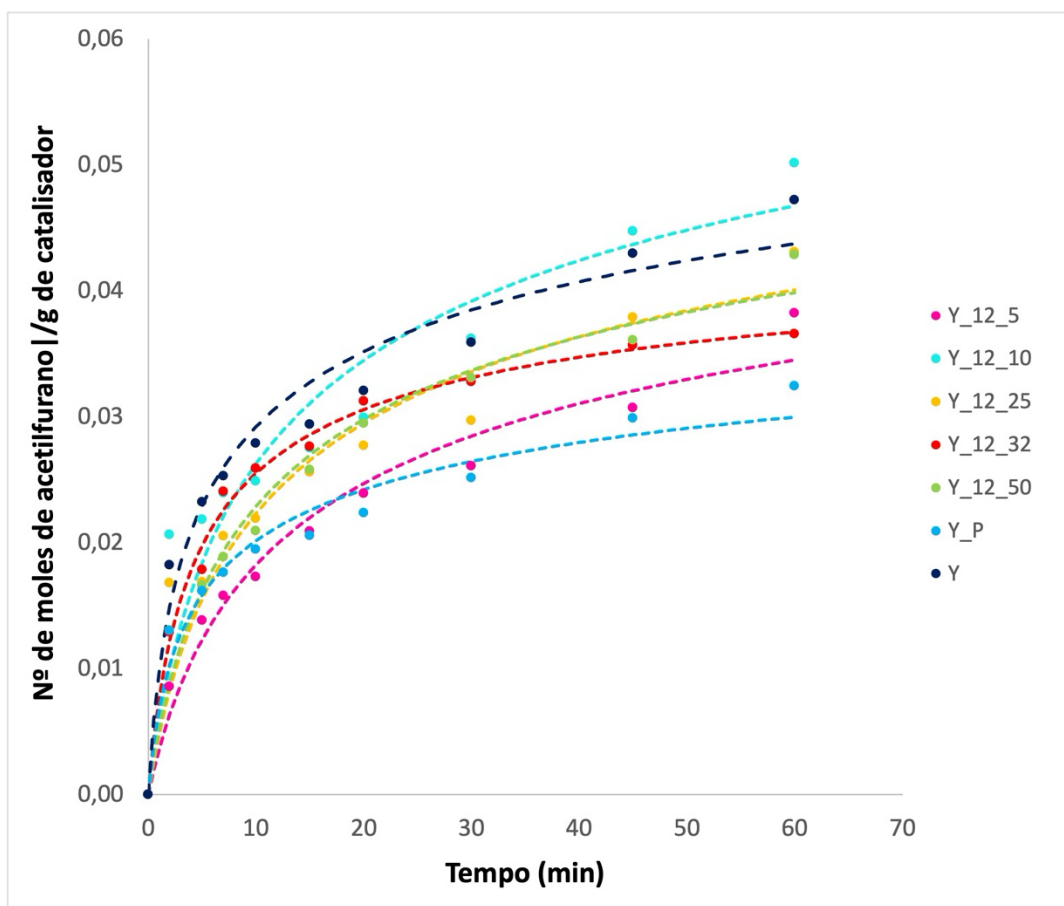


Figura 35 - Efeito da quantidade de surfatante no zeólito Y tendo por base múltiplos da CMC, na variação do rendimento em função do tempo.

Analisando a Figura 35, observa-se logo à partida que a única amostra que apresenta rendimentos mais elevados em relação à amostra de partida, e apenas para tempos de reação mais prolongados, é a amostra Y_12_10. Através da análise da Tabela 9, verifica-se que a amostra Y_12_10 é a que apresenta maior conservação do V_{ultra} , em comparação à amostra de partida (Y), e a que apresenta menor área externa, também em relação à amostra de partida. Apesar de através da Tabela 9 também se verificar que a amostra Y_12_5 também apresenta uma área externa inferior à da amostra de partida, o seu desempenho catalítico é inferior ao da mesma. Neste conjunto de amostras observa-se nos gráficos de distribuição de tamanho de mesoporos (Figura 29) que à medida que a quantidade de surfatante adicionado aumenta as amostras apresentam uma distribuição mais heterogênea o que poderá estar relacionado com o aumento do volume dos supermicroporos.

Verifica-se pela Tabela 9 que a amostra Y_12_50 é a que apresenta valores mais elevados nos parâmetros texturais (V_{micro} , V_{meso} , V_{total} e A_{ext}), mas, quando testada na reação de acilação de Fiedel-Crafts, esta não apresenta sequer rendimentos superiores à amostra de partida, o que poderá ser explicado pela ocorrência de fenómenos de desativação.

4.2. Estudo da cinética reacional

4.2.1. Determinação de parâmetros cinéticos

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, recorreu-se à expressão 2 (apresentada e detalhada no capítulo 1), obtendo-se os seguintes parâmetros cinéticos da reação de acilação do furano pelo anidrido acético:

- constante de velocidade (k);
- constante de equilíbrio (K_r);
- índice de correlação (R^2);
- desvio padrão do ajuste (S_{fit});
- parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F).

As tabelas 10, 11 e 12 apresentam os parâmetros cinéticos para o zeólito ZSM5, estudo do efeito do tempo e estudo do efeito dos múltiplos da CMC e para o zeólito Y apenas os estudos do efeito dos múltiplos da CMC.

Tabela 10 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (K_r), índice de correlação (R²), desvio padrão do ajuste (S_{fit}) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para as amostras do zeólito ZSM5 da série do estudo do efeito do tempo.

Catalisador	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _r	R ²	S _{fit}	F
ZSM5	205,8 ± 5,5	53,5 ± 9,15	0,992	0,00001	947,0
ZSM5_P	15,64 ± 4,2	56,77 ± 0,55	0,989	0,0000687	649,4
ZSM5_3_14	130,9 ± 8,0	25,54 ± 6,40	0,981	0,00113	203,5
ZSM5_6_14	52,8 ± 3,9	17,4 ± 2,8	0,942	0,00055	141,4
ZSM5_12_14	73,9 ± 3,6	56,7 ± 9,4	0,980	0,0005	346,1
ZSM5_24_14	22,3 ± 1,2	15,4 ± 2,0	0,978	0,000165	222,5
ZSM5_48_14	48,5 ± 3,2	41,08 ± 6,70	0,961	0,00045	174,7

Tabela 11 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (K_r), índice de correlação (R²), desvio padrão do ajuste (S_{fit}) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para a série de amostras do estudo do efeito dos múltiplos da CMC no zeólito ZSM5.

Catalisador	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _r	R ²	S _{fit}	F
ZSM5	205,8 ± 5,5	1,10 ± 0,10	0,992	0,00001	947,0
ZSM5_P	15,64 ± 4,2	5,14 ± 0,39	0,989	0,0000687	649,4
ZSM5_6_5	92,1 ± 2,1	21,22 ± 1,90	0,996	0,00032	1537,8
ZSM5_6_10	36,4 ± 1,4	17,13 ± 1,68	0,990	0,00019	498,6
ZSM5_6_14	52,8 ± 3,9	17,4 ± 2,8	0,942	0,00055	141,4
ZSM5_6_25	30,1 ± 1,7	14,3 ± 1,8	0,974	0,00023	226,3

Tabela 12 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), constante de equilíbrio (K_r), índice de correlação (R²), desvio padrão do ajuste (S_{fit}) e parâmetro estatístico de Fisher-Snedecor (F), para as amostras do estudo do efeito dos múltiplos da CMC no zeólito Y.

Catalisador	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _r	R ²	S _{fit}	F
Y	109,4 ± 5,1	39,64 ± 5,63	0,981	0,00072	359,6
Y_P	75,3 ± 3,7	41,21 ± 5,95	0,977	0,00051	343,0
Y_12_5	30 ± 1,9	18,73 ± 2,51	0,9556	0,00028	172,0
Y_12_10	49,9 ± 2,3	15,11 ± 1,81	0,983	0,00032	338,0
Y_12_25	40,4 ± 1,8	18,06 ± 1,98	0,984	0,00025	360,0
Y_12_32	74,5 ± 3,5	25,43 ± 3,12	0,978	0,0005	359,0
Y_12_50	45,4 ± 3,2	17,59 ± 2,64	0,950	0,00045	153,2

Os resultados numéricos apresentados nas tabelas 10, 11 e 12 demonstram que foi possível aplicar uma regressão não linear a todas as amostras, apresentando resultados bastante satisfatórios (coeficiente de determinação, $R^2 > 0,9$, desvio padrão do ajuste, $S_{fit} < 0,4$ e parâmetro de Fisher-Snedecor, $F > 36$), especialmente se tivermos em consideração a variabilidade inerente associada a este tipo de ensaios (heterogeneidade média, problemas de separação/quantificação do GC).

Através da análise da tabela 10, destaca-se o efeito dos tratamentos na constante de velocidade da reação, k , que apresenta valores superiores comparativamente com a amostras de partida, em particular na amostra ZSM5_3_14, tal como se verifica na Figura 33. O aumento significativo de k nesta amostra revela o impacto que o aumento de V_{meso} tem na velocidade da reação. Observa-se também em todas as amostras modificadas um aumento de K_r , o que poderá indicar alguma retenção de espécies adsorvidas.

Na tabela 11, a amostra que se destaca por apresentar uma maior velocidade da reação, comparativamente à amostra comercial (ZSM5), é a amostra ZSM5_6_5. Este comportamento está ilustrado na Figura 34 onde se observa que esta amostra é a que apresenta rendimentos mais elevados, apesar de o seu valor máximo não ser atingido logo nos primeiros minutos de reação. A amostra ZSM5_6_14 apresenta um comportamento bastante semelhante à amostra ZSM5_6_5 (Figura 33), sendo o seu valor máximo mais baixo. Apesar de na tabela 7 se observar que a amostra ZSM5_6_14 é a que apresenta maior V_{meso} e maior A_{ext} , o seu desempenho catalítico é inferior ao da amostra ZSM5_6_5, especialmente para tempos de reação mais longos, provavelmente devido à ocorrência de alguma desativação do catalisador.

Por fim, através da tabela 12 verificamos que o maior efeito não é ao nível da constante de velocidade (k) mas sim ao nível da constante de equilíbrio (K_r) onde se observa um decréscimo para todas as amostras comparativamente com a amostra de partida, especialmente na amostra Y_12_10, sugerindo uma difusão bastante facilitada (não ocorrendo tanta retenção de produtos), o que se verifica com bastante facilidade através da Figura 35, onde se observa que esta é a única amostra que apresenta um rendimento superior à amostra de partida (Y) apenas para tempos de reação mais prolongados. Nas imagens TEM representadas na Figura 22, onde se nota o que aparenta ser um canal, poderá ser indicativo de que quando se tem CTAB numa concentração 10x superior à CMC as micelas terão tendência a evoluir para a forma de bastonetes, contribuindo também para a rápida difusão.

V. REGENERAÇÃO DE CATALISADORES

Neste estudo avaliou-se a capacidade de reutilização de dois catalisadores selecionados de cada estrutura zeolítica: MFI (ZSM5) e FAU (Y). Foram usadas várias técnicas de regeneração e em alguns dos casos foram realizados vários ciclos catalíticos consecutivos.

A Figura 36 apresenta as percentagens de regeneração do catalisador submetido a diferentes tipos de tratamentos, onde o múltiplo associado ao estudo da reciclagem para o ZSM5 é de 5 vezes a razão da CMC, (ZSM5_6_5), e, os valores de rendimento utilizados na construção do gráfico foram calculados para um tempo de reação de 45 minutos.

A eficiência da regeneração foi calculada através da expressão 9:

$$\% \text{ Regeneração do Catalisador} = \frac{\% \text{ Rendimento do regenerado}}{\% \text{ Rendimento da amostra de partida}} \times 100 \quad (9)$$

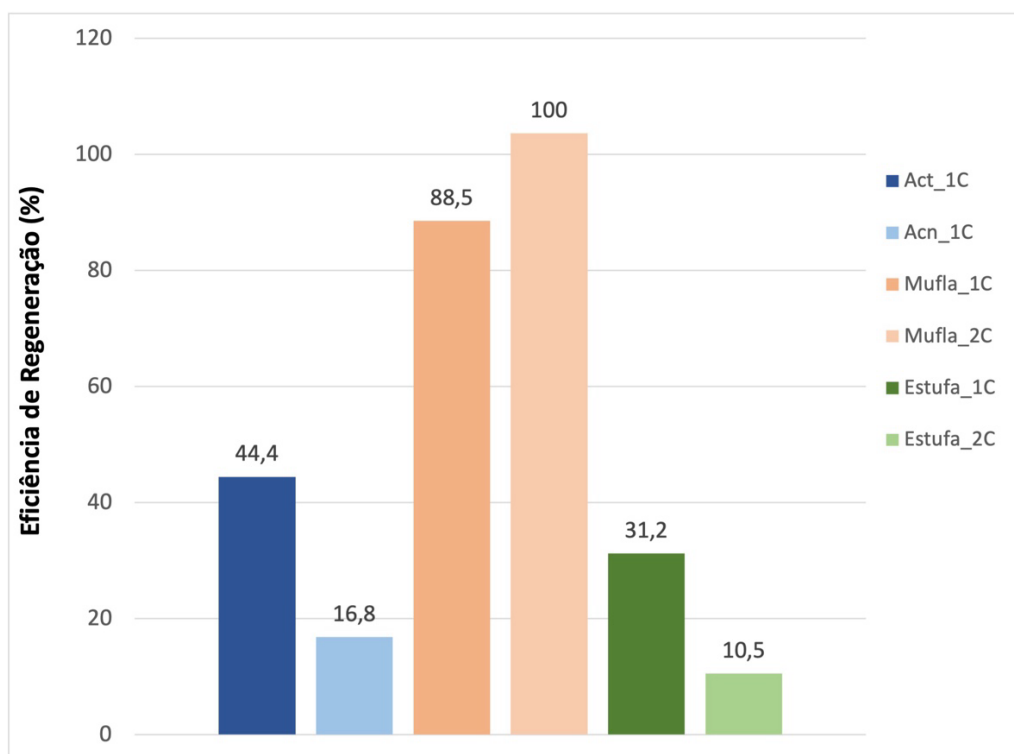


Figura 36 - Eficiência da regeneração para os diferentes tipos de tratamentos efetuados na amostra modificada ZSM5_6_5.

Legenda:

- **Act_1C:** 1º ciclo feito após 1ª lavagem com acetona;
- **Acn_1C:** 1º ciclo feito após 1ª lavagem com acetonitrilo;
- **Muf1a_1C:** 1º ciclo feito após 1º tratamento térmico na mufla a 400 °C;

- **Mufla_2C:** 2º ciclo feito após 2º tratamento térmico na mufla a 400 °C;
- **Estufa_1C:** 1º ciclo feito após 1ª secagem na estufa;
- **Estufa_2C:** 2º ciclo feito após 2ª secagem na mufla;

Através da Figura 36, verifica-se que a atividade catalítica se mantém após o 1º ciclo de regeneração, ainda que este aumente ou diminua, consoante o tipo de tratamento de regeneração a que a amostra foi sujeita. No caso da lavagem com a acetona e com o acetonitrilo foi apenas efetuado um ciclo pois a recuperação da amostra dos solventes conduziu a perdas de massa bastante significativas, inviabilizando ensaios posteriores. É possível verificar que o método mais eficiente na regeneração de catalisadores é o método do tratamento térmico na mufla a 400 °C, onde se observa que a recuperação do catalisador é total. Sendo este o mais ativo ao fim de dois ciclos consecutivos, os restantes catalisadores modificados, apesar de diminuírem a sua atividade catalítica no 2º ciclo, mantêm-se ativos ainda que com valores de eficiência de regeneração baixas.

Com o mesmo objetivo acima referido, efetuou-se a regeneração para a amostra Y_12_10. Neste caso efetuaram-se os tratamentos que demonstraram melhores resultados na amostra ZSM5_6_5, ou seja: a lavagem com acetona durante 1h a 60 °C, com refluxo, e o tratamento térmico na mufla por 4h a 400 °C. A Figura 37 apresenta os rendimentos reacionais obtidos através dos diferentes métodos utilizados, onde o múltiplo associado ao estudo da reciclagem para o Y é de 10 vezes a razão da CMC, (Y_12_10), e, os valores de rendimento utilizados na construção do gráfico foram calculados para um tempo de reação de 45 minutos.

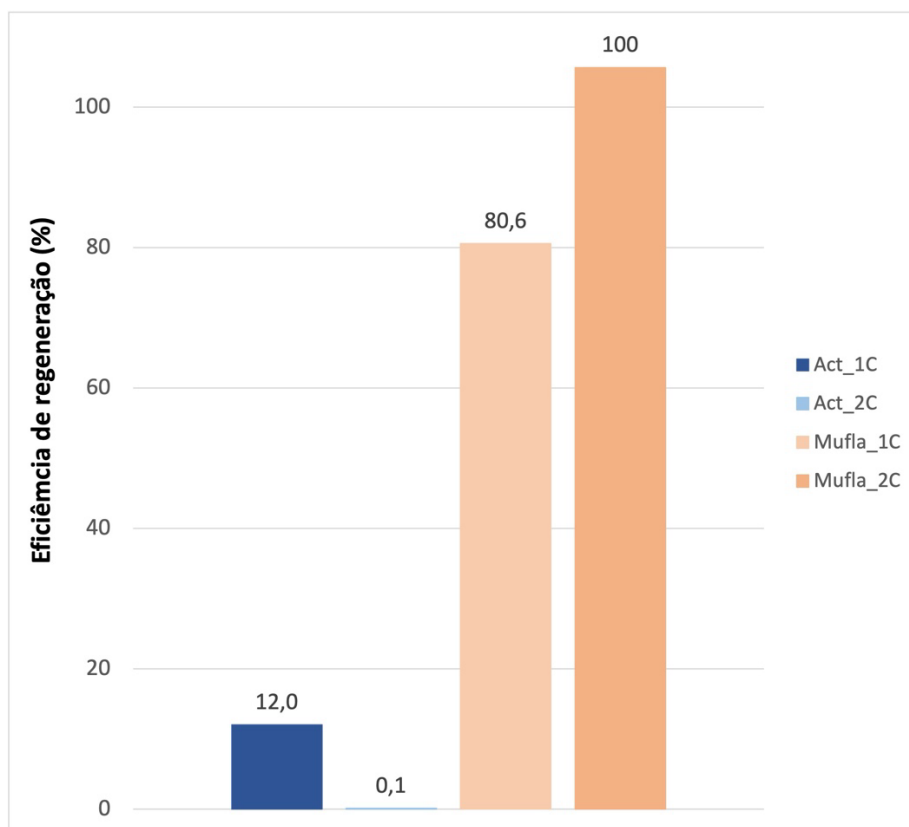


Figura 37 - Eficiência da regeneração para os diferentes tipos de tratamentos efetuados no zeólito Y.

Legenda:

- **Act_1C:** 1º ciclo feito após 1ª lavagem com acetona;
- **Act_2C:** 2º ciclo feito após 2ª lavagem com acetonitrilo;
- **Mufla_1C:** 1º ciclo feito após 1º tratamento térmico na mufla a 400 °C;
- **Mufla_2C:** 2º ciclo feito após 2º tratamento térmico na mufla a 400 °C;

No caso do zeólito Y, o catalisador modificado que se demonstra ser mais eficiente é o que foi submetido a tratamento térmico na mufla a 400 °C, onde se observa que a recuperação do catalisador é total. No caso do catalisador lavado com acetona, a eficiência de regeneração do 1º para o 2º ciclo diminui bastante. No entanto, é notório que a atividade catalítica ainda se mantém ao fim dos dois ciclos.

VI. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

O presente trabalho teve como objetivo a produção de zeólitos hierárquicos por ação de tratamentos alcalinos mediados por surfatantes para, posteriormente, os materiais produzidos serem utilizados como catalisadores em reações de Friedel-Crafts em condições ambientalmente sustentáveis.

Os resultados desta tese vêm no seguimento de um Projeto IPL onde foi realizado trabalho no âmbito de uma Bolsa de Iniciação à Investigação, ref^a IPL/2021/ZeoGemini_ISEL/BII/5M.

Partindo de dois zeólitos comerciais ZSM5 e Y foram produzidos zeólitos hierárquicos por ação de tratamentos alcalinos mediados pelo surfatante CTAB, após a realização de pré-tratamentos que tiveram por finalidade a sensibilização das estruturas. No caso do zeólito ZSM5 foi estudado o efeito da duração do tratamento e da quantidade de surfatante adicionado, tendo por base múltiplos da concentração micelar crítica (CMC). No caso do zeólito Y estudou-se apenas o efeito da quantidade de surfatante.

A caracterização estrutural efetuada por difração de raios-X mostrou que, no caso do zeólito ZSM5, tanto na série do estudo do efeito do tempo como na série do estudo do efeito da quantidade de surfatante ocorreu um decréscimo da cristalinidade, especialmente acentuado na série onde se variou o tempo de tratamento. No caso do zeólito Y, os valores de cristalinidade são na generalidade mais elevados não havendo nenhuma amostra com cristalinidade inferior a 55%.

Em alguns casos os valores de cristalinidade das amostras modificadas são superiores ao valor da amostra que sofreu pré-tratamento (ZSM5_P ou Y_P), o que sugere a ocorrência de reorganização estrutural durante o tratamento alcalino mediado pelo CTAB.

A caracterização textural foi obtida através da adsorção de N₂ a -196 °C. No zeólito ZSM5, tanto na série do estudo do efeito do tempo como na série do efeito da quantidade de CTAB, as isotérmicas apresentam-se como sendo do tipo I + IV, tanto na amostra de partida como nas amostras modificadas, indicando a presença de mesoporosidade na amostra inicial, resultante da aglomeração dos cristais, e que foi posteriormente desenvolvida em consequência dos tratamentos realizados. No caso das amostras obtidas a partir do zeólito Y, as isotérmicas são igualmente do tipo I+IV sendo de referir que neste caso as curvas das amostras modificadas apresentam um ligeiro “degrau” na zona de pressões relativas entre 0,4 e 0,6.

A análise dos parâmetros texturais demonstra que, como seria de esperar, há um aumento do volume correspondente à estrutura mesoporosa, sendo este aumento

especialmente importante no caso das amostras modificadas a partir do zeólito ZSM5. Uma vez que as amostras não apresentam um decréscimo acentuado do volume microporoso relativamente à amostra ZSM5 parece sugerir que os tratamentos levaram ao desenvolvimento de mesoporosidade intercrystalina.

No caso das amostras preparadas a partir do zeólito Y, o aumento do volume mesoporoso é muito pouco expressivo, notando-se neste caso um aumento do volume associado aos microporos mais largos (supermicroporos) acompanhado do decréscimo da microporosidade característica da estrutura zeolítica (ultramicroporos), o que indica que ocorre alargamento da porosidade intracrystalina.

Nos ensaios catalíticos de acilação de Friedel-Crafts, foram realizados alguns ensaios preliminares a 60 e 80 °C usando como substrato 1-metoxinaftaleno a fim de estudar o efeito da temperatura da reação, tendo-se verificado um aumento do rendimento do produto acilado a 80 °C, sendo esse efeito mais relevante nas amostras modificadas. No entanto, uma vez que os rendimentos obtidos foram sempre baixos, os estudos catalíticos prosseguiram utilizando como substrato apenas o furano dado que demonstrou permitir obter rendimentos mais elevados. No estudo do efeito do tempo de reação, no caso das amostras derivadas do zeólito ZSM5, o melhor comportamento catalítico foi observado para as estruturas modificadas durante 3 e 6h, isto é, amostras ZSM5_3_14 e ZSM5_6_14. Atendendo a que a amostra ZSM5_6_14 apresentou uma maior cristalinidade comparativamente ao material de partida, o tempo de tratamento foi selecionado para realizar o estudo do efeito da quantidade de surfatante (múltiplos da CMC). Quanto ao estudo do efeito da quantidade de surfatante, a amostra que se mostrou mais promissora foi a ZSM5_6_5 uma vez que era a que apresentava rendimentos mais elevados o que para ser interpretado precisa de uma caracterização mais aprofundada das amostras.

Para o zeólito Y, a amostra que mostrou um melhor comportamento catalítico foi a Y_12_10 uma vez que foi a única amostra que apresentou rendimento acima do da amostra de partida, ainda que para tempos de reação mais prolongados.

No que se refere à cinética reacional, todas as amostras derivadas do ZSM5 apresentam constantes de velocidade (k) superiores à do zeólito de partida, mostrando desta forma que as modificações realizadas nos materiais levaram ao aumento da velocidade da reação, provavelmente pelo favorecimento da difusão das espécies no interior dos poros. Destacam-se as ZSM5_3_14 da série do tempo e ZSM5_6_5 da série da quantidade de surfatante.

No caso das amostras modificadas a partir do zeólito Y, o efeito mais importante é a constante de equilíbrio relativa (K_r) onde se verifica uma diminuição para todas as amostras modificadas, o que indicia uma redução na retenção de espécies adsorvidas nos canais/cavidades deste zeólito, sendo este efeito especialmente relevante na amostra Y_12_10.

Por fim, para as amostras que se demonstraram mais promissoras, a ZSM5_6_5 e a Y_12_10, foram efetuados estudos de regeneração de modo a verificar a capacidade de reutilização dos catalisadores. Para a amostra ZSM5_6_5 testaram-se 4 métodos de regeneração e para a Y_12_10 apenas as duas condições que apresentaram melhores resultados na amostra ZSM5_6_5. Os resultados demonstraram que as técnicas que permitiam alcançar uma regeneração do catalisador mais elevada foram a lavagem com acetona durante 1h a 60 °C, com refluxo, e o tratamento térmico na mufla por 4h a 400 °C, demonstrando assim que os catalisadores produzidos são de facto reutilizáveis, permitindo tornar os processos mais ecológicos.

Porque um trabalho não é dado por terminado muito poderá ainda ser feito na continuação deste estudo, tal como:

- Impregnação das estruturas estudadas com metais raros, permitindo melhorar o comportamento catalítico das estruturas em questão;
- Otimização das condições de reação com moléculas de maiores dimensões, comparativamente com o furano;
- Variar as condições do pré-tratamento dos materiais;
- Caracterização da acidez dos catalisadores de modo a verificar a sua influência no comportamento catalítico;
- Caracterização das amostras regeneradas por Infravermelho (IV) e Termogravimetria (TG).

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Figueiredo, H. Reutilização catalítica de bioissorventes suportados em zeólitos. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, **2007**.
2. Van-Dúnem, V. Novos catalisadores heterogéneos para reações orgânicas industriais sustentáveis. Tese de Mestrado, ISEL, **2016**.
3. International Zeolite Association Disponível online: <http://www.iza-online.org/history/default.htm> (acedido a 5 de julho de 2023).
4. Zones, S.I. Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *144*, 1–8, doi:10.1016/j.micromeso.2011.03.039.
5. Pardal, A.C. Aplicação de zeólitos e outros catalisadores ácidos para a produção de combustíveis líquidos a partir de plásticos recicláveis. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia: Universidade Nova de Lisboa, **2011**.
6. Braga, A.A.C.; Morgon, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 178–188, doi:10.1590/S0100-40422007000100030.
7. Guisnet, M.; Ribeiro, F.R. *Zeólitos - Um nanomundo ao serviço da catálise*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2004**; ISBN 978-972-31-1071-5.
8. Qu, H.; Ma, Y.; Li, B.; Wang, L. Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. *Emergent Mater.* **2020**, *3*, 225–245, doi:10.1007/s42247-020-00088-z.
9. Zhang, K.; L Ostraat, M. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catal. Today* **2016**, *264*, 3–15, doi:10.1016/j.cattod.2015.08.012
10. Van Mao, R.L.; Xiao, S.; Ramsaran, A.; Yao, J. Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate **1994**, 605–610, doi:10.1039/JM9940400605.

11. Sano, T.; Nakajima, Y.; Wang, Z.B.; Kawakami, Y.; Soga, K.; Iwasaki, A. Effect of framework aluminum on the dissolution process of ZSM-5 zeolite crystal. *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 71–77, doi:10.1016/S0927-6513(97)00058-8.
12. Le Van Mao, R.; Le, S.T.; Ohayon, D.; Caillibot, F.; Gelebart, L.; Denes, G. Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment. *Zeolites* **1997**, *19*, 270–278, doi:10.1016/S0144-2449(97)00084-5.
13. Groen, J.C.; Pérez-Ramírez, J.; L.A.A., P. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite upon alkaline post-treatment. *Chem. Lett.* **2002**, doi:10.1246/cl.2002.94.
14. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1–17, doi:10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
15. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *241*, 53–58, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.012.
16. Groen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Alkaline post-treatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up. **2007**, *46*, 4193-4201, doi:10.1021/ie061146v.

17. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 29–34, doi:10.1016/j.micromeso.2004.01.002.
18. Groen, J.C.; Sano, T.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *J. Catal.* **2007**, *251*, 21–27, doi:10.1016/j.jcat.2007.07.020.
19. Song, Y.; Zhu, X.; Song, Y.; Wang, Q.; Xu, L. An effective method to enhance the stability on-stream of butene aromatization: post-treatment of ZSM-5 by alkali solution of sodium hydroxide. *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *302*, 69–77, doi:10.1016/j.apcata.2005.12.023.
20. Masaru, O.; Shin-ya, S.; Junko, T.; Yasuto, N.; Eiichi, K.; Masahiko, M. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 882–883, doi:10.1246/cl.2000.882.
21. Carvalho, A.P. Desaluminação do zeólito ofretite por tratamentos hidrotérmicos. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, **1995**.
22. Carvalho, A.P.; Nunes, N.; Martins, A., Hierarchical zeolites: preparation, properties and catalytic applications. In *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials*, Mahmood Aliofkhaeaei (Ed.), *Volume 3: Properties and Development*; Chapter 7, Nova Publishers, , **2015**, 147–212.
23. Oumi, Y.; Nemoto, S.; Nawata, S.; Fukushima, T.; Teranishi, T.; Sano, T. Effect of the framework structure on the dealumination-redealumination behavior of zeolite. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *2*, 551–557, doi:10.1016/S0254-0584(02)00376-0.

24. Groen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *87*, 153–161, doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.050.
25. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 4983–4994, doi:10.1002/chem.200500045.
26. García-Martínez, J.; Johnson, M.; Valla, J.; Li, K.; Ying, J. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 987–994, doi:10.1039/C2CY00309K.
27. Hexadecyltrimethylammonium Bromide - CTAB, Cetrimonium Bromide disponível online: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/substance/hexadecyltrimethylammoniumbromide3644557090> (accedido a 14 de outubro de 2023).
28. Martins, A.; Neves, V.; Moutinho, J.; Nunes, N.; Carvalho, A.P. Friedel-Crafts acylation reaction over hierarchical Y zeolite modified through surfactant mediated technology. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *323*, 111167, doi:10.1016/j.micromeso.2021.111167.
29. Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 46–66, doi:10.1002/cctc.201300345.
30. García-Martínez, J.; Johnson, M.; Valla, J.; Li, K.; Ying, J.Y. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 987, doi:10.1039/c2cy00309k.

31. Galarneau, A.; Guenneau, F.; Gedeon, A.; Mereib, D.; Rodriguez, J.; Fajula, F.; Coasne, B. S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1562–1569, doi:10.1021/acs.jpcc.5b10129.
32. Ottaviani, D.; Van-Dúnem, V.; Carvalho, A.P.; Martins, A.; Martins, L.M.D.R.S. Eco-friendly cyclohexane oxidation by a V-Scorpionate complex immobilized at hierarchical MOR zeolite. *Catal. Today* **2020**, *348*, 37–44, doi:10.1016/j.cattod.2019.09.034.
33. Talebian-Kiakalaieh, A.; Tarighi, S. Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *88*, 167–177, doi:10.1016/j.jiec.2020.04.009.
34. Van-Dúnem, V.; Carvalho, A.P.; Martins, L.M.D.R.S.; Martins, A. Improved cyclohexane oxidation catalyzed by a heterogenized iron (II) complex on hierarchical Y zeolite through surfactant mediated technology. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4058–4066, doi:10.1002/cctc.201800921.
35. Akporiaye, D.; Gaare, K. Modified zeolites as catalysts in the Friedel-Crafts acylation. *J. Mol. Catal.* **1996**, *109*, 177–187, doi:10.1016/1381-1169(96)00023-4.
36. Carvalho, A.P.; Martins, A.; Martins, F.; Nunes, N.; Leitão, R. Hierarchical zeolites for environmentally friendly Friedel-Crafts acylation reactions. In *Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions - Catalytic and Green Processes*; Armado Pombeiro, Manas Sutradhar, Elisabete Alegria (Ed.) CRC Press, Taylor & Francis Group, Nova York, **2021**, ISBN 978-1-4200-6792-7.

37. Bandini, M.; Umani-Ronchi, A. *Catalytic asymmetric Friedel-Crafts alkylations*; **2009**; ISBN 978-3-527-62697-7.
38. Venuto, P.B.; Landis, P.S. *Advances in catalysis*; Academic Press: New York, **1968**; Vol. 18
39. Sartori, G.; Maggi, R. Use of solid catalysts in Friedel-Crafts acylation reactions. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1077–1104, doi:10.1021/cr040695c.
40. Aleixo, R. Aplicação de zeólitos hierárquicos a reações de Friedel-Crafts. Tese de Mestrado, ISEL, **2015**.
41. Derouane, E.G.; Crehan, G.; Dillon, C.J.; Bethell, D.; He, H.; Derouane-Abd Hamid, S.B. Zeolite catalysts as solid solvents in fine chemicals synthesis: 2. Competitive adsorption of the reactants and products in the Friedel–Crafts acetylations of anisole and toluene. *J. Catal.* **2000**, *194*, 410–423, doi:10.1006/jcat.2000.2933.
42. Derouane, E.G.; Dillon, C.J.; Bethell, D.; Derouane-Abd Hamid, S.B. Zeolite catalysts as solid solvents in fine chemicals synthesis: 1. Catalyst deactivation in the Friedel–Crafts acetylation of anisole. *J. Catal.* **1999**, *187*, 209–218, doi:10.1006/jcat.1999.2575.
43. Clerici, M.G. Zeolites for fine chemicals production. *Top. Catal.* **2000**, *13*, 373–386, doi:10.1023/A:1009063106954.
44. Sartori, G.; Maggi, R. *Advances in Friedel-Crafts acylation reactions: catalytic and green processes*; 1^a ed; CRC Press: Boca Raton, **2009**; ISBN 978-0-429-14873-6.
45. Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal–organic frameworks. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701139, doi:10.1002/adma.201701139.

46. Nayak, Y.N.; Nayak, S.; Nadaf, Y.F.; Shetty, N.S.; Gaonkar, S.L. Zeolite catalyzed Friedel-Crafts reactions: A review. *Lett. Org. Chem.* **2020**, *17*, 491–506, doi:10.2174/1570178616666190807101012.
47. Bohström, Z.; Holmberg, K. Friedel–Crafts acylation of 2-Methylindole with acetic anhydride using mesoporous HZSM-5. *J. Mol. Catal. Chem.* **2013**, *366*, 64–73, doi:10.1016/j.molcata.2012.09.009.
48. Wang, L.; Zhang, Z.; Yin, C.; Shan, Z.; Xiao, F.-S. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *131*, 58–67, doi:10.1016/j.micromeso.2009.12.001.
49. Kim, J.-C.; Cho, K.; Lee, S.; Ryou, R. Mesopore wall-catalyzed Friedel–Crafts acylation of bulky aromatic compounds in MFI zeolite nanosponge. *Catal. Today* **2015**, *243*, 103–108.
50. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R. *Catálise Heterogénea*; 2ª edição revista e atualizada.; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2007**; ISBN 978-972-31-1204-7.
51. Derouane, E.G. Zeolites as solid solvents. *J. Mol. Catal. Chem.* **1998**, *134*, 29–45, doi:10.1016/S1381-1169(98)00021-1.
52. Aleixo, R.; Elvas-Leitão, R.; Martins, F.; Carvalho, A.P.; Brigas, A.; Martins, A.; Nunes, N. Kinetic study of Friedel-Crafts acylation reactions over hierarchical MCM-22 zeolites. *Mol. Catal.* **2017**, *434*, 175–183, doi:10.1016/j.mcat.2017.03.007.
53. Faustino, G. Síntese de zeólitos e sua peletização. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro: Aveiro, **2010**.

54. Monteiro, A.R.C. Aplicação de zeólitos modificados por dessilicação à catálise bifuncional. Tese de Mestrado, ISEL, **2010**.
55. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
56. Carvalho, V. Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação - caracterização da porosidade e da acidez por técnicas de adsorção e catálise. Tese de Mestrado, ISEL, **2008**.
57. Ansari, L. Aplicação de zeólitos hierárquicos a reações de oxidação catalítica sob ação de radiação micro-ondas. Tese de Mestrado, ISEL: Lisboa, **2019**.
58. IZA Structure Commission Available online: <http://www.iza-structure.org/index.htm> (acedido a 31 de outubro de 2023).
59. Standard test method for determination of relative crystallinity of zeolite ZSM-5 by X-ray diffraction **2001**.
60. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*; 2^a Ed.; Academic Press, New York, **1982**; ISBN 0-12-300956-1.
61. Álvaro, V.F.D.; Brigas, A.F.; Derouane, E.G.; Lourenço, J.P.; Santos, B.S. Mild liquid-phase Friedel-Crafts acylation of heteroaromatic compounds over zeolite Beta. *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, *305*, 100–103, doi:10.1016/j.molcata.2009.02.003.

ANEXOS

Anexo I – Calcinação

A calcinação do zeólito é feita com recurso a ar comprimido ou restituído, possuindo diferentes objetivos. Quando o zeólito se encontra na forma comercial/de partida através da calcinação com ar reconstituído este passa para a forma protónica, ZSM5 ou Y. O procedimento utilizado na calcinação com ar começa pela inserção de uma determinada quantidade de zeólito num recipiente de porcelana dentro da mufla e de seguida é apenas necessário programar a rampa de temperatura e o tempo de calcinação. A temperatura a que as calcinações foram efetuadas foi a 550 °C e na Figura 38 encontra-se representada a rampa de temperatura utilizada:

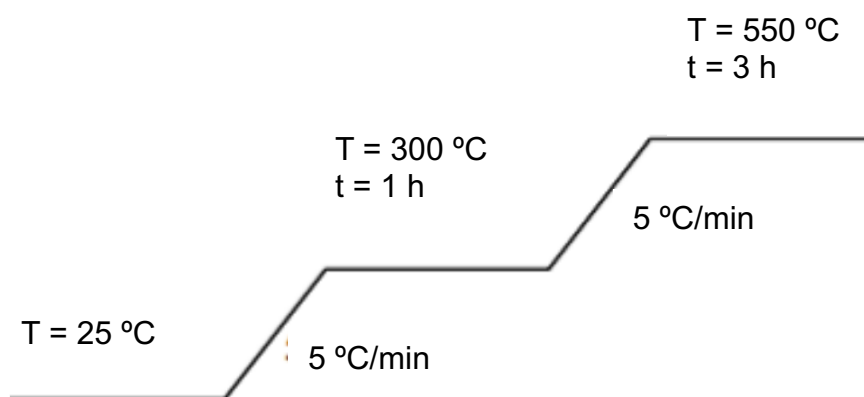


Figura 38 - Perfil Térmico da calcinação dos zeólitos ZSM5 e Y.

Anexo II – Métodos de Caracterização Estrutural

II.1. Difração de Raios-X

Começou-se por preparar a amostra num porta amostras de silício. Compactou-se o melhor possível a mesma, tendo em atenção para não deixar quaisquer grãos de amostra soltos e até a superfície da mesma se manter uniforme com a superfície do porta amostras. Levou-se o mesmo contendo a amostra para o difractor Analytical X'Pert PRO com detetor X'Celerator (Figura 39) e procedeu-se ao difractorograma com um varrimento angular na gama dos $5 \leq 2\theta \leq 40$, um passo de $0,017^\circ$ e um tempo por passo de 20s.



Figura 39 - Difractor Analytical X'Pert Pro com detetor X'Celerator utilizado.

II.2. Caracterização morfológica por SEM e TEM

As análises por SEM e TEM foram realizadas no Microlab – Laboratório de Microscopia Eletrónica do Instituto Superior Técnico (IST).

- **Caracterização por SEM**

A caracterização morfológica das amostras foi realizada através da análise das microfotografias de SEM obtidas no equipamento Hitachi S2400. A Figura 40 ilustra o equipamento utilizado.



Figura 40 - Microscópio Hitachi S2400.

- **Caracterização por TEM**

A caracterização morfológica foi complementada através da análise das microfotografias de TEM obtidas no microscópio Hitachi 8100. A Figura 41 ilustra o equipamento utilizado.



Figura 41 – Microscópio Hitachi 8100.

II.3. Adsorção de N₂ a -196 °C

Começou-se por pesar de forma rigorosa 70 mg do zeólito a analisar. Para confirmar o valor da pesagem, a mesma foi efetuada mais 2 vezes no mínimo até se obterem valores coincidentes. A célula foi colocada no equipamento Micromeritics ASAP 2010 (Figura 42), de forma a se efetuar o pré-tratamento de desgaseificação até se atingir um valor de pressão de 605 μ Hg. De seguida, deu-se início ao aquecimento da célula até 150 °C, depois até 200, 250 e 300, de forma gradual e crescente. A temperatura foi mantida constante nos 300 °C durante 2h. Foi utilizado azoto líquido no dewar para se manter a temperatura de -196 °C constante e traçou-se a isotérmica de adsorção de azoto gasoso recorrendo ao programa pré-definido designado de “MCM isotérmica completa”



Figura 42 - Micrometrics ASAP 2010 utilizado na adoração de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anexo III – Montagem para a realização dos ensaios catalíticos

A reação de Friedel-Crafts foi efetuada recorrendo à montagem que se encontra representada na Figura 43. Com o objetivo de se retirarem amostras, ou seja, de se separar o zeólito dos produtos reacionais, recorreu-se ao material representado na Figura 44, montou-se o mesmo, e obteve-se a montagem que se encontra representada na Figura 45.



Figura 43 – Componentes do sistema de filtração utilizado.



Figura 44 - Montagem experimental utilizada para a reação de Friedel-Crafts.

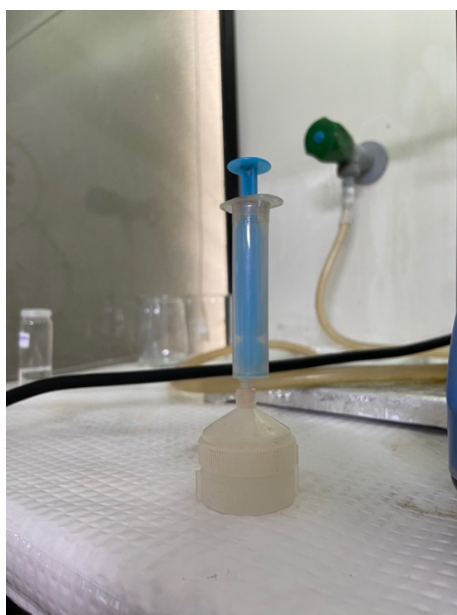


Figura 45 - Montagem do sistema de filtração utilizado.

III.1. Análise de amostras por Cromatografia Gasosa

Começou-se por abrir as torneiras dos gases (N_2 e H_2) e as dos gases provenientes da rede (Figura 47), ligou-se o cromatógrafo (Figura 46) e o computador de seguida. Esperou-se cerca de 10 minutos, ligou-se a chama recorrendo a um isqueiro e à válvula de ar reconstituído, em simultâneo. Fez-se um ensaio em branco de modo a garantir que a coluna de cromatografia se encontrava limpa. Lavou-se a microseringa, pelo menos 3 vezes, com a solução a analisar, e injetou-se cerca de 0,1-0,2 μ L da mesma. As condições de funcionamento do GC (*Perkin Elmer Auto-System*) com detetor FID e coluna DB-5MS foram as seguintes: temperatura de forno de 45 °C nas análises com o furano e 75 °C nas análises com o 1-metoxinaftaleno, temperatura do injetor e do detetor de 250 °C e a rampa de aquecimento foram seguidas. Abaixo encontram-se os cromatogramas típicos para o 1-metoxinaftaleno (Figura 48) e para o furano (Figura 49). Integraram-se os picos e os resultados foram interpretados.

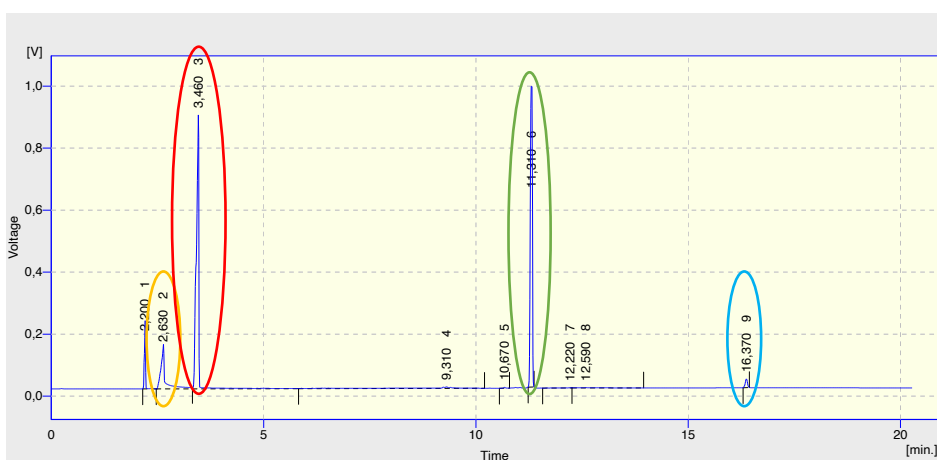


Figura 46 - GC (Perkin Elmer Auto-System) com detetor FID e coluna DB-5MS.



Figura 47 - Torneiras dos gases provenientes da rede.

CSW32 - Chromatography Station			
DataApex Ltd ©2001			
www.dataapex.com			
Created	: 02-12-2022 14:00:22	By	: None
Project	: WORK1	Style	: Chromatogram
Sample ID	: HY_R25_1MET_9	Sample	:
Calibration	:	Chromatogram	: C:\CSW32\WORK1\DATA\HY_R25_1MET_9
Method	: Instrument HY_R25_1MET_9	By	: None
Description	:		
Created	: 28-11-2022 10:09	Modified	: 02-12-2022 14:01
Column	:		
Mobile Phase	:		
Flow Rate	:	Pressure	:
Detection	:		
Temperature	:		
Note	:		
Range	: Bipolar, 1250 mV, 10 Samp. per Sec.	Autostop	: None
Detector	: My GC	External Start	: Down
Peak Width	: 0,300 min	Threshold	: 0,100 mV
Integration Start	: 0,00 min	Detect Negative	: Disabled
Base	: Not Used	Calibration File	: (None)
Scale Factor	: Not Used	Units After Scaling	: Not Used
Dead Time	: 0,00 min	Column Length	: 50,00 mm
		Calculation	: None
		Uncal. Response	: 0,00



Result Table - Calculation Method Uncal					
Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]
2,200	404,112	164,632	4,6	7,5	0,05
2,630	977,201	128,648	11,2	5,9	0,09
3,460	3690,352	883,448	42,2	40,4	0,07
9,310	205,495	4,892	2,4	0,2	0,13
10,670	7,980	2,893	0,1	0,1	0,05
11,310	3291,071	970,032	37,6	44,4	0,07
12,220	14,103	0,948	0,2	4,3e-02	0,17
12,590	50,833	1,187	0,6	0,1	0,81
16,370	100,708	27,896	1,2	1,3	0,06
Total	8741,854	2184,575	100,0	100,0	

Figura 48 - Cromatograma-tipo da acilação do 1-metoxinaftaleno (zeólito Y_12_25, ponto 9), a laranja o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do 1-metoxinaftaleno e a azul o pico do 2-acetilmetoxinaftaleno.

CSW32 - Chromatography Station

DataApex Ltd ©2001
www.dataapex.com

Created : 10-10-2022 17:05:25 By : None
 Project : WORK1 Style : Chromatogram
 Sample ID : ZSM5_R5_FURANO80C_1 Sample :
 Calibration : Chromatogram : C:\CSW32\WORK1\DATA\ZSM5_R5_FURANO80C_1

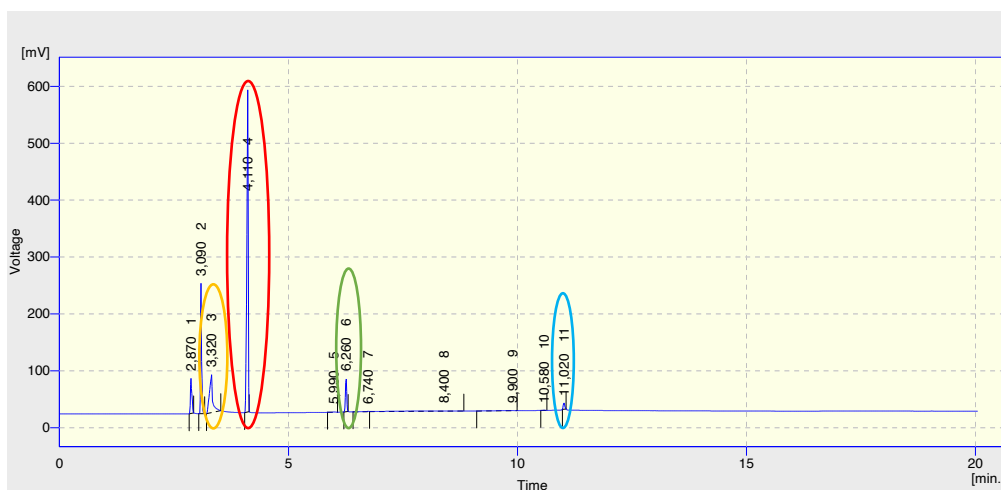
Method : Instrument ZSM5_R5_FURANO80C_1 By : None
 Description :
 Created : 10-10-2022 16:16 Modified : 10-10-2022 17:08

Column :
 Mobile Phase :
 Flow Rate : Pressure :
 Detection :
 Temperature :
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 10 Samp. per Sec. Autostop : None
 Detector : My GC External Start : Down

Peak Width : 0,300 min Threshold : 0,100 mV Detect Negative : Disabled
 Integration Start : 0,00 min

Base : Not Used Calibration File : (None) Calculation : None
 Scale Factor : Not Used Units After Scaling : Not Used Uncal. Response : 0,00
 Dead Time : 0,00 min Column Length : 50,00 mm



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]
2,870	141,145	61,502	6,2	6,2	0,05
3,090	374,639	229,009	16,5	23,0	0,03
3,320	320,344	66,356	14,1	6,7	0,08
4,110	1235,490	566,217	54,3	57,0	0,05
5,990	2,326	0,817	0,1	0,1	0,04
6,260	114,720	57,358	5,0	5,8	0,04
6,740	4,728	0,764	0,2	0,1	0,05
8,400	49,654	0,321	2,2	3,2e-02	0,93
9,900	6,809	0,319	0,3	3,2e-02	0,09
10,580	1,116	0,374	5e-02	3,8e-02	0,06
11,020	25,462	10,522	1,1	1,1	0,05
Total	2276,432	993,559	100,0	100,0	

Figura 49 - Cromatograma-tipo da acilação do furano (zeólito ZSM5_6_5, ponto 1), a laranja o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do furano e a azul o pico do 2-acetilfurano.

Anexo IV – Regeneração

- **ZSM5_6_5:**

Com a amostra que foi selecionada com base no melhor comportamento catalítico observado nos catalisadores à base de ZSM5, efetuou-se uma 1ª reação durante 1h a 80 °C, com **1 g** de zeólito e, ajustando as quantidades de anidrido acético e de furano, colocou-se num balão com duas tubuladuras e de fundo redondo, **36 g** de anidrido acético e **4,82 g** de furano. Retirou-se apenas duas amostras para análise com o objetivo de se comparar com resultados obtidos anteriormente. Ao fim de 1h, retirou-se o conteúdo do balão, com a ajuda de anidrido acético e centrifugou-se durante 7 min a 6000 rpm. O sólido foi seco na estufa de um dia para o outro a 90 °C. No dia seguinte, retirou-se o sólido da estufa, pesou-se, retirou-se cerca de 80 mg para estudos de DRX e adsorção de N₂, e a restante massa dividiu-se em 2 (**0,435 g**), metade para testar com a acetona e a outra metade para se levar somente à estufa a secar a 90 °C.

NOTA: de modo a se obter termo de comparação e não variar muito as quantidades aplicadas nos testes catalíticos, em todos os tratamentos abaixo descritos, fez-se duas reações em cada ciclo, ou seja, uma com os **0,150mg** de zeólito, **5,4 g** de anidrido acético e **0,723 g** de furano (quantidades “padrão”), em que se retiravam as amostras para análise posterior, e outra com a restante massa. No final das duas reações, juntava-se o conteúdo obtido nos dois balões, centrifugava-se e secava-se na estufa. Antes de se iniciar um novo ciclo retirou-se sempre cerca de 80 mg para estudos de DRX, adsorção de N₂ e TG.

- **Lavagem com acetona a 60 °C, com refluxo**

Colocou-se a metade da massa obtida anteriormente (**0,435 g**) num balão de fundo redondo e cobriu-se com o volume suficiente de acetona até cobrir o pó. Ligou-se a placa de aquecimento, a agitação e colocou-se o condensador. A reação deu-se por 1h e a 60 °C. Após esse tempo, centrifugou-se a mistura durante 7 min a 6000 rpm e o sólido retido nos tubos foi colocado na estufa de um dia para o outro a cerca de 90 °C. No dia seguinte, pesou-se o sólido obtido, fez-se uma primeira reação com as quantidades “padrão” e uma 2ª reação com a massa que sobrava. No fim, juntou-se o conteúdo dos dois balões, centrifugou-se (nas mesmas condições) e foi à estufa. Para o 2º ciclo, repetiu-se o processo, variando, como seria de esperar, as quantidades de zeólito (**0,1394g**), anidrido acético (**5,02 g**) e furano (**0,672 g**) na 2ª reação.

- **Secagem na estufa por 12h a 90 °C**

Da outra metade que tinha sobrado (**0,435 g**), fez-se o 1º ciclo recorrendo ao tratamento anunciado no título. Fez-se uma 1ª reação de acilação de Friedel-Crafts, com as quantidades padrão e retirou-se as amostras, e uma 2ª reação com **0,285 g** de zeólito, **10,26 g** de anidrido acético e **1,37 g** de furano. No fim das duas reações, centrifugou-se juntamente o conteúdo dos dois balões e o sólido foi a secar à estufa durante 12h a 90 °C.

Para o 2º ciclo, o procedimento repetiu-se, mas desta vez na 2ª reação as quantidades utilizadas foram: **0,0438 g** de zeólito, **1,23 g** de anidrido acético e **0,16 g** de furano.

Após estes dois tratamentos, como ainda sobrava massa de ZSM5_6_5, efetuaram-se estudos análogos aos anteriores, mas recorrendo a tratamentos diferentes: secagem do sólido na mufla a 400 °C por 4h e lavagem com acetonitrilo. O 1º ciclo foi na mesma feito com **1 g** de zeólito, ou seja, **36 g** de anidrido acético e **4,82 g** de furano, durante 1h a 80 °C. Ao fim de 1h, retirou-se o conteúdo do balão, com a ajuda de anidrido acético e centrifugou-se durante 7 min a 6000 rpm. O sólido foi a secar à estufa de um dia para o outro a 90 °C. No dia seguinte, retirou-se o sólido da estufa, pesou-se, retirou-se cerca de 80 mg para estudos de DRX e adsorção de N₂, e a restante massa dividiu-se novamente em 2 (**0,44 g**), metade para testar com a acetona e a outra metade para se levar somente à estufa a secar a 90 °C.

- **Tratamento térmico do sólido na mufla por 4h a 400 °C**

Após o ciclo inicial, levou-se o sólido a secar na mufla durante 4h a 400 °C. Após o decorrer deste tempo fez-se o 1º ciclo, novamente dividindo este em duas reações, a 1ª com as “quantidades padrão” e a 2ª reação com **0,04722 g** de zeólito, **1,7 g** de anidrido acético e **0,23 g** de furano. No fim das duas reações, centrifugou-se juntamente o conteúdo dos dois balões e o sólido foi a secar à estufa de um dia para o outro a 90 °C. No dia seguinte, o sólido já seco voltou a ir à estufa por 4h a 400 °C, antes de se efetuar o 2º ciclo.

No 2º ciclo, a 1ª reação foi então realizada com as “quantidades padrão”, sendo que, como havia pouca massa restante apenas se retirou amostras ao fim de 5, 20 e 45 minutos, e a 2ª reação com: **0,0576 g** de zeólito, **1,82 g** de anidrido acético e **0,24 g** de furano. Por fim, procedeu-se de igual forma à descrita anteriormente.

- **Lavagem com acetonitrilo (Extração contínua em Soxhlet)**

A restante amostra resultante do “ciclo original” foi sujeita a uma extração contínua num sistema de extração Soxhlet utilizando acetonitrilo (CH_3CN) como solvente.

Colocaram-se **0,44 g** da amostra num cartucho de papel de filtro e introduziu-se o mesmo no interior do extrator de Soxhlet, adaptando-se a este um balão de fundo redondo contendo o acetonitrilo e um refrigerante de bolas para a refrigeração. Iniciou-se o aquecimento e manteve-se o sistema em refluxo até terem decorrido 4 ciclos de extração (cerca de 3h). Após esse período, arrefeceu-se o sistema, retirou-se o cartucho e secou-se.

Depois de seco, pesou-se a amostra e retirou-se 80 mg para análise. Fez-se uma 1ª reação com as “quantidades padrão”, na qual se retirou as amostras, e uma 2ª reação com **0,0517 g** de zeólito, **1,86 g** de anidrido acético e **0,25 g** de furano.

- **Y_12_10**

O procedimento para ambos os tratamentos é análogo ao descrito acima, em que foram efetuados também 2 ciclos por cada tipo de tratamento aplicado.

Anexo V – Divulgação do trabalho realizado



Zeólito ZSM-5 modificado por surfactante como catalisador em reações de Friedel-Crafts

Amaro, B.^{1,2*}, Carvalho, A.P.^{2,3}, Nunes, N.^{1,2}, Santos, M.S.^{2,3}, Leitão, R.^{1,2}, Martins, A.^{1,2}

¹ Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

² Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1949-016 Lisboa, Portugal

³ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. 8, Campo Grande, 1749-007 Lisboa, Portugal

*A45079@alunos.isel.pt; bp.amaro@gmail.com

Introdução

As acilações de Friedel-Crafts são reações importantes na produção de espécies intermediárias de produtos farmacêuticos, fragrâncias ou agroquímicos. Os catalisadores clássicos destas reações são ácidos de Lewis como $AlCl_3$ ou Brønsted como H_2SO_4 . A impossibilidade de regeneração destes catalisadores assim como a geração de resíduos tóxicos tem levado à procura de alternativas, sendo os zeólitos uma das mais promissoras, por serem sólidos ácidos, permitindo trabalhar em condições ambientalmente sustentáveis, com possibilidade de regeneração [1]. No entanto, a microporosidade característica dos zeólitos pode ser uma limitação, especialmente na presença de moléculas de maior dimensão e interesse industrial. Neste trabalho produziram-se zeólitos hierárquicos pelo método do molde-surfactante usando brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) como surfactante, que se dispõe sob a forma de micelas em torno das quais os cristais do zeólito ZSM-5 (Fig.1) se reorganizam formando mesoporos de forma e dimensão regular (Fig. 2) [2].

Figura 1

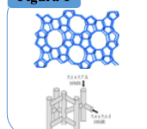
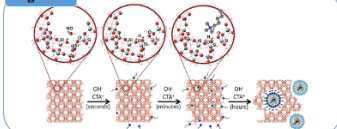


Figura 2



O comportamento catalítico foi estudado usando dois substratos de tamanho distinto: furano ou 1-metoxinaftaleno e anidrido acético como agente acilante, a 60 ou 80 °C (esquema 1 e 2)

Esquema 1



Metodologia

Preparação de ZSM5 hierárquico

Material de partida: ZSM5 (Si/Al= 15), Zeolyst

Pré-tratamento: suspensão de ZSM5 em NaOH 0.25 M a T=80 °C, t=1 h, + tratamento ácido com HCl 0.65 M a T=80 °C; t= 3 h (razão volume/sólido=4) – ZSM5_P

Método molde-surfactante: suspensão de 1 g de ZSM5_P em 80 mL de 0.3 M NH_4OH e 0.3 g de CTAB. A suspensão é colocada em autoclaves revestidas a Teflon e aquecidas a T=150 °C sob pressão auto-gerada durante 3, 6, 12, 24 ou 48 h (Fig. 3)

Permuta iónica: 2 ciclos de permuta iónica com NH_4OH 2M a T=80 °C, t=3 h seguido de calcinação a 550 °C em mufla.

Amostras: ZSM5_xC, onde x= tempo tratamento em h.

Figura 3



Caracterização das amostras:

- ✓ Difrração de raios-X (método dos póis) - PanAnalytical PW3050/60X'Pert PRO
- ✓ Adsorção de N_2 a -196 °C - Micromeritics ASAP 2010

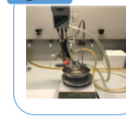
Ensaio Catalíticos:

Reação: 150 mg zeólito + 10 mmol de furano ou 1-metoxinaftaleno + 50 mmol de anidrido acético; T = 60 ou 80°C; p = 1 atm; t = 60 min sob agitação e refluxo (Fig. 4)

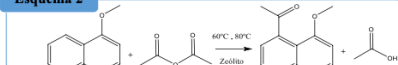
Amostragem e separação com filtro de membrana

Análise: Cromatografia Gasosa (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna capilar DB-5MS

Figura 4



Esquema 2



Apresentação e Discussão de Resultados

Difrração de raios-X (Fig. 5) e Isotérmicas de adsorção de N_2 a -196 °C (Fig. 6)

Figura 5

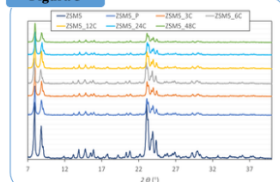
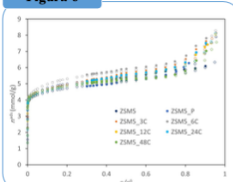


Figura 6



Rendimento obtido após 60 min de reação a 60 °C para o furano (Fig. 7) e 60 e 80 °C para o 1-metoxinaftaleno (Fig. 8)

Figura 7

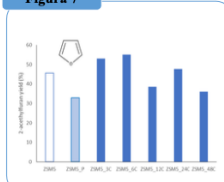
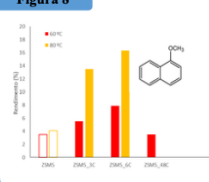


Figura 8



- ✓ O método do molde-surfactante mostrou-se eficaz para a produção de um zeólito hierárquico com micro+mesoporosidade, mantendo a estrutura cristalina típica do zeólito ZSM-5 (estrutura MFI), apesar de ocorrer uma perda significativa de cristalinidade para obter ZSM5_P.

- ✓ O tempo de tratamento em autoclave influencia as propriedades estruturais e texturais verificando-se que os tempos de 3 e, especialmente, 6 h permitem obter as amostras com maior cristalinidade e mesoporosidade

- ✓ Os ensaios catalíticos mostram que os zeólitos hierárquicos permitem obter rendimentos mais elevados, sendo esse efeito mais notório no caso da molécula de maiores dimensões (1-metoxinaftaleno), tornando-se mais relevante quando a reação decorre a temperatura mais alta.

- ✓ Os zeólitos hierárquicos preparados pelo método molde-surfactante mostram-se promissores em reações catalíticas com moléculas volumosas, ultrapassando as limitações dos zeólitos convencionais.

Referências

- [1] Maggi, R.; Sartori, G., Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions: Catalytic and Green Processes, 1st Ed., CRC Press, 2009.
- [2] Martins, A.; Neves, V.; Moutinho, J.; Nunes, N.; Carvalho, A.P. Microporous Mesoporous Mater., 2021, 323, 111167.



10 e 11 de Maio 2022

Agradecimentos

Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT): UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 e LA/P/0056/2020. Instituto Politécnico de Lisboa (IPL), Projecto IPL/2021/ZeoGemini, ISEL.

Anexo V 1 - Póster apresentado no Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Transforming large molecules using surfactant-templated hierarchical ZSM-5 in Friedel-Crafts acylation reactions

Amaro, Beatriz^{A,B}; Carvalho, Ana Paula^{B,C}; Nunes, Nelson^{A,B}; Santos, M. Soledade^{B,C}; Leitão, Ruben^{A,B}; Martins, Angela^{A,B}*

A – Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 11959-007 Lisboa, Portugal
 B-Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
 C-Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
 * E-mail: amartins@deq.isel.ipl.pt

SYNCAT, SUSCHEM

INTRODUCTION

Zeolites are the most important heterogeneous catalysts used in industry. However, the purely microporous nature of these materials hinders their application when large molecules are involved, especially in liquid phase reactions [1]. The surfactant-templated method aims to produce hierarchical zeolites with customized porosity, according to the chosen surfactant and operation conditions [2]. In this work a commercial ZSM-5 zeolite (Si/Al=15) was treated with NH₄OH + CTAB under autogenous pressure at 150 °C, changing the treatment period between 3 and 48 h. The catalytic behavior was tested in the acylation of 1 or 2-methoxynaphtalene with acetic anhydride at 60 or 80 °C.

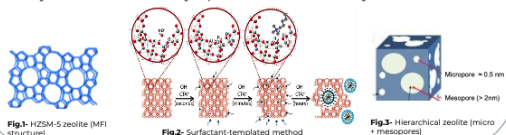
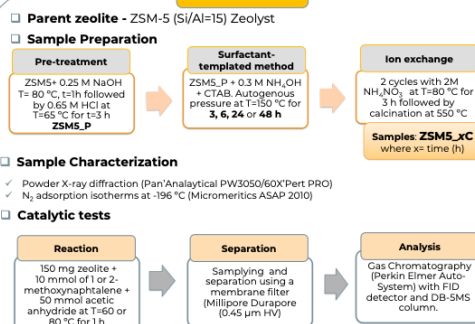


Fig.1- HZSM-5 zeolite (MFI structure)

Fig.2- Surfactant-templated method

Fig.3- Hierarchical zeolite (micro + mesopores)

EXPERIMENTAL



Characterization

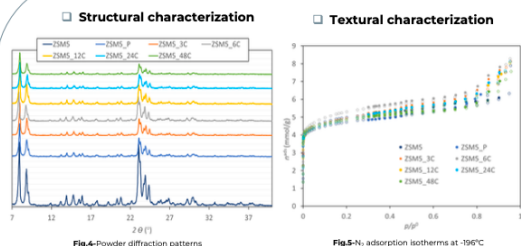


Fig.4- Powder diffraction patterns

Fig.5- N₂ adsorption isotherms at -196 °C

Table 1 - Crystallinity and textural parameters

Sample	C _{cryst} (%) ^a	V _m ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	A _{ext} ^b (cm ² g ⁻¹)
ZSM5	100	0.15	0.07	0.21	43
ZSM5_P	31 (100)	0.13	0.07	0.20	72
ZSM5_3C	27 (87)	0.13	0.16	0.29	82
ZSM5_6C	40 (129)	0.15	0.14	0.29	73
ZSM5_12C	32 (103)	0.13	0.15	0.28	78
ZSM5_24C	24 (77)	0.13	0.12	0.25	77
ZSM5_48C	15 (48)	0.14	0.12	0.26	50

^a Crystallinity percentage using parent ZSM5 or ZSM5_P as reference material;
^b V_m and A_{ext} quantified through the application of α_h method;
^c V_{meso} = V_{total} - V_m where V_{total} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at p/p⁰ = 0.95

RESULTS

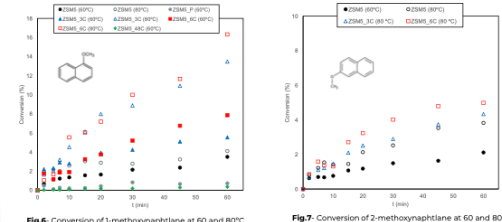


Fig.6- Conversion of 1-methoxynaphtalene at 60 and 80 °C

Fig.7- Conversion of 2-methoxynaphtalene at 60 and 80 °C

Table 2 - Kinetic parameters calculated from the Langmuir-Hinshelwood model

Catalyst	Temperature (°C)	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _r
ZSM5	60	1.3 ± 1	335 ± 55
ZSM5	80	10.3 ± 4	833 ± 149
ZSM5_P	60	1.6 ± 0.2	745 ± 239
ZSM5_P	80	5.3 ± 0.5	293 ± 157
ZSM5_3C	60	3.1 ± 0.1	46 ± 9
ZSM5_3C	80	13 ± 0.1	52 ± 5
ZSM5_6C	60	2.3 ± 0.6	20 ± 2
ZSM5_6C	80	0.6 ± 0.02	1457 ± 163
ZSM5	60	0.64 ± 0.06	408 ± 71
ZSM5	80	11 ± 0.1	199 ± 41
ZSM5_3C	60	1.2 ± 0.08	180 ± 23
ZSM5_3C	80	1.3 ± 0.1	121 ± 26

CONCLUSIONS

- Surfactant-templated method was able to produce hierarchical materials with diffraction patterns typical of ZSM-5 and developed mesoporosity, as desired.
- The duration of the treatment influenced both structural and textural properties of the modified samples, being 6 h the optimal period of time under autogenous pressure that allowed the crystal rearrangement (higher C_{cryst}) and micropore volume along with a high developed mesopore system.
- Hierarchical materials present an improved catalytic behavior for both substrates, when compared with ZSM5 and ZSM5_P, especially for 1-methoxynaphtalene.
- A substantial increase in conversion was obtained for ZSM5-3C and, especially, 6C at 80 °C. For these samples a considerable decrease in K_r parameter is observed for both substrates, denoting an improved molecular diffusion and less deactivation caused by the retention of products and intermediates.

REFERENCES: [1] A. Martins, N. Nunes, A.P. Carvalho, L. M.D.R.S. Martins, Catalysts, **2022**, 12, 1-54. [2] A. Martins, V. Neves, J. Moutinho, N. Nunes, A.P. Carvalho, Microporous Mesoporous Mater., **2021**, 323, 11167.

ACKNOWLEDGMENTS

Centro de Química Estrutural is a Research Unit funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through projects UIDB/00100/2020 and UIDP/00100/2020. Institute of Molecular Sciences is an Associate Laboratory funded by FCT through project LA/P/0056/2020. Instituto Politécnico de Lisboa (IPL), Project IPL/2021/ZeoGemini, ISEL.



Surfactant templated ZSM-5 zeolite as environmentally friendly catalyst for Friedel-Crafts acylation reactions

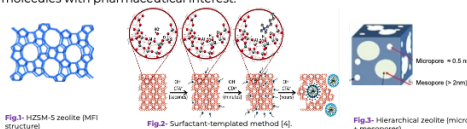
B. Amaro^{1,2}, A. P. Carvalho^{2,3}, N. Nunes^{1,2}, M. S. Santos^{2,3}, R. Leitão^{1,2}, A. Martins^{1,2}

¹ DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, Lisboa, Portugal
² Centro de Química Estrutural, Instituto de Molecular Sciences, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
³ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.8, Campo Grande, Lisboa, Portugal

amartins@deq.isel.ipl.pt

Introduction

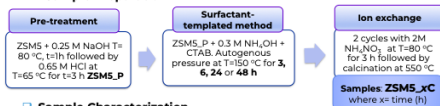
Friedel-Crafts acylation reactions are important routes in the synthesis of important intermediates to produce pharmaceuticals, dyes, fragrances, and agrochemicals [1]. The reaction is usually performed in the presence of Lewis acids, such as AlCl₃, or strong Brønsted sites like H₂SO₄, HF or HCl, which in all cases cannot be regenerated, bringing serious problems of toxicity, corrosion, and disposal issues. To overcome these problems the use of solid catalysts, especially zeolites with hierarchical porosity can be a feasible alternative, as it was already explored in previous studies [2,3]. In the present work Friedel-Crafts acylation of furan with acetic anhydride was studied under mild conditions using hierarchical ZSM-5 zeolite (MFI structure), prepared through surfactant mediated technology, using NH₄OH and CTAB as surfactant, changing the duration of the treatment from 3 to 48 h to modulate the generated mesoporosity and, thus, optimize the catalytic performance, foreseeing the use of larger substrate molecules with pharmaceutical interest.



Experimental

Parent zeolite - ZSM-5 (Si/Al=15) Zeolyst

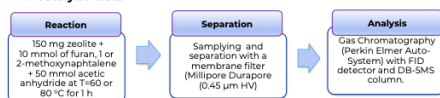
Sample Preparation



Sample Characterization

- ✓ Powder X-ray diffraction (PanAnalytical PW3050/60XPert PRO)
- ✓ N₂ adsorption isotherms at -196 °C (Micromeritics ASAP 2010)

Catalytic tests



Sample characterization

Structural characterization

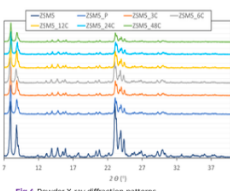


Fig. 4 - Powder X-ray diffraction patterns

Textural characterization

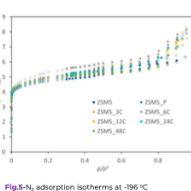


Fig. 5 - N₂ adsorption isotherms at -196 °C

Table 1 - Crystallinity and textural parameters

Sample	C _{cryst} (%) ^a	V _{micro} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	A _{ext} ^d (cm ² g ⁻¹)
ZSM5	100	0.15	0.07	0.21	43
ZSM5_P	31 (100)	0.13	0.07	0.20	72
ZSM5_3C	27 (87)	0.13	0.16	0.29	82
ZSM5_6C	40 (129)	0.15	0.14	0.29	73
ZSM5_12C	32 (103)	0.13	0.15	0.28	78
ZSM5_24C	24 (77)	0.13	0.12	0.25	77
ZSM5_48C	15 (48)	0.14	0.12	0.26	50

^aCrystallinity percentage using parent ZSM5 or ZSM5_P zeolite as reference material; ^bV_{micro} and ^cV_{meso} quantified through the application of a method; ^dV_{total} = V_{micro} + V_{meso}, where V_{total} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at a p/p⁰ = 0.95

Catalytic Studies

Product yield after 60 min reaction

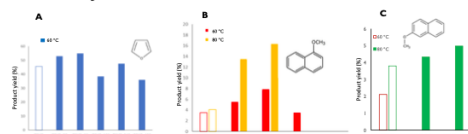


Fig. 6 - Product yield after 60 min reaction time for furan at 60 °C (A); 1-methoxynaphthalene (B) and 2-methoxynaphthalene (C).

Kinetic parameters for 1 and 2-methoxynaphthalene at 60 and 80 °C.

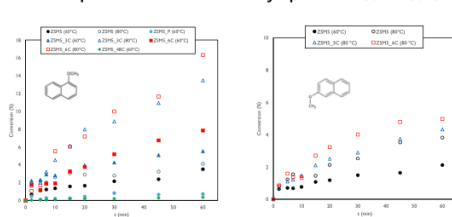


Fig. 7 - Conversion of 1-methoxynaphthalene at 60 and 80 °C

Fig. 8 - Conversion of 2-methoxynaphthalene at 60 and 80 °C

Langmuir-Hinshelwood mechanism



$$Rate \cong k \frac{[A][S]}{[A] + [S] + K_f[P]^2}$$

[A] - concentrations of acetic anhydride
 [S] - concentrations of 1 or 2-methoxynaphthalene
 [P] - concentrations of acylated product
 k - rate constant
 K_f - ratio between the adsorption equilibrium constants

Table 2 - Kinetic parameters calculated from the Langmuir-Hinshelwood model

Catalyst	Temperature (°C)	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _f
ZSM5	60	1.3 ± 1	335 ± 55
ZSM5_P	80	10.3 ± 4	833 ± 149
ZSM5_3C	60	1.6 ± 0.2	745 ± 230
ZSM5_6C	60	5.8 ± 0.5	293 ± 57
ZSM5_12C	80	3.1 ± 0.1	46 ± 9
ZSM5_24C	60	1.3 ± 0.1	52 ± 5
ZSM5_48C	80	2.3 ± 0.6	20 ± 2
ZSM5_48C	60	0.60 ± 0.02	1457 ± 163
ZSM5	60	0.64 ± 0.06	408 ± 71
ZSM5	80	1.3 ± 0.1	199 ± 41
ZSM5_3C	80	1.2 ± 0.08	180 ± 23
ZSM5_6C	80	1.3 ± 0.1	121 ± 26

Discussion and Conclusions

- ✓ Surfactant-templated method was able to produce hierarchical materials with diffraction patterns typical of ZSM-5 and developed mesoporosity, as desired.
- ✓ The duration of the treatment influenced both structural and textural properties of the modified samples, being 6 h the optimal period of time under autogenous pressure that allowed the crystal rearrangement (higher C_{cryst}) and micropore volume along with a high developed mesopore system.
- ✓ Hierarchical materials present an improved catalytic behavior for all substrates, when compared with ZSM5 and ZSM5_P, especially for 1-methoxynaphthalene.
- ✓ A substantial increase in conversion was obtained for ZSM5-3C and, especially, ZSM5-6C at 80 °C. For these samples, a considerable decrease in K_f parameter is observed, denoting an improved molecular diffusion and less deactivation caused by the retention of products and intermediates.
- ✓ Hierarchical zeolites prepared by surfactant-templated method showed promising catalytic behavior in the presence of large molecules, surpassing the limitations of conventional zeolites.

References

- [1] G. Sartori and R. Maggi, *Advances in Friedel-Crafts acylation reactions: Catalytic and green processes*, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [2] R. Alievo, P. Elias-Leitão, F. Martins, A. P. Carvalho, A. Brigas, R. Nunes, A. Fernandes, J. Rocha, A. Martins, N. Nunes, *Mol. Catal.* **476**, 110495 (2019).
- [3] A. Martins, V. Neves, J. Moutinho, N. Nunes, A. P. Carvalho, *Microporous Mesoporous Mater.* **323**, 11116 (2021)
- [4] M.J. Mendonça-Castro, E. Serrano, N. Linares, J. Garcia-Martinez, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 1-23 (2020).

Acknowledgments

This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IP/2021/ZeoGemini_ISEL.



Design of ZSM-5 zeolite through Gemini surfactants for Friedel-Crafts reactions



Beatriz Amaro^{a,b*}, Ana P. Carvalho^{b,c}, Alexandra I. Costa^{a,d}, Patrícia D. Barata^{a,d}, Nelson Nunes^{a,b}, M. Soledade Santos^{b,c}, Ruben Leitão^{a,b}, Angela Martins^{a,b}

^{a)} DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

^{b)} Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Instituto de Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal,

^{c)} Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

^{d)} Centro de Química-Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-801 Vila Real, Portugal

* bp.amaro@gmail.com; amartins@deq.isel.ipl.pt

Introduction

Friedel-Crafts (FC) acylation reactions are important routes for the synthesis of intermediates to produce fine and specialty chemicals, generally in the presence of an homogeneous catalyst. Zeolites are alternative and environmentally friendly catalysts for FC reactions. However, the microporous nature of these materials imposes some restrictions in catalytic reactions involving large molecules, especially in the liquid phase. To overcome this limitation surfactant-templated method is a particularly appealing strategy to produce hierarchical zeolites, allowing to obtain materials with homogeneous mesopores, that can be modulated according to the type/size of surfactant used [1] (Fig. 1). In this study, asymmetrical anionic Gemini surfactants of polyoxyethylene lauril ether sodium sulfoacetate, Gemini-n, with n = 9, were prepared [2].

A commercial ZSM-5 zeolite (Si/Al=15) was treated with NH₄OH + Gemini 9 (G9) under autogenous pressure at 150 °C, for 3 or 24 h. The materials were tested in the acylation of furan or 1-methoxynaphthalene) with acetic anhydride at 60 °C. The catalytic results were compared with those obtained with ZSM-5 modified with commercial CTAB surfactant, under the same experimental conditions.

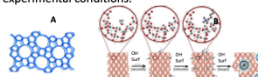


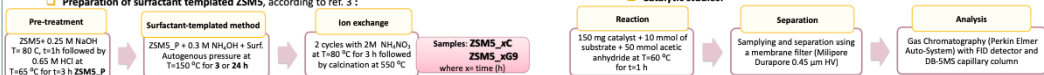
Fig. 1. A) Microporous ZSM-5 zeolite (MFI structure); B) Surfactant-templated method [1]; C) Hierarchical zeolite (micro-mesopores)

Experimental

- Surfactants: G9 - Gemini 9 prepared according to ref. 2; C - CTAB acquired from Merck.
- Surfactant Characterization: Kruss K100 Tensiometer, Metrohm Dosimat 665 titrator; Radiometer MeterLab CMD 230 Conductivity Meter, Conductivity Cell CDC 641T.
- Parent zeolite - ZSM-5 (Si/Al=15) from Zeolyst
- Preparation of surfactant templated ZSM5, according to ref. 3 :

- Catalyst Characterization: Powder X-ray diffraction (PanAnalytical PW3050/60X Pert PRO); N₂ adsorption isotherms at -196 °C (Micromeritics ASAP 2010); SEM microscopy (JEOL JSM 840)

Catalytic studies:



Results

Surfactant characterization

Tensiometry and conductivity

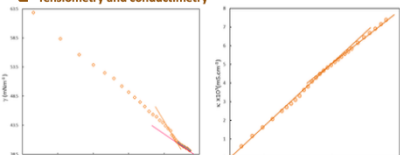


Fig. 2. Tensiometric (left) and conductimetric (right) determination of the critical micelle concentration of Gemini9 (G9) at 25°C.

Table 1 – Surfactant characterization

Compound	CMC (mM)		pre-micellar aggregates
	CTAB	G9	
Surface Tension	0.95	3.01	---
Conductivity	0.97 ^[4]	0.0063 ^[2]	---
	0.97	2.85	0.0065
	0.85 ^[2]	---	---

The molecular structure and size of G9 will conduct to larger micellar aggregates, when compared to CTAB, evolving to cubic arrangements at higher concentrations.

Such cubic template explains the large V_{meso} observed through N₂ adsorption, and the larger crystal agglomerates identified by SEM.

Surfactant-templated zeolite characterization

X-ray powder diffraction and N₂ adsorption isotherms

Table 2 – Crystallinity and textural parameters

Sample	$C_{amo}(\%)^a$	V_{meso}^b (cm ³ g ⁻¹)	V_{total}^c (cm ³ g ⁻¹)	V_{ext}^d (cm ³ g ⁻¹)	A_{ext}^e (cm ² g ⁻¹)
ZSM5	100	0.15	0.07	0.21	43
ZSM5_P	31 (100)	0.13	0.07	0.20	72
ZSM5_3C	27 (87)	0.13	0.16	0.29	82
ZSM5_24C	24 (77)	0.13	0.12	0.25	77
ZSM5_3G9	55 (171)	0.12	0.15	0.27	71
ZSM5_24G9	37 (120)	0.13	0.17	0.30	72

^{a)}Crystallinity percentage using parent ZSM5 or ZSM5_P as reference material; ^{b)}Microporous volume (V_{meso}) and External Surface Area (A_{ext}) quantified through the application of t₀ method; ^{c)}Mesoporous volume (V_{total}) = V_{meso} + V_{ext} ; ^{d)}Total volume (V_{total}) is the amount of N₂ adsorbed a p/p^0 = 0.95

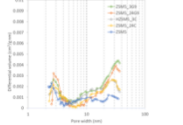


Fig. 3 Mesopore size distribution

SEM microscopy

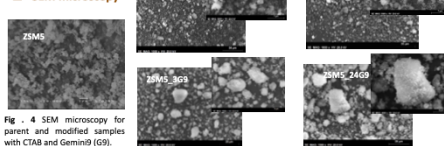


Fig. 4 SEM microscopy for parent and modified samples with CTAB and Gemini9 (G9).

Catalytic tests

Product yield after 60 min reaction at 60 °C



Fig. 5. Product yield for furan (left) and 1-methoxynaphthalene (right) after 60 min on stream at 60 °C

Some possible reasons for the lack of catalytic activity in Gemini-templated ZSM5...

- The cubic arrangement template is likely to translate into a tortuous porous structure, where access to the active sites, by larger molecules, may be conditioned.
- Inefficient ion exchange in anionic surfactant aggregates.
- Harsher reaction conditions are probably required for G9 modified ZSM5.



Conclusions

- Gemini surfactant (G9) was synthesized with a CMC of 0.029 mM. Pre-micellar aggregates were identified for 0.0065 mM surfactant concentration, identical to the literature identified CMC.
- Hierarchical surfactant templated zeolites were successfully produced in the presence of CTAB and G9, with higher V_{meso} and larger crystal agglomerates obtained for ZSM5_24G9.
- When CTAB is used as surfactant, 3 h is the optimal treatment time to improve the catalytic behavior in the presence of the two substrates. With sample modified with G9 for 3 h very small (furan) or no yield (1-methoxynaphthalene) is observed.

References

- Mendoza-Castro, M.J.; Serrano, E.; Linares, N.; García-Martínez, J. Adv. Mater. Interfaces 2020, 8, 1–23.
- Li, P.; Guo, Y.; Lu, Z.; Zhang, W.; Hou, L. J. Molecular Liquids 2019, 290, 1112-18.
- Telesian-Kakalaleh, A.; Tarighi, S. J. Ind. Eng. Chem., A.; 2020, 88, 167-177.
- Shah, S. K.; Bhattarai, A.; J. Chemistry, 2020, 4653092.
- Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Llanos, P. J. Coll. Interf. Chem., 1981, 208-223.

Acknowledgments

This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 and LAR/00054/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPL/2021/ZeoGemini_ISEL

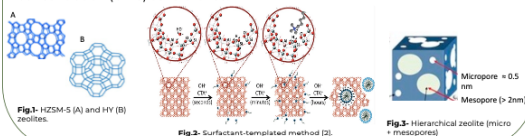


B. Amaro^{1,2}, A.P. Carvalho^{2,3}, N. Nunes^{2,3}, M. S. Santos^{2,3}, A. Martins^{1,2}

1 - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Coponheiro Ermidio Navarro, 11959-007 Lisboa, Portugal
2 - Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Instituto de Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
3 - Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa, Ed.8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
* E-mail: amartins@deq.isel.ipl.pt

INTRODUCTION

Zeolites are heterogeneous catalysts widely used in industrial processes. However, the purely microporous nature of these materials hinders their application when large molecules are involved [1]. To overcome this limitation a post-synthesis surfactant templated method was developed, allowing to produce additional porosity on the mesopore range (Fig. 2-3). Commercial HZSM-5 and HY zeolites were treated with NH₄OH + CTAB under autogenous pressure at 150 °C for 6 or 12 h, respectively. The aim of this work is to study the effect of the amount of surfactant added taking the critical micellar concentration (CMC) as reference.



EXPERIMENTAL

Surfactant Characterization: Kruss K100 Tensiometer, Metrohm Dosimat 665 titrator; Radiometer MeterLab CMD 230 Conductivity Meter, Conductivity Cell CDC 641T.

Parent zeolites - HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=15) and HY (SiO₂/Al₂O₃=5.1) from Zeolyst

Zeolite Sample Preparation

Pre-treatment
HZSM5_P: HZSM5 + 0.25 M NaOH
T = 80 °C, t = 1h, followed by 0.65 M n-SiO₂ at T=65 °C for t=3 h
HY_P: prepared according to [3]

Surfactant-templated method
HZSM5_P or HY_P + 0.3 M NH₄OH + CTAB
Autogenous pressure at T=150 °C for 6 (HZSM5) or 12 (HY) h changing the CTAB amount

Ion exchange
2 cycles with 2M NH₄NO₃ at T=80 °C for 3 h followed by calcination at 550 °C

Samples:
HZSM5_6_x HY_12_x where x represents multiples of CMC.

Zeolite Sample Characterization

✓ Powder X-ray diffraction (PanAnalytical PW3050/60XPerf Pro)

✓ N₂ adsorption isotherms at -196 °C (Micromeritics ASAP 2010)

Catalytic tests

Reaction
150 mg zeolite + 10 mmol of furane + 50 mmol acetic anhydride at 80 °C for 1 h

Separation
Sampling and separation using a membrane filter (Millipore Durapore (0.45 µm HV))

Analysis
Gas Chromatography (Perkin Elmer Auto-System) with FID detector and DB-5MS column.

Characterization

Characterization of CTAB Surfactant

Table 1 - Quantification of Critical Micellar Concentration (CMC).

Property	Experimental	CMC(mM) Reference
Surface tension	0.95	0.97 ^[4]
Conductivity	0.97	0.85 ^[5]

✓ CMC values quantified by surface tension and conductivity are in accordance with reference values taken from bibliography.

Structural and Textural characterization of zeolite samples

Table 1 - Crystallinity and textural parameters for HZSM5 and HY materials

Sample	C _{cryst} ^a (%)	V _{meso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	A _{ext} ^e (m ² g ⁻¹)
HZSM5_P	100	0.15	0.07	0.22	42
HZSM5_6_5	75	0.14	0.12	0.26	59
HZSM5_6_10	81	0.14	0.12	0.26	55
HZSM5_6_14	129	0.15	0.14	0.29	73
HZSM5_6_25	77	0.13	0.12	0.26	62
HY_P	100	0.30	0.08	0.34	51
HY_12_5	114	0.26	0.09	0.35	43
HY_12_10	121	0.29	0.08	0.37	40
HY_12_25	116	0.29	0.09	0.39	53
HY_12_32	121	0.29	0.10	0.39	56
HY_12_50	93	0.31	0.10	0.41	65

^a Crystallinity percentage using HZSM5_P or HY_P zeolite materials as reference.
^b Mesopore volume (V_{meso}) and external surface area (A_{ext}) quantified through the application of a method.
^c Mesopore volume (V_{meso}) + V_{total} = V_{total}. Total pore volume (V_{total}) is the amount of N₂ adsorbed at p/p₀ = 0.95.

✓ High crystallinity values are obtained, in some cases higher than 100%, denoting the occurrence of crystal rearrangement.

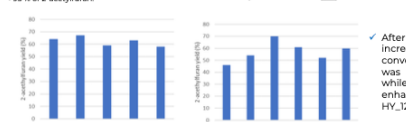
✓ The samples kept their pristine V_{meso} and some enlargement of the micropores also occur.

✓ An increase in V_{total} is noted, especially for HZSM5 based samples, being this increase linked with a progressively higher volume of pores centered at 20-30 nm.

RESULTS

Catalytic Results

Scheme 1 - Transformation of furan in the presence of zeolite catalyst giving >95% of 2-acetyl-furan.



Langmuir-Hinshelwood mechanism

Table 2 - Kinetic parameters calculated from the Langmuir-Hinshelwood model

Sample	k (mmol min ⁻¹ g ⁻¹)	K _r
HZSM5	6.62 ± 0.06	1.1 ± 0.1
HZSM5_6_5	21.76 ± 1.9	21.76 ± 1.9
HZSM5_6_10	20.2 ± 4	20.2 ± 4
HZSM5_6_14	52.7 ± 4	17.29 ± 2.8
HZSM5_6_25	15 ± 2.6	15 ± 2.6
HY	75.3 ± 3.7	4121 ± 595
HY_12_5	30 ± 1.9	1873 ± 251
HY_12_10	49.9 ± 2.3	15.11 ± 1.81
HY_12_25	40.4 ± 1.8	1806 ± 198
HY_12_32	74.5 ± 3.5	25.43 ± 3.12
HY_12_50	45.4 ± 3.2	17.59 ± 2.64

Using the simplified equation developed in [6]:

$$Rate \approx k \frac{[A][S]}{[A] + [S] + K_r[P]^2}$$

✓ The application of the simplified Langmuir-Hinshelwood model show that the modifications performed on HZSM5 zeolite led to an increase of the reaction rate (higher k) as well as a higher content of adsorbed species inside the pores of the catalysts (higher K_r).

✓ For HY treated samples no gain in reaction rate is attained (lower k), but lower K_r values are observed, meaning that the amount of adsorbed species is lower, which can explain the higher conversions after 1 h, t.o.s.

CONCLUSIONS

Surfactant-templated method was able to produce hierarchical materials with diffraction patterns typical of ZSM-5 and HY but with increased crystallinity (when compared to the precursors HZSM5_P and HY_P) due to crystal rearrangement around the surfactant micelles during the hydrotreatment.

Concerning the textural properties, the native microporosity of the samples is kept and a progressive enlargement of the micropores occurs.

The two zeolite structures present distinct catalytic behaviors:

- HZSM5 based samples show higher k and K_r, small increase in furan conversion after 1 h t.o.s. due product accumulation inside the pores.
- HY based catalyst display lower k and K_r, more significant improvements on furan conversion after 1 h t.o.s. due to less retention of species inside the pores and high diffusion rate.

REFERENCES

- [1] G. Sartori and R. Maggi, *Advances in Friedel-Crafts acylation reactions: Catalytic and green processes*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [2] M.J. Mendonça-Castro, E. Serrano, N. Linares, J. Garcia-Martinez, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 8, 1-23.
- [3] A. Martins, V. Neves, J. Moutinho, N. Nunes, A.P. Carvalho, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, 323, 111677.
- [4] S.K. Shah, A. Bhattacharj, *J. Chemistry*, **2020**, 46523992.
- [5] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Llanos, *J. Coll. Interf. Chem.*, **1981**, 208-223.
- [6] R. Aleixo, R. Elvas-Leitão, F. Martins, A.P. Carvalho, A. Brigas, A. Martins, N. Nunes, *Mol. Catal.*, **2017**, 434, 175-183.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPI/2021/ZeoGemini_ISEL.

