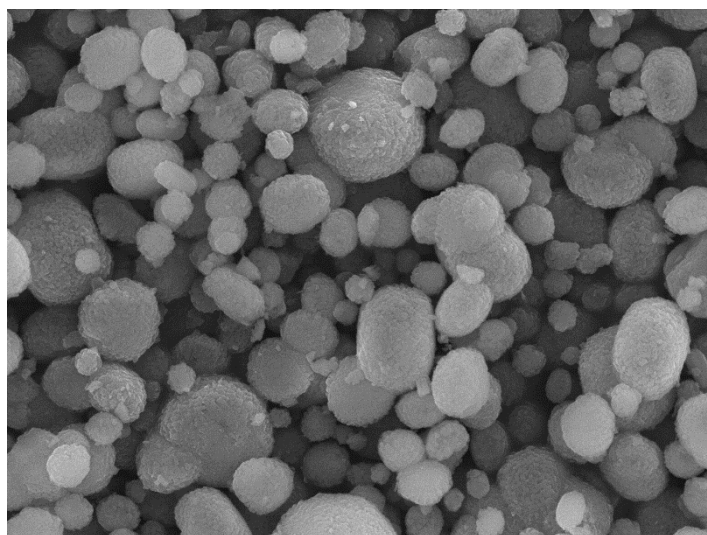




**ISEL**  
INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Hidroisomerização de alcanos lineares usando catalisadores à base de SAPO-11 hierárquico**

**LUÍSA MARIA LIMA FERREIRA**  
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes  
Doutor Augusto Rodrigues Fernandes

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Vogais:

Doutor João Miguel Alves da Silva  
Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes

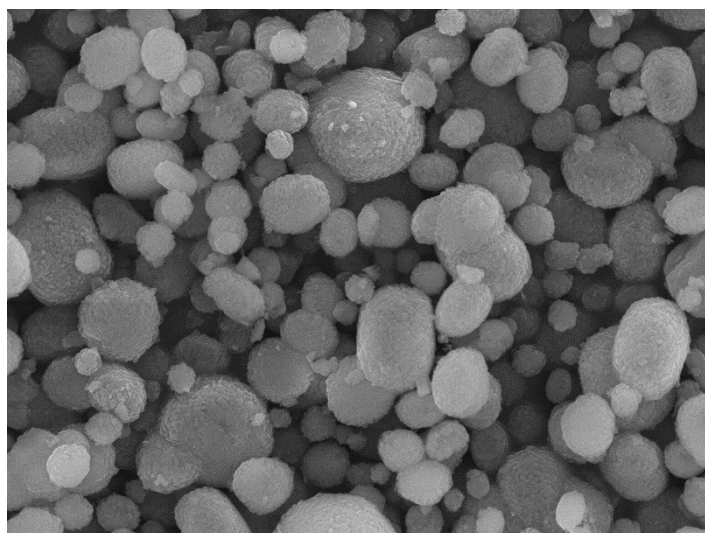
**Outubro de 2017**





**ISEL**  
INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Hidroisomerização de alcanos lineares usando catalisadores à base de SAPO-11 hierárquico**

**LUÍSA MARIA LIMA FERREIRA**  
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes  
Doutor Augusto Rodrigues Fernandes

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Vogais:

Doutor João Miguel Alves da Silva  
Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes

**Outubro de 2017**



O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química-Física no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e no Laboratório de zeólitos do grupo CATHPRO no Instituto Superior Técnico.

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho final de Mestrado deram origem a uma comunicação em painel no XXV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, na Faculdade de Farmácia de Lisboa. No seguimento deste, está um artigo científico em preparação.



## Agradecimentos

Manifesto os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma permitiram que esta tese se concretizasse.

Em primeiro lugar quero agradecer à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ângela Martins Nunes e ao Dr. <sup>o</sup> Augusto Fernandes pela orientação, ensino, apoio e principalmente pelo trabalho e ajuda que me deram para alcançar o meu objetivo.

Quero agradecer ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e ao Instituto Superior Técnico pelos materiais e equipamentos utilizados para a realização do meu trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório, principalmente à Carminha e Paula, que me ajudaram ao longo destes meses e me aturam, com várias perguntas e com desabafos. Muito obrigada por tudo! Pelas palavras de apoio e toda a paciência inesgotável.

Quero agradecer do fundo do coração, à Joana e à Daniela pela ajuda, pelo trabalho, pelo apoio e pela amizade, por terem me aturado ao longo do mestrado. À Cátia e à Vanmira pelos momentos divertidos e pela amizade. Quero também agradecer a todos os meus colegas de curso de mestrado, Nicole, Andreia, Sara, Vera, Ana, Rute, Rodolfo e Eduardo, que me ajudaram em vários trabalhos e pelo apoio que me deram.

Por último, quero agradecer fundamentalmente aos meus pais, Paula e Augusto, ao meu irmão André, ao meu namorado João e aos meus amigos Sílvia, Cláudia, Cristina e André, pelo apoio e incentivo ao meu trabalho, pela paciência para me ouvirem, pelos momentos inesquecíveis e pelos fins de semana de convívio.



## Resumo

Este trabalho tem como objectivo a síntese de materiais SAPO-11 hierárquicos, com estrutura AEL para serem utilizados como catalisadores bifuncionais, Pt/SAPO-11, em reacções de hidroisomerização de *n*-alcanos lineares de cadeia longa, usando, como molécula, modelo o *n*-decano. Este sistema poroso hierárquico foi criado por dois métodos. O primeiro consistiu na síntese de SAPO-11 usando uma combinação de aquecimento de microondas com a adição de várias quantidades de um agente estruturante secundário, o polietilenoglicol (PEG), para além do estruturante primário dipropilamina (DPA). No segundo método, o material SAPO-11 sintetizado foi modificado por moagem mecânica, usando um moinho de bolas, onde foi estudado o efeito da frequência e do tempo de moagem.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raio-X (*XRD*), análise térmica (*TGA-DSC*), adsorção de azoto, microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*), adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) e análise química elementar. Os catalisadores bifuncionais, Pt/SAPO-11, após introdução de 0,5 % de Pt ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por mistura mecânica, foram testados na reacção de hidroisomerização do *n*-decano de modo a estudar o comportamento catalítico.

Os resultados mostram que as amostras sintetizadas com combinação de aquecimento microondas e PEG, e também as amostras moídas apresentam mesoporosidade adicional, podendo concluir-se que foram obtidos materiais SAPO-11 hierárquicos.

As amostras com melhor desempenho catalítico, no que diz respeito ao rendimento de produtos mono-ramificados são: para as amostras convencionais, a amostra diluída e com uma razão de PEG/DPA de 0,35; relativamente às amostras com aquecimento microondas, a amostra diluída e com uma razão de PEG/DPA de 0,50 e 40 minutos de tempo de cristalização; para as amostras moídas com diferentes tempos de moagem, a amostra obtida com um tempo de moagem de 60 minutos.

**Palavras-chaves:** SAPO-11 hierárquico, síntese hidrotérmica, polietilenoglicol, aquecimento microondas, moinho de bolas, mesoporosidade, acidez, hidroisomerização de *n*-decano, catálise bifuncional.



## Abstract

This work aims to synthesize hierarchical SAPO-11 materials with AEL structure to be used as bifunctional catalysts (Pt/SAPO-11) in hydroisomerization reactions of linear long-chain *n*-alkanes using *n*-decane as a model molecule. The hierarchical porous system was created by two methods. The first consisted in using a combination of microwave heating with the addition of various amounts of secondary structuring agent, polyethylene glycol (PEG), in addition to the primary structurant dipropylamine (DPA). In the second method, parent SAPO-11 material was modified using a ball mill where the effect of frequency and time grinding was studied.

The samples synthesized were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA-DSC), nitrogen adsorption, scanning electron microscopy (SEM), pyridine adsorption followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental chemical analysis. The bifunctional Pt/SAPO-11 catalysts (0.5% Pt, mechanical mixing), were tested in the hydroisomerization reaction of *n*-decane in order to study the catalytic behavior.

The results show that the samples synthesized with the combination of the microwave heating and PEG, as well as the ground samples present additional mesoporosity, and it can be concluded that hierarchical SAPO-11 samples are obtained.

The samples with the best catalytic performance concerning the yield of monobranched products are: for conventional samples, the diluted sample and a PEG/DPA ratio of 0.35; for samples with microwave heating, the diluted sample and a PEG/DPA ratio 0.50 and 40 minutes of crystallization time; for samples ground with different milling times, the sample submitted to a milling time of 60 minutes.

**Key-words:** hierarchical SAPO-11, hydrothermal synthesis, polyethyleneglycol, microwave heating, ball milling, mesoporosity, acidity, hydroisomerization of *n*-decane, bifunctional catalysis.



# Índice

Agradecimentos.....	5
Resumo .....	7
Abstract .....	9
Índice de Tabelas .....	15
Índice de Figuras .....	17
Lista de Abreviaturas .....	21
Introdução.....	23
1. Revisão Bibliográfica .....	27
1.1 Hidroisomerização catalítica de n-parafinas .....	27
1.1.1 Mecanismos reaccionais de transformação de alcano lineares .....	28
1.1.2 Catalisadores bifuncionais para a hidroisomerização de n-alcanos de cadeia longa .....	34
1.2 Materiais do tipo silicoaluminofosfatos .....	38
1.2.1 Silicoaluminofosfatos, SAPOs .....	39
1.2.1.1 SAPO-11 .....	42
1.2.2 Materiais catalíticos com porosidade hierárquica .....	42
1.3 Síntese de materiais silicoaluminofosfatos hierárquicos.....	46
1.3.1 Síntese Hidrotérmica.....	46
1.3.2 Síntese de SAPO-11 hierárquico com auxílio de PEG .....	47
1.3.2.1 O PEG como agente inibidor de crescimento de cristais.....	47
1.3.2.2 O PEG como agente estruturante secundário.....	48
1.3.3 Síntese de SAPO-11 com aquecimento microondas .....	49
1.3.3.1 Parâmetros que influenciam a síntese microondas.....	50
1.3.4 Modificações pós síntese de materiais microporosos por moagem .....	51
2. Parte Experimental .....	57
2.1 Síntese de SAPO-11 convencional e microondas .....	57
2.2 Síntese de SAPO-11 com um agente estruturante, PEG -1500 .....	59

2.3	Modificação pós-síntese dos materiais SAPO-11 por moagem mecânica .....	61
2.4	Caracterização das amostras .....	62
2.4.1	Difração de Raios-X .....	62
2.4.2	Análise Térmica .....	63
2.4.3	Adsorção de Azoto .....	64
2.4.4	Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) .....	68
2.4.5	Adsorção de Piridina seguida por Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	68
2.4.6	Análise Química Elementar .....	71
2.5	Preparação dos catalisadores Pt/SAPO-11 .....	71
2.6	Testes catalíticos – Hidroisomerização de n-decano .....	71
3.	Resultados e Discussão .....	77
3.1	Materiais SAPO-11 sintetizados pelo método constructivo .....	77
3.1.1	Influência do método de aquecimento .....	77
3.1.1.1	Análise estrutural e morfológica .....	77
3.1.1.2	Análise térmica .....	82
3.1.1.3	Análise Textural .....	83
3.1.1.4	Composição química e propriedades ácidas .....	85
3.1.2	Influência da introdução de PEG .....	86
3.1.2.1	Adição de PEG com aquecimento convencional .....	86
3.1.2.1.1	Análise estrutural e morfológica .....	86
3.1.2.1.2	Análise térmica .....	89
3.1.2.1.3	Análise textural .....	90
3.1.2.1.4	Composição química e propriedades ácidas .....	91
3.1.2.2	Adição de PEG com aquecimento microondas .....	92
3.1.2.2.1	Análise estrutural e morfológica .....	92
3.1.2.2.2	Análise térmica .....	98
3.1.2.2.3	Análise textural .....	99
3.1.2.2.4	Composição química e propriedades ácidas .....	100

3.2	Modificação de SAPO-11 por Moagem (Método Destrutivo) .....	102
3.2.1	Análise estrutural e morfológica .....	102
3.2.2	Análise textural.....	106
3.2.3	Composição química e propriedades ácidas .....	107
3.3	Estudo do comportamento catalítico dos materiais SAPO-11 na hidroisomerização de n-decano .....	108
3.3.1	Influência do aquecimento e do PEG .....	109
3.3.2	Influência das condições de moagem .....	115
	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	121
	Referências Bibliográficas .....	123
	Anexos .....	127



## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condições experimentais para a preparação das amostras SAPO-11.....	59
Tabela 2 - Condições experimentais para a preparação das amostras SAPO-11 com PEG-1500.....	60
Tabela 3 – Condições experimentais da técnica da moagem, para várias amostras.....	61
Tabela 4 – Números de onda dos modos de vibração da piridina física e quimicamente adsorvida.....	69
Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos das amostras sintetizadas, com PEG e com aquecimento convencional e microondas. ....	72
Tabela 6 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos das amostras com modificações pós-síntese por moagem.....	73
Tabela 7 – Condições experimentais, quantidade de água, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com aquecimento eléctrico e microondas.....	78
Tabela 8- Percentagem perda de massa total, a perda de massa orgânica e da água e razão org/inog para as várias amostras SAPO-11 sintetizadas.....	83
Tabela 9– Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11. ....	84
Tabela 10 – Composição química e concentração de centros ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas. ....	85
Tabela 11 – Condições experimentais, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com PEG e com aquecimento convencional.....	87
Tabela 12 - Percentagem da perda de massa total, da perda de massa orgânica DPA e de água e a razão orgânica e inorgânica das amostras com aquecimento convencional. ....	89
Tabela 13 – Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11 com PEG-1500.....	91

Tabela 14 – Composições químicas e concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas, com PEG.....	91
Tabela 15 – Condições experimentais, quantidade de água e de PEG, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com aquecimento microondas e PEG. ....	93
Tabela 16 - Percentagem da perda de massa, a perda de massa de água e orgânica e Org/Inog para as amostras com aquecimento microondas, com PEG. ....	98
Tabela 17 – Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11 com PEG-1500.....	100
Tabela 18 – Composições químicas de cada constituinte e concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras sintetizadas, com PEG.....	101
Tabela 19 – Parâmetros texturais das amostras com moagem, para o estudo da frequência de moagem. ....	106
Tabela 20 - Parâmetros texturais das amostras com moagem, para o estudo do tempo de moagem.....	107
Tabela 21 - Concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas com moagem. ....	108
Tabela 22 - Distribuição dos produtos da reacção de hidroisomerização do n-decano, das amostras sintetizadas com aquecimento convencional (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,50-AC-100-1440) e com aquecimento microondas (D:S11-MO-50-20; E:S11-0,15-MO-50-20; F:S11-0,15-MO-100-40; G:S11-0,3-MO-100-40; H:S11-0,50-MO-100-40). ....	110
Tabela 23 - Distribuição dos produtos da reacção de hidroisomerização do n-decano utilizando diferentes catalisadores, com uma conversão de aproximadamente 5%. ....	116

## Índice de Figuras

Figura 1 – Reacção de hidroisomerização de n-parafinas. ....	29
Figura 2 - Mecanismo monomolecular da isomerização do tipo A e tipo B.....	31
Figura 3 – Esquema dos vários tipos de craking.....	32
Figura 4 – Mecanismos da catálise da boca de poros e da catálise de chave-fechadura. .....	37
Figura 5 - Mecanismos de Inserção do Si numa rede AIPO.....	40
Figura 6– Esquema da distribuição de Si, Al e P na estrutura de SAPOs: (a) Si isolado, (b) ilhas de 5Si, (c) lhas de 11Si, (d) Fase Si-Al com ihas de Si com 1Al.....	41
Figura 7 – Estrutura do SAPO-11. ....	42
Figura 8 – Catalisador hierárquico com micro e mesoporosidade intracristalina. ....	43
Figura 9 – Classificação de materiais zeolíticos com propriedades de transporte melhoradas.....	44
Figura 10 – Processo proposto para sintetizar o material SAPO-34 com três níveis hierárquicos com uma estrutura intracristalina micro-meso-macro porosa.....	48
Figura 11 – Esquema dos vários tipos de transformações estruturais dependendo da energia de moagem.....	52
Figura 12- Esquema para o procedimento de síntese de SAPO-11 com aquecimento convencional e microondas.....	58
Figura 13 - Esquema para o procedimento de síntese de SAPO-11 com PEG-1500..... .....	59
Figura 14- Ilustração dos planos de difracção de raios-X.....	62
Figura 15 - Os principais tipos de isotérmicas de sorção gás-sólido. ....	64
Figura 16 - Diferentes curvas t-plot: a) sólido macroporoso ou não poroso, b) sólido microporoso, c) sólido mesoporoso. ....	67
Figura 17 – Adsorção de piridina nos centros ácidos de Brønsted e de Lewis. ....	69
Figura 18 - Difractogramas da amostra (A-ficha 41-0023 da base de dados PDF-2 ICDD) e das amostras sintetizadas com 50 H <sub>2</sub> O (B:S11-AC-50-1440, C:S11-MO-50-20).....	79

Figura 19 – Difractogramas das amostras sintetizadas com 100 H <sub>2</sub> O (A:S11-AC-100-1440, B:S11-MO-100-20, C:S11-MO-100-40) e amostra PURAL SB(D), com diferentes condições de síntese. ....	80
Figura 20 – Imagens SEM das amostras SAPO-11 convencionais e microondas (A e B: S11-AC-50-1440; C e D: S11-AC-100-1440; E e F:S11-MO-50-20).....	81
Figura 21 - Termograma da amostra S11-AC-50-1440. ....	82
Figura 22 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras sintetizadas (A: S11-AC-50-1440, B: S11-AC-100-1440, C:S11-MO-50-20). ....	84
Figura 23 - Difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 de H <sub>2</sub> O e diferentes quantidades de PEG (A:S11-AC-100-1440, B:S11-0,35-AC-100-1440, C:S11-0,50-AC-100-1440). ....	87
Figura 24 – Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-AC-100-1440; C e D: S11-0,35-AC-100-1440; E e F: S11-0,5-AC-100-1440). ....	88
Figura 25 - Termogramas das amostras SAPO-11, com síntese convencional, com 100 de H <sub>2</sub> O e várias composições de PEG (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,5-MO-100-1440). ....	89
Figura 26 - Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> para as amostras sintetizadas convencionalmente, com 100 de H <sub>2</sub> O (A: S11-AC-100-1440, B:S11-0,35 -AC-100-1440). ....	90
Figura 27 - Difractogramas das amostras com síntese de microondas, com variação da quantidade de PEG (Legenda: A: S11-MO-100-20, B:S11-0,0375-MO-100-20, C:S11-0,075-MO-100-20). ....	94
Figura 28 - Difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com 40 minutos e 100 de H <sub>2</sub> O, com várias quantidades de PEG (A:S11-MO-100-40; B:S11-0,0375-MO-100-40; C:S11-0,075-MO-100-40; D:S11-0,15-MO-100-40; E:S11-20-MO-100-40; F:S11-0,5-MO-100-40). ....	95
Figura 29 - Difractogramas das amostras com síntese por microondas, com variação da quantidade de PEG (Legenda: A: S11-MO-50-20; B:S11-0,0375-MO-50-20; C:S11-0,075-MO-50-20; D:S11-0,15-MO-50-20). ....	95
Figura 30– Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-0,15-MO-100-40; C e D: S11-0,30-MO-100-40; E e F: S11-0,5-MO-100-40). ....	96
Figura 31 – Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-MO-50-20; C e D: S11-0,15-MO-50-20). ....	97

Figura 32 - Termogramas das amostras SAPO-11, com 50 e 100 H <sub>2</sub> O, com várias composições de PEG. (A: S11-MO-50-20; B:S11-0,15-MO-50-20; C: S11-0,15-MO-100-40; D: S11-0,3-MO-100-40; E: S11-0,5-MO-100-40).....	98
Figura 33 - Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> para as amostras sintetizadas, com aquecimento por microondas, com 50 de H <sub>2</sub> O e 20 minutos (A:S11-MO-50-20; B:S11-0,15-MO-50-20); e com 100 de H <sub>2</sub> O e 40 minutos (C:S11-0,15-MO-100-40; D:S11-0,3-MO-100-40; E:S11-0,5-MO-100-40).....	99
Figura 34 - Difractogramas das amostras moídas com frequências diferentes (A:S11-SM, B:S11-M-20-40, C:S11-M-20-50, D:S11-M-20-60, E.S11-M-20-70, F:S11-M-20-80) e com tempos diferentes (A:S11-SM, G:S11-M-10-50, H:S11-M-20-50, I:S11-M-30-50, J:S11-M-60-50, K:S11-M-120-50).....	102
Figura 35 – Percentagem de cristalinidade em função da frequência de moagem (à esquerda) e do tempo de moagem (à direita). ....	103
Figura 36 – Imagens SEM dos materiais SAPO-11 com moagem, para diferentes tempos. (A: S11-SM; B: S11-M-10-50; C: S11-M-20-50; D: S11-M-30-50; E: S11-M-60-50; F: S11-M-120-50).....	104
Figura 37 – Imagens SEM dos materiais SAPO-11 com moagem, para diferentes tempos. (A: S11-SM; B: S11-M-20-40; C: S11-M-20-50; D: S11-M-20-60; E: S11-M-20-70; F: S11-M-20-80).....	105
Figura 38 - Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> para as amostras moídas com diferentes frequências (A: S11-SM; B:S11-M-20-40; C:S11-M-20-50; D:S11-M-20-60; E:S11-M-20-70; F:S11-M-20-80) e com diferentes tempos (A: S11-SM; G:S11-M-10-50; H:S11-M-20-50; I:S11-M-30-50; J:S11-M-60-50; K:S11-M-120-50).....	106
Figura 39 – Conversão catalítica (%) em função da velocidade espacial, WHSV (h <sup>-1</sup> ) das amostras sintetizadas com aquecimento convencional (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,50-AC-100-1440) e com aquecimento por microondas (D:S11-MO-50-20; E:S11-0,15-MO-50-20; F:S11-0,15-MO-100-40; G:S11-0,3-MO-100-40; H:S11-0,50-MO-100-40). ....	109
Figura 40 – Evolução do rendimento dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos de cracking (C), a 330° C para os diferentes catalisadores SAPO-11 em função da conversão da reacção de hidroisomerização do n-decano. ....	112
Figura 41 – Selectividade dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos de cracking (C), para 10% de conversão a 330° C.....	114

Figura 42 – Conversão catalítica (%) em função da velocidade espacial, WHSV ( $\text{h}^{-1}$ ) das amostras sintetizadas com diferentes tempos de moagem (A:S11-SM; B:S11-M-10-50; C:S11-M-20-50; D:S11-M-30-50; E:S11-M-60-50; F:S11-M-120-50). ..... 115

Figura 43 – Evolução do rendimento dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos cracking (C), a  $330^{\circ}\text{C}$  para as amostras SAPO-11 com diferentes tempos de moagem em função da conversão da reacção de hidroisomerização do n-decano. .... 118

Figura 44 – Selectividade dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos cracking (C), para 5% de conversão a  $330^{\circ}\text{C}$ . ..... 119

## Lista de Abreviaturas

- AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica com chama
- AEL – Estrutura do material SAPO-11
- $a_i$  – Áreas dos picos dos produtos  $i$
- $a_m$  – Área ocupada por uma molécula de azoto adsorvida na superfície do material
- $a_r$  – Área do pico correspondente ao reagente
- AlPOs – Aluminofosfatos
- BET – Método de Brunauer, Emmet e Teller
- $c_i$  – Número de átomos de carbono do produto  $i$
- DPA – dipropilamina
- XRD – Difração de Raio-X
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- ICP-AES – Espectroscopia de Emissão com Plasma
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- N – Número de Avogadro
- $n_m$  – Quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada
- nPt – número de centros metálicos
- nH<sup>+</sup> - número de centros ácidos
- p – Pressão
- $p_0$  – Pressão de saturação de vapor
- PCP – Ciclopropano protonado
- PEG - Polietilenoglicol
- SAPOs – Silicoaluminofosfatos
- SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento
- SM1 – Mecanismo de substituição do tipo 1
- SM2 – Mecanismo de substituição do tipo 2
- SM3 – Mecanismo de substituição do tipo 3
- $S_{\text{Externa}}$  - Área superficial externa
- TGA-DSC – Análise termogravimétrica- Calorimetria diferencial de varrimento
- $V_{\text{mesoporoso}}$  – Volume mesoporoso
- $V_{\text{microporoso}}$  – Volume microporoso
- $V_{\text{total}}$  – Volume total de poros
- WHSV – Velocidade espacial
- $\epsilon$  - Coeficiente de extinção
- $\theta$  – Ângulo de Bragg

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\sum a_i$  – Soma das áreas de todos os picos

## Introdução

A síntese de materiais porosos hierárquicos tem como objectivo criar um sistema poroso bimodal, ou seja, um sistema mesoporoso secundário adicional ao sistema microporoso característico dos materiais. Os materiais microporosos, como por exemplo, os silicoaluminofosfatos (SAPOs) e os zeólitos, são uma classe de materiais cristalinos com poros de dimensões inferiores a 2 nm. Pelo facto destes materiais terem poros muito estreitos, ocorre uma baixa difusão no interior do sistema poroso dos cristais, em especial na presença de moléculas de maiores dimensões, retardando a velocidade de reacção bem como o acesso aos centros activos localizados no interior dos poros, limitando desta forma a aplicação catalítica destes materiais. Assim, a introdução de mesoporosidade é desejável para melhorar as propriedades catalíticas, de forma a aumentar a acessibilidade aos microporos utilizando um sistema mesoporoso secundário.

A introdução de mesoporos nos materiais porosos pode ser realizada de duas estratégias distintas. A primeira estratégia, denominada “*bottom-up*” ou método constructivo, baseia-se na criação simultânea de dois sistemas porosos (micro e meso) durante o processo de síntese, utilizando ao mesmo tempo agentes estruturantes micro e mesoporosos. O método que foi seguido neste trabalho consistiu na síntese de materiais com aquecimento por microondas e com a incorporação de um *template* adicional, o PEG, para a criação da mesoporosidade secundária desejada. Neste caso, além de combinar os dois métodos de síntese, foi ainda avaliado o efeito da concentração do gel inicial. Este alinhamento do trabalho teve por base estudos anteriores com PEG, efectuados no grupo de investigação CATHPRO do Instituto Superior Técnico. Estes estudos mostraram que, em condições de maior concentração e com aquecimento convencional, a morfologia dos cristais dos materiais SAPO-11 finais era muito heterogénea, sendo que em condições mais diluídas, era obtida uma morfologia mais homogénea. A segunda estratégia, designada por “*top-down*” ou método destrutivo, consiste em criar mesoporosidade, através de modificações realizadas nos materiais já sintetizados. Neste trabalho foi usado o método de moagem mecânica, tendo por objectivo a diminuição do tamanho das partículas, utilizando uma energia moderada. Nesta segunda estratégia, foram avaliados a frequência de vibração do moinho e o tempo de moagem.

Ambas as estratégias tiveram por objectivo a criação de materiais SAPO-11 hierárquicos com mesoporosidade adicional e com elevada área superficial. Os catalisadores bifuncionais Pt/SAPO-11 foram preparados, após introdução da função metálica (0,5 % em massa), por mistura mecânica, que permite que o metal esteja presente na mesma quantidade e no mesmo estado de dispersão e de tamanho de partícula em todas as amostras. O comportamento catalítico dos catalisadores bifuncionais Pt/SAPO-11 foi testado na reacção de hidroisomerização de *n*-decano tendo por principal objectivo maximizar a produção de isómeros mono-ramificados.

No capítulo 1, é feita a revisão bibliográfica, sobre a hidroisomerização catalítica de *n*-parafinas longas, onde se utilizam catalisadores bifuncionais Pt/SAPO-11 nos quais foi introduzida a função metálica, geralmente platina. São, também, apresentadas as principais estratégias para a preparação de materiais com porosidade hierárquica, porque os materiais SAPO-11 são microporosos e por isso limitam a difusão dos reagentes na reacção de hidroisomerização. Em detalhe é apresentado o estado da arte relativamente à síntese hidrotérmica, à síntese de SAPO-11 com auxílio de PEG com aquecimento por microondas e a modificações pós síntese de SAPO-11 por moagem.

No capítulo 2, é apresentada a parte experimental que foi realizada, composta pela síntese dos vários materiais SAPO-11; pelas técnicas de caracterização dos materiais, de modo a serem avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e texturais, a análise química elementar e a acidez; e pelos testes catalíticos.

No capítulo 3, são apresentados os resultados e as respectivas discussões, sendo estes divididos em três partes: a) materiais SAPO-11 sintetizados pelo método constructivo, onde é estudada a influência do método de aquecimento e da introdução de PEG; b) materiais SAPO-11 sintetizados pelo método destructivo; c) aplicação dos materiais SAPO-11 à hidroisomerização de *n*-decano. Nos subcapítulos dos materiais SAPO-11 sintetizados pelo método constructivo e destructivo, são apresentadas as partes da caracterização destes materiais, sendo estas compostas por: análise estrutural e morfológica, análise térmica, análise textural, composição química e propriedades ácidas, que permitem justificar os resultados obtidos na reacção de hidroisomerização de *n*-decano.

Por fim, são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e as perspectivas futuras.

## Capítulo 1

# **Revisão Bibliográfica**



# 1. Revisão Bibliográfica

## 1.1 Hidroisomerização catalítica de *n*-parafinas

A hidroisomerização é uma das reacções mais importantes nos processos de transformação de petróleo. Foi desenvolvida, durante a Segunda Guerra Mundial, para aumentar o número de octano da gasolina com a produção de isobuteno. Após as crises globais do petróleo, da década de 1970, e o reconhecimento da mudança climática, na década de 1990, devido à libertação de gases responsáveis pelo efeito de estufa, foi realçada a necessidade de encontrar sistemas alternativos aos combustíveis fósseis, assim como melhorar os processos de refinação existentes de modo a diminuir a concentração dos gases que provocam o efeito de estufa.<sup>1</sup>

Hoje em dia, a hidroisomerização é aplicada em hidrocarbonetos com cadeias de diferentes comprimentos, e permite melhorar as propriedades da gasolina, do gasóleo e dos óleos lubrificantes tendo por objectivos: aumento dos índices de octano e de cetano; e melhoramento da viscosidade, do ponto de fluidez e do ponto de congelação.<sup>2</sup>

A hidroisomerização de *n*-alcanos leves, que engloba os hidrocarbonetos com cadeias de cinco a seis átomos de carbono ( $C_5 - C_6$ ), é aplicada na produção de gasolina para aumentar o índice de octano, permitindo, assim, eliminar o benzeno e outros hidrocarbonetos aromáticos da gasolina, sendo esta, uma das preocupações ambientais.<sup>3</sup> De acordo com a Carta Internacional sobre os combustíveis limpos, o teor de olefinas da gasolina deve ter um valor marginal de 20% (vol). A remoção do conteúdo olefínico da gasolina diminui o número de octano, por isso tornou-se importante desenvolver processos que tivessem a capacidade de aumentar o número de octano da gasolina e reduzir o seu teor de olefinas. As reacções de hidroisomerização e aromatização podem potencialmente desempenhar um papel importante na realização desse objectivo, ou seja, a reacção de hidroisomerização permite transformar uma parafina linear de baixo índice de octano numa parafina ramificada com índice de octano superior.<sup>1</sup>

Os *n*-alcanos mais pesados, que envolvem hidrocarbonetos com cadeias superiores a sete átomos de carbono ( $>C_7$ ), são constituídos por querosene, gasóleo e lubrificantes, e estes têm, na sua constituição, mais de 80% de cera, em peso. As ceras

ou *n*-parafinas de cadeia longa aumentam o congelamento e os pontos de fluidez (viscosidade) destas fracções do petróleo, uma vez que se apresentam no estado sólido à temperatura ambiente, conseqüentemente, as fracções de petróleo têm um baixo desempenho a temperaturas mais baixas.<sup>2</sup>

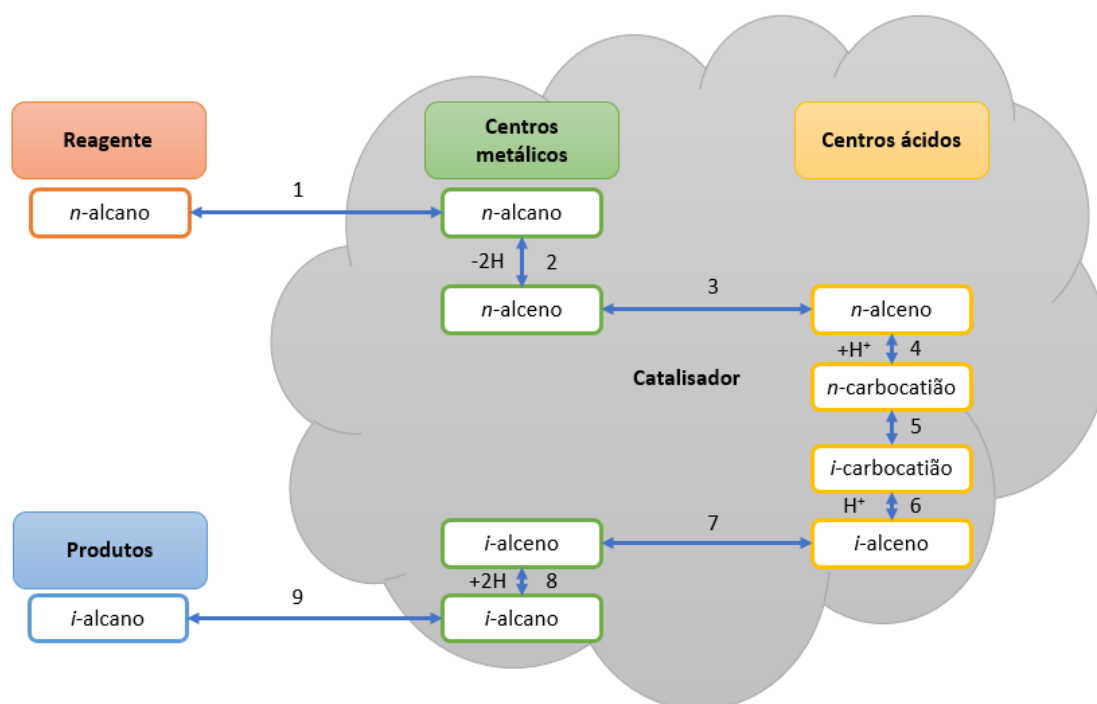
O processo de Fisher-Tropsch é um processo de conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos de cadeia longa (querosene, gasóleo e lubrificantes), de boa qualidade, onde ocorre a remoção de enxofre, aromáticos e metais pesados. No entanto, estes produtos têm, na sua constituição, parafinas de cadeia longa (ceras), sendo necessário a remoção ou transformação dessas parafinas em parafinas ramificadas, de modo a produzir querosene, óleos diesel, e óleos lubrificantes com boas propriedades de fluxo a baixa temperatura.<sup>4</sup> Para produzir estes produtos, com alta qualidade, é utilizado o processo de desparafinação. Os processos convencionais de desparafinação de lubrificantes removem estas parafinas por extração de solvente ou por *cracking* selectivo, resultando uma perda de rendimento directamente proporcional à concentração das parafinas lineares. Um procedimento de desparafinação mais atraente será a isomerização catalítica que permite a transformação de *n*-parafinas em isoparafinas ramificadas.<sup>4,5</sup>

### 1.1.1 Mecanismos reaccionais de transformação de alceno lineares

O processo de isomerização geralmente ocorre na presença de hidrogénio, e neste caso, é referido como hidroisomerização. A reacção de hidroisomerização é sempre acompanhada por uma reacção de *cracking* que diminui a selectividade de isómeros mono-ramificados e, conseqüentemente, favorece a produção de isómeros multi-ramificados, sendo necessário evitar/diminuir a ocorrência de reacções de *cracking*.<sup>2</sup>

As reacções de hidroisomerização ocorrem, geralmente, sobre catalisadores bifuncionais, contendo centros metálicos para hidrogenação/desidrogenação e centros ácidos para isomerização esquelética através de carbocatiões.<sup>2,6</sup> De acordo com o mecanismo de isomerização clássico, as *n*-parafinas desidrogenam-se nos centros metálicos do catalisador, ocorrendo a produção de olefinas, e de seguida ocorre a protonação das olefinas nos centros ácidos de *Brønsted* com a formação de carbocatiões. Estes carbocatiões sofrem rearranjo esquelético através da formação do estado de transição do tipo carbocatião cíclico (mecanismo PCP) e reacções de *cracking*

(cissão- $\beta$ ); depois ocorre a desprotonação nos centros ácidos e, finalmente, a hidrogenação sobre os centros metálicos para produzir as isoparafinas correspondentes. Os passos consecutivos deste mecanismo estão apresentados na figura 1.<sup>2</sup>



Legenda:

- 1 - Adsorção da parafina linear (*n*-alcano) sobre o centro metálico
- 2 - Desidrogenação do *n*-alcano sobre o metal e formação de um alceno linear (*n*-alceno)
- 3 - Dessorção do *n*-alceno, dos centros metálicos e difusão para os centros ácidos
- 4 - Adsorção, seguida de protonação do alceno linear nos centros ácidos de *Brønsted*, com formação de um carbocatião secundário (*n*-carbocatião)
- 5 - Isomerização da cadeia do carbocatião, no centro ácido (*n*-carbocatião *i*-carbocatião)
- 6 - Desprotonação do carbocatião no centro ácido, com a formação de um *iso*-alceno (*i*-alceno), seguida de dessorção do *iso*-alceno
- 7 - Difusão para o centro metálico e adsorção do *iso*-alceno nos centros metálicos
- 8 - Hidrogenação do *iso*-alceno, no centro metálico, em *iso*-alcano (*i*-alcano)
- 9 - Dessorção do *iso*-alcano resultantes.

Figura 1 – Reacção de hidrogenação de *n*-parafinas.<sup>2,7</sup>

Para percebermos melhor as várias etapas da reacção de hidroisomerização e da importância dos dois tipos de centros activos, é necessário aprofundá-los e analisá-los com maior detalhe.

- Reacções de hidro-desidrogenação

Inicialmente a parafina é adsorvida no centro metálico onde é desidrogenada, formando alcenos lineares e, depois de ocorrerem as reacções nos centros ácidos (formação do carbocatião e isomerização), os produtos reaccionais são de novo hidrogenados dando origem aos respectivos alcanos.

- Isomerização

Os mecanismos de transformação intermédia olefínica serão discutidos com base na distribuição do produto obtida em catalisadores ideais, isto é, são catalisadores que têm uma razão de centros ácidos e metálicos adequada para que os intermediários olefínicos sofrem apenas uma única reacção durante o seu transporte entre dois centros metálicos. Esta transformação envolve como passo limitante a isomerização ou o *cracking* de carbocatiões resultantes da adsorção intermédia olefínica nos centros ácidos do catalisador.<sup>8</sup>

Após a etapa de desidrogenação, as moléculas são protonadas sobre os centros ácidos, originando carbocatiões. As reacções de isomerização de carbocatiões podem ser classificadas em duas categorias: isomerização do tipo A que altera a posição de uma cadeia lateral, mas não altera o número de átomos de carbono da cadeia lateral da molécula; e isomerização do tipo B, que altera o grau de ramificação e, conseqüentemente, o número de átomos de carbono da molécula.

A isomerização do tipo A prossegue através da ciclização do carbocatião numa estrutura de ciclopropano protonado (PCP) seguida da reabertura do anel de ciclopropano. Na isomerização do tipo B ocorre na mesma a formação da estrutura PCP, de seguida dá-se a migração de protões e, por fim, ocorre a reabertura do anel. Os rearranjos do tipo B são sempre mais lentos que os rearranjos do tipo A. Na figura 2, estão apresentados os dois tipos de isomerização.<sup>9</sup>

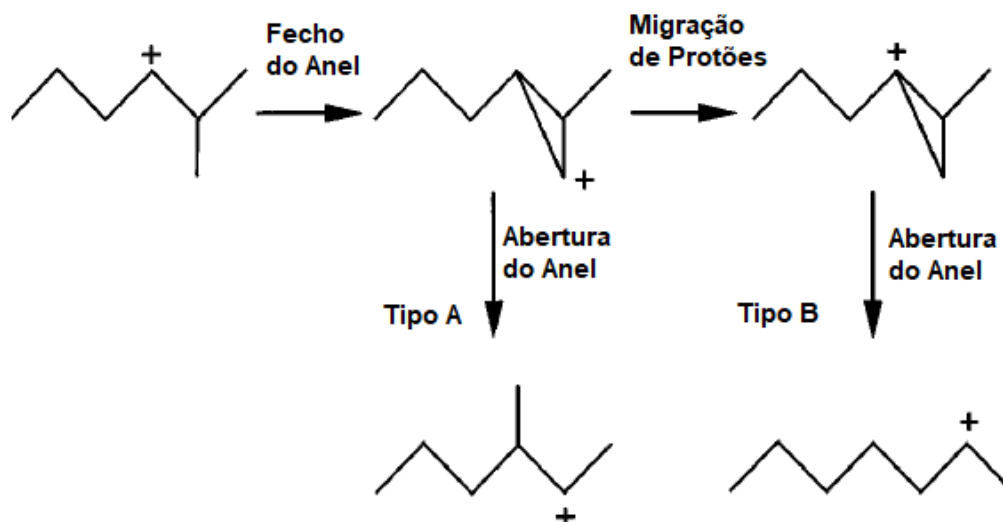


Figura 2 - Mecanismo monomolecular da isomerização do tipo A e tipo B.<sup>9</sup>

- Reações de cracking

Os carbocátions adsorvidos nos centros ácidos sofrem reacções de isomerização e também reacções de *cracking*. No mecanismo de *cracking*, ocorre a ruptura da ligações C-C localizada na posição  $\beta$  relativamente à carga positiva e conduz à formação de um carbocátion, cujo número de átomos de carbono é inferior ao do carbocátion inicial, e à formação de um alceno. O carbocátion formado capta um ião hidreto no centro metálico e origina um alcano ou sofre novamente *cracking* se o número de carbonos o permitir.<sup>9</sup>

As reacções de *cracking* podem ocorrer através de vários mecanismos, dependendo do tipo de ramificação dos carbocátions. No caso do *n*-decano, o mecanismo do tipo A ocorre em alcenos tri-ramificados, utilizando dois carbocátions terciários, os mecanismos de tipo B1 e B2 ocorrem em alcenos bi-ramificados, envolvendo um carbocátion secundário e um terciário; o mecanismo do tipo C ocorre em alcenos mono, bi e tri-ramificados, e envolve dois intermédios secundários de carbocátions e por ultimo, o mecanismo do tipo D ocorre através dos carbocátions primários (tal como o *cracking* de *n*-decano) e por serem etapas lentas e instáveis, não serão consideradas. As várias etapas de *cracking* e isomerização podem ser classificadas na seguinte ordem em função das suas velocidades de reacção:

**Cracking A > Isomerização A > Isomerização B > Cracking B >> Cracking C**

O *cracking* do tipo A é cerca de 4 vezes mais rápido do que a isomerização A (através do grupo metil), 20 vezes mais rápido do que a isomerização B (através de intermediários PCP), 50 vezes mais rápido do que o *cracking* do tipo B e 10000 vezes mais rápido do que o *cracking* do tipo C.<sup>8</sup> Na figura 3 estão esquematizados os vários tipos de *cracking* que existem para o caso do *n*-decano.

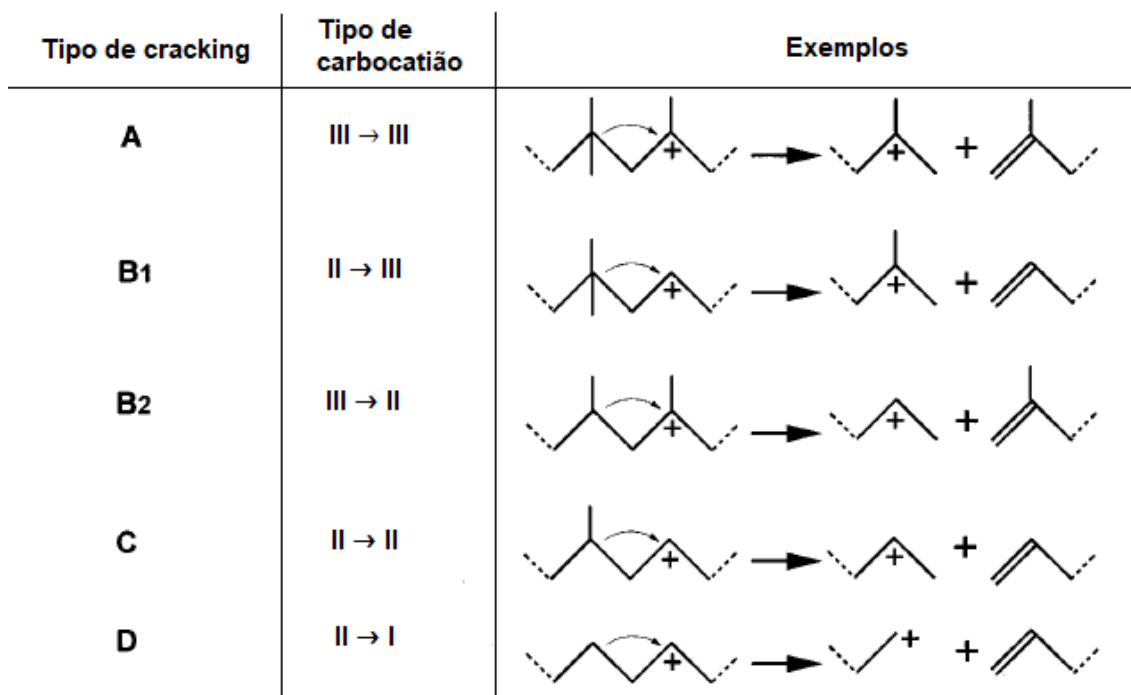


Figura 3 – Esquema dos vários tipos de cracking.<sup>9</sup>

Nas reacções de hidroisomerização e de *cracking* de *n*-decano, a actividade, a estabilidade e a selectividade dos catalisadores bifuncionais dependem do equilíbrio das duas funções catalíticas, isto é, o número de centros metálicos (nPt) e o número de centros ácidos (nH<sup>+</sup>).<sup>8</sup>

Em todos os catalisadores bifuncionais, o *n*-decano transforma-se em produtos de isomerização, isómeros mono-ramificados M e isómeros bi-ramificados B, e em produtos de *cracking* C. A distribuição dos produtos M, B e C depende fortemente das características do catalisador bifuncional.<sup>10</sup>

Quando o catalisador tem muitos centros metálicos (nPt/nH<sup>+</sup> > 0,10), os isómeros mono-ramificados são os produtos primários de reacção, enquanto que os isómeros bi-ramificados e os produtos de *cracking* são produtos secundários de reacção. Nestes catalisadores, os intermediários olefínicos formados nos centros metálicos reagem com poucos centros ácidos, logo, a actividade por centros ácidos é máxima e a desactivação

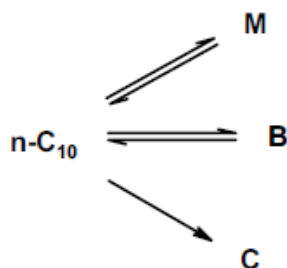
do catalisador é muito lenta. Neste caso, a transformação bifuncional de *n*-decano ocorre através de um processo passo a passo (Esquema 1). Neste esquema, os produtos de *cracking* não são produzidos a partir dos isómeros mono-ramificados, mas dos isómeros bi-ramificados altamente reactivos.<sup>8,10</sup>



Quando o catalisador tem uma razão de  $0,03 < nPt/nH^+ < 0,10$ , os isómeros mono e bi-ramificados são produtos primários de reacção e os produtos de *cracking* são produtos secundários de reacção. Neste caso, os centros metálicos são suficientemente numerosos para que todos os centros ácidos sejam alimentados com alcenos intermediários e o passo limitante é a transformação destes alcenos nos centros ácidos, assim, a actividade dos centros ácidos é máxima. A reacção é apresentada no Esquema 2.<sup>8</sup>



Quando o catalisador tem muitos centros ácidos ( $nPt/nH^+ < 0,03$ ), os isómeros mono e bi-ramificados e os produtos de *cracking* são todos produtos de reacção primários. Os intermediários olefinicos formados nos centros metálicos podem transformar-se várias vezes nos centros ácidos. Assim, eles podem sofrer várias transformações de isomerização e de *cracking*, o que resulta numa baixa seletividade para a isomerização e uma rápida desactivação dos catalisadores. A reacção é apresentada no Esquema 3.<sup>8,10</sup>



(Esquema 3)

Neste trabalho será aprofundada a reacção de hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa, utilizando catalisadores bifuncionais.

### 1.1.2 Catalisadores bifuncionais para a hidroisomerização de *n*-alcanos de cadeia longa

O primeiro catalisador utilizado na reacção de hidroisomerização de *n*-alcanos foi um catalisador ácido do tipo Friedel-Crafts, à base de cloreto de alumínio. Este processo de hidroisomerização apresenta várias limitações, visto que o catalisador é homogéneo e, por isso, existe uma dificuldade na separação e recuperação do mesmo. Estes problemas foram resolvidos pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogéneos bifuncionais, tendo como principal vantagem a fácil separação do meio reaccional e a sua re-utilização. <sup>1</sup>

Os catalisadores bifuncionais contêm centros metálicos para hidrogenação/desidrogenação e centros ácidos para isomerização esquelética através de carbocatiões <sup>2,6</sup>. É por isso que a actividade, a estabilidade e a selectividade dos catalisadores dependem das características dos centros ácidos e metálicos, em particular, no equilíbrio entre a função ácida e a função metálica, e nas características dos poros dos catalisadores <sup>8</sup>. Os suportes ácidos típicos de catalisadores bifuncionais são os seguintes:

1. Óxidos amorfos ou mistura de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratado com HF,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2 / \text{SO}_4^{2-}$ );
2. Zeólitos (Y, Beta, Mordenite, ZSM-5, ZSM-22);
3. Silicoaluminofosfatos (SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41);
4. Materiais mesoporosos (MCM-41, AIMCM-41)

Os metais mais comuns utilizados para desempenhar a função metálica neste tipo de catalisadores são Pd, Pt ou sistemas bimetálicos (Ni/Co, Ni/W, Ni/Mo, W/Mo na forma sulfurada). <sup>2</sup>

Nas reacções de hidroisomerização de alcanos de longa cadeia, foi relatado que os zeólitos de poros grandes, que contêm estruturas de anel de 12 membros, tais como, Y (FAU) e zeólito Beta (BEA), podem produzir grandes quantidades de alcanos multi-ramificados, bem como produtos de *cracking*, porque não existem restrições espaciais reduzindo deste modo a seletividade de forma. Em contraste, foi relatado que os zeólitos com canais unidimensionais de anel de 10 membros, tais como, ZSM-22 (TON), ZSM-23 (MTT) e SAPO-11 (AEL), podem atingir altos rendimentos de isómeros mono-ramificados e suprimir a formação de isómeros multi-ramificados que são os mais susceptíveis ao *cracking*. <sup>11</sup>

Taylor *et al.*<sup>12</sup> fizeram um estudo sobre o efeito do tipo de material e da acidez na isomerização seletiva das parafinas lineares de cadeia longa. Os catalisadores contendo Beta, mordenite, ZSM-5 e SAPO-11 foram testados na isomerização de vários alcanos de cadeia longa. Os autores verificaram que o SAPO-11 foi o único catalisador que foi capaz de isomerizar parafinas lineares em isoparafinas com elevada selectividade em isómeros mono-ramificados.

Yunfeng *et al.*<sup>13</sup> estudaram os efeitos do tamanho dos poros, do número de centros ácidos, da força do centro ácido e da forma do canal de poro médio na hidroisomerização de *n*-octano, e os catalisadores utilizados foram SAPO-5, -11, -31, -41, -34, ZSM-5, -22 e -23, nos quais foi introduzida a platina, como função metálica. Concluíram que os materiais microporosos monodimensionais tais como SAPO-11, -31, -41, ZSM-22 e -23 são materiais catalíticos ideais para maior seletividade em produtos de isomerização na hidroisomerização de *n*-octano independentemente da força do ácido.

Mériaudeau *et al.*<sup>14</sup> sintetizaram os materiais SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 e SAPO-41, os quais foram usados, como catalisadores bifuncionais, após a introdução de Pt, na hidroisomerização de *n*-octano. A alta seletividade para a isomerização de *n*-octano foi observada nos catalisadores Pt/SAPO-11, -31 e -41 de poros médios, enquanto que a alta selectividade para o *hidrocracking* foi verificada no catalisador Pt/SAPO-5 de poros grandes.

- Propriedades dos catalisadores bifuncionais para reacções de hidroisomerização de *n*-alcanos de cadeia longa

Um catalisador de hidroisomerização eficaz deve minimizar as reacções possíveis de *hidrocracking*. Estas reacções secundárias causam a degradação das *n*-parafinas em produtos menos valiosos e mais leves, o que aumenta a volatilidade dos produtos finais.<sup>2</sup> Num catalisador bifuncional, o equilíbrio entre o número de centros activos ácidos e metálicos, a geometria dos poros e a sua acessibilidade desempenham um papel determinante na actividade e selectividade dos produtos desta reacção.<sup>3</sup>

O tamanho da abertura dos poros do catalisador pode também ter um efeito importante na selectividade destes catalisadores, ou seja, se a abertura dos poros for suficientemente pequena para restringir os isómeros multi-ramificados de reagirem nos

centros ácidos dentro do poro, o catalisador terá uma selectividade elevada para os isómeros mono-ramificados.<sup>2</sup>

#### a. *Função Metálica*

Existem diversos métodos para introduzir o metal no catalisador, tais como, a permuta iónica, impregnação e mistura mecânica do material ácido e do metal suportado numa matriz inerte. O método utilizado para a introdução do metal no catalisador tem um efeito no tamanho e na dispersão das partículas de metal e pode afectar o comportamento catalítico dos catalisadores bifuncionais.<sup>15</sup> A mistura mecânica é o método mais adequado para maximizar a actividade e selectividade do catalisador, porque permite que os centros metálicos e ácidos tenham maior proximidade entre si.<sup>16</sup> Assim, neste estudo, foi utilizado a mistura mecânica, permitindo que a função metálica esteja presente na mesma quantidade e no mesmo estado de dispersão e de tamanho de partícula em todas as amostras.

Os catalisadores nos quais foi introduzido um metal nobre (Pt ou Pd) mostram uma maior seletividade para a hidroisomerização do que aqueles que contêm metais de transição, como Ni, Co, Mo e W. Existem diversos estudos sobre a função metálica do catalisador que concluíram que os metais nobres têm um maior desempenho na hidroisomerização.<sup>2</sup> Fang *et al.*<sup>17</sup>, Elangovan *et al.*<sup>18</sup> e Lin *et al.*<sup>19</sup> testaram o catalisador AIMCM-41 carregado com diferentes suportes metálicos, usando vários alcanos (*n*-dodecano, *n*-decano e *n*-tridecano) e concluíram que os catalisadores com Pt ou Pd apresentam uma maior actividade e seletividade de isomerização do que o catalisador com Ni.

#### b. *Função Ácida*

A acidez do catalisador tem uma grande influência nos mecanismos de hidroisomerização e *cracking*. Na reacção de hidroisomerização de *n*-parafina ocorre a activação de C-C e C-H através da formação de carbocatiões, o que mostra a relação directa com a quantidade de centros ácidos de *Brønsted* presentes na superfície. A presença de centros ácidos fortes favorece o *cracking* de hidrocarbonetos enquanto que a presença de centros ácidos moderados favorece a produção de isómeros mono e bi-ramificados.<sup>1</sup>

Taylor *et al.*<sup>12</sup> fizeram um estudo sobre o efeito da acidez na isomerização selectiva das parafinas lineares de cadeia longa. Os materiais testados foram beta, mordenite, ZSM-5 e SAPO-11, e verificaram que o SAPO-11 foi o único catalisador que foi capaz de isomerizar parafinas lineares em isoparafinas com elevada selectividade em isómeros, visto que tem uma acidez moderada quando comparado com os zeólitos que têm uma acidez mais forte.

*c. Estrutura e porosidade*

Para além das duas propriedades referidas anteriormente, existem outros parâmetros essenciais para o favorecimento da selectividade de isómeros, por exemplo, os catalisadores bifuncionais que possuem uma área superficial elevada expõem centros ácidos mais activos na superfície, o que permite que os reagentes tenham acesso facilitado aos centros activos e favoreçam a hidroisomerização.<sup>1</sup>

De acordo com diversos autores, o local onde ocorrem as reacções catalíticas pode ser dentro dos poros e/ou na superfície externa do catalisador, não havendo um consenso sobre este tema. De acordo com Martens *et al.*<sup>20</sup> as reacções catalíticas ocorrem através de dois mecanismos: catálise de boca de poros ou catálise de chave-fechadura. Ambos os mecanismos estão representados na figura 4.

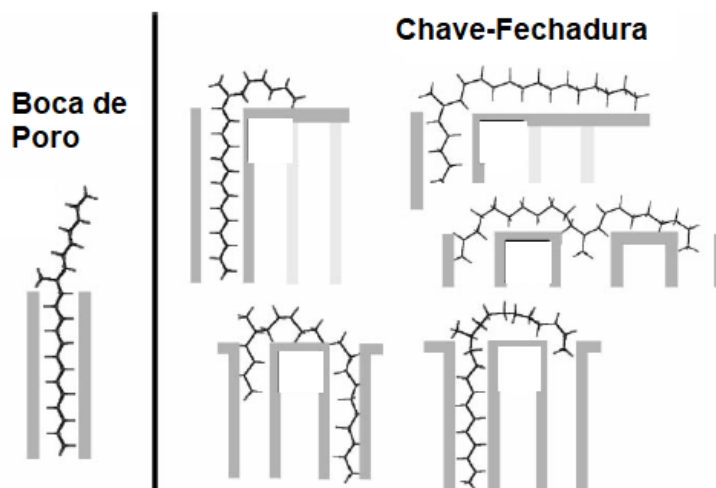


Figura 4 – Mecanismos da catálise da boca de poros e da catálise de chave-fechadura.<sup>20</sup>

Na catálise de boca de poros, a ramificação é gerada no exterior do poro e a dessorção é mais facilitada, porque a formação de ramificações é favorecida na posição terminal da cadeia, sendo que o alceno possui o maior número de átomos de carbono

dentro do poro e atinge o maior potencial de adsorção. Na catálise de chave-fechadura, a ramificação é também gerada no exterior do poro, mas a formação de ramificações ocorre no centro da cadeia, sendo esta explicada pela introdução das duas extremidades do alceno, uma em cada boca de poro vizinha. Consequentemente, a dessorção do alceno é menos favorável, existindo menos átomos de carbono nos poros.<sup>20</sup>

Para as *n*-parafinas de cadeia longa, a hidroisomerização ocorre geralmente na boca dos poros e na superfície externa do catalisador. Assim, apenas os centros activos perto das bocas dos poros e na superfície externa são eficazes. Para além disso, a baixa difusão de reagentes e produtos com moléculas grandes, em catalisadores, conduz a uma baixa conversão de reacção e uma baixa selectividade de isomerização. Assim, o catalisador eficaz, com elevada actividade catalítica e elevada selectividade de isomerização, requer mais bocas de poro, maior superfície externa e melhor desempenho de difusão.<sup>21,22,23,24</sup>

Uma estratégia interessante consiste em obter cristais dos catalisadores com tamanho reduzido. Os catalisadores que têm um tamanho de cristais pequeno possuem maior área superficial externa e têm os cristais mais expostos, isto é, cada cristal possui mais aberturas de poros à superfície externa, o que aumenta a número de bocas de poros. Este aumento resulta em mais centros activos disponíveis para interagir com os reagentes, levando a uma maior actividade catalítica. Devido ao tamanho reduzido do cristal, a difusão de reagentes e produtos é mais facilitada, conduzindo à saída mais rápida dos produtos dos centros activos, limitando a formação de produtos de *cracking*. Como resultado, a seletividade para isómeros é melhorada.<sup>21</sup>

## 1.2 Materiais do tipo silicoaluminofosfatos

A família dos materiais aluminofosfatos,  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  (onde *n* identifica o tipo de estrutura, tais como  $\text{AlPO}_4\text{-}5$ ,  $\text{AlPO}_4\text{-}11$ ,  $\text{AlPO}_4\text{-}31$ ,...) representa a base para os materiais silicoaluminofosfatos, pois os  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  possuem duas características importantes: o tamanho de poros microporoso e a capacidade de introduzir diferentes elementos químicos na sua estrutura, como por exemplo: Si, Be, Mn, Mg, Ga.<sup>25</sup>

Os aluminofosfatos são obtidos a partir de um gel composto por alumínio, fósforo, um agente orgânico estruturante e água. Estes materiais apresentam uma rede

electricamente neutra, uma vez que ocorre a presença simultânea de tetraedros  $[\text{PO}_2]^+$  e de  $[\text{AlO}_2]^-$  no material, de tal forma que cada unidade positiva de um  $[\text{PO}_2]^+$  compensa a carga negativa de um  $[\text{AlO}_2]^-$ . Assim, o fósforo juntamente com o alumínio constrói uma rede tetraédrica neutra.<sup>26</sup>

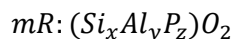
### 1.2.1 Silicoaluminofosfatos, SAPOs

A família dos materiais silicaluminofosfatos SAPOs-n (onde n representa as diferentes microestruturas desta família de materiais)<sup>26</sup> são materiais porosos que têm uma estrutura tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  e  $\text{PO}_4$ , compartilhando oxigênio nos cantos.<sup>26,27</sup>

Os silicoaluminofosfatos (SAPOs) correspondem a materiais  $\text{AlPO}_4\text{-n(s)}$  onde foi introduzido Si. Desempenham um papel importante na indústria química devido às suas amplas aplicações em catálise, separação química, permuta iônica e membranas. Estes materiais exibem uma diversidade estrutural com 13 estruturas microporosas tridimensionais conhecidas até à data, que incluem:

- SAPO-40, SAPO-41 e SAPO-44;
- Estruturas topologicamente relacionadas com zeólitos como por exemplo chabazite (SAPO-34), levinite (SAPO-35), faujasite (SAPO-37) e A (SAPO-42);
- Estruturas topologicamente relacionadas com os tipos de estrutura encontrados nos AIPOs, incluindo SAPO-5, SAPO-11, SAPO-16 e SAPO-31;
- Estruturas encontradas tanto em zeólitos como em AIPOs, como erionite (SAPO-17) e sodalite (SAPO-20).<sup>28,29</sup>

Os materiais SAPO podem ser representados pela fórmula empírica, numa base anidra:



Em que R representa, pelo menos, um agente estruturante; m é o número de moles de R por mole de  $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ ; x, y e z representam respectivamente a fração molar de Si, Al e P.

A introdução de átomos de silício nos materiais AIPOs pode ser racionalizada utilizando três mecanismos (Figura 5) de substituição, que podem ocorrer no material AIPO, durante o processo de síntese:

- O primeiro mecanismo de substituição (SM1) corresponde à substituição do alumínio (Al) pelo silício (Si), que conduz à formação de ligações Si-O-P, sendo estas energeticamente desfavoráveis.
- O segundo mecanismo de substituição (SM2) corresponde à substituição do fósforo (P) pelo silício (Si), originando os centros ácidos de *Brønsted*, ou seja, leva à formação de estruturas carregadas negativamente que são compensadas por prótons ligados ao grupo Si-O-Al.
- No terceiro mecanismo de substituição (SM3) ocorre a substituição dupla de um átomo de P e um átomo de Al por dois átomos de Si. <sup>26</sup>

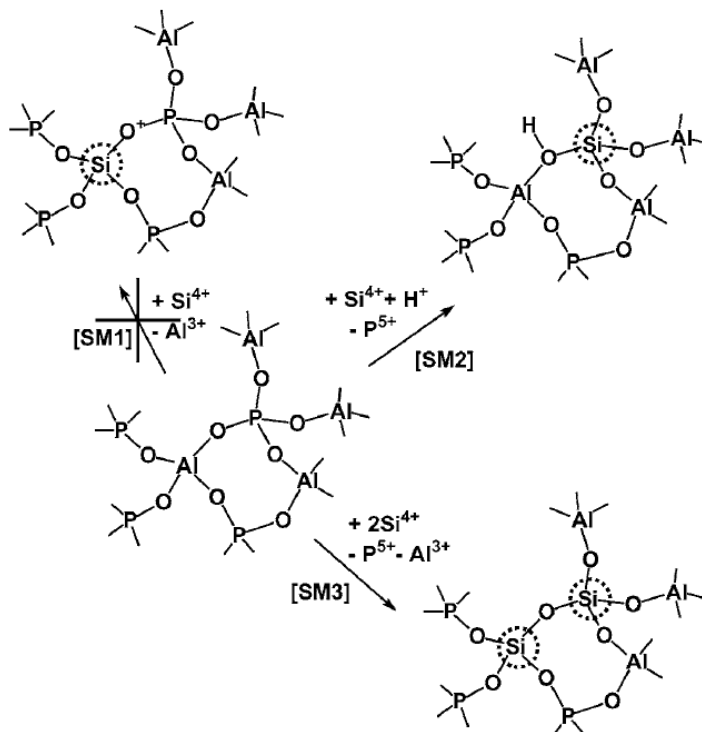


Figura 5 - Mecanismos de Inserção do Si numa rede AIPO.<sup>26</sup>

Para compreender melhor a acidez dos SAPOs podemos referir o trabalho de Barthomeuf,<sup>27</sup> que estudou em detalhe e de maneira teórica os mecanismos de inserção de Si em estruturas AIPO e as regras que regem o número e a força dos centros ácidos de *Brønsted*. Na figura 6 estão representados os esquemas simplificados da distribuição de Si, Al e P em redes SAPOs.

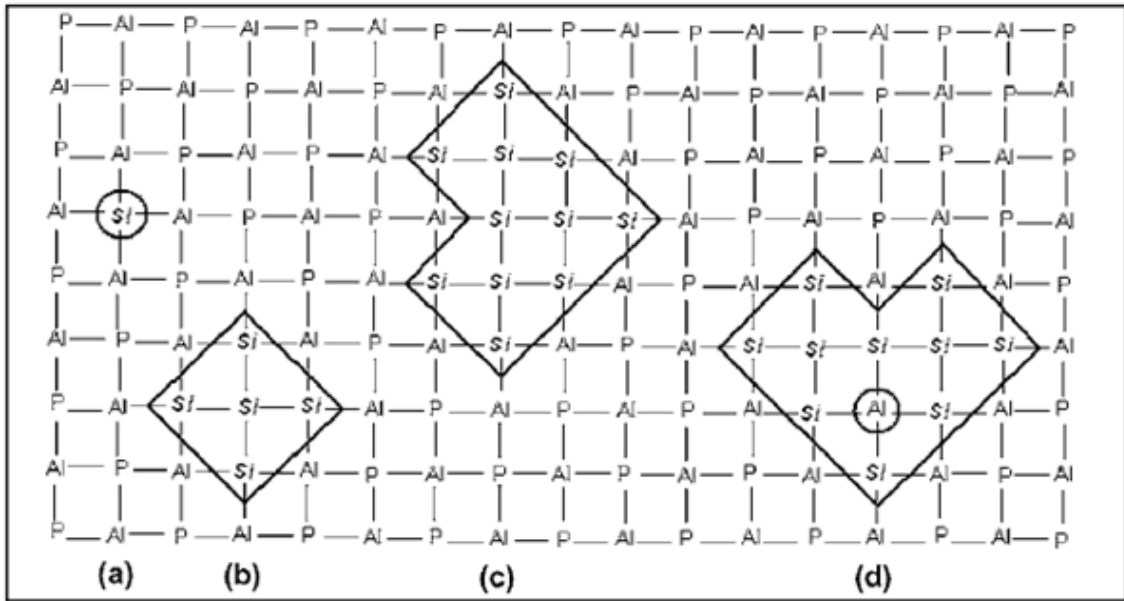


Figura 6– Esquema da distribuição de Si, Al e P na estrutura de SAPOs: (a) Si isolado, (b) ilhas de 5Si, (c) Ilhas de 11Si, (d) Fase Si-Al com ilhas de Si com 1Al.<sup>27</sup>

Nesta figura, verificamos que os SAPOS apresentam ambientes químicos para os átomos de Si muito diferentes, devido à regra de Lowenstein, que exclui as ligações Al-O-Al e as ligações Si-O-P serem consideradas energeticamente improváveis. Na situação (a), os átomos Si são chamados isolados, visto que o Si vizinho mais próximo, está localizado na quarta camada de tetraedros, ou seja, P-Al-Si-Al-P-Al-Si-Al-P. Nas situações (b) e (c), as ilhas de Si (construídas por combinação SM2+SM3) consistem apenas em tetraedros SiO<sub>4</sub>. Estes dois casos, onde apenas os tetraedros SiO<sub>4</sub> são aglomerados, são referidos como ilhas de Si com representação linear P-Al-Si-Si-Si-Al-P. Estudos realizados mostram que isto ocorre nos materiais SAPO-5, SAPO-11, e SAPO-37. Na situação (d), as ilhas podem por vezes incluir alguns tetraedros AlO<sub>4</sub>, formando localmente uma fase aluminossilicato (como nos zeólitos), por exemplo, no SAPO-37. Neste caso, são chamadas fases Si-Al, que podem ser esquematizadas pelo encadeamento linear P-Al-Si-Al-Si-Al-P.<sup>27</sup>

O tamanho da ilha de Si determinado pelo número de Si (ou Al) não é aleatório, depende do tipo de estrutura, uma vez que o Si na fronteira deve ter Al e não P como primeiros vizinhos. Por exemplo, no material SAPO-37 (estrutura de faujasite), as ilhas de Si só podem conter 5, 8, 9, 11, 12, 14, etc., tetraedros.<sup>27</sup>

### 1.2.1.1 SAPO-11

O SAPO-11 faz parte da classe dos silicoaluminofosfatos (SAPO-n) e é um material com estrutura do tipo AEL. Apresenta tamanho de poros médio, com poros monodimensionais elípticos formados por 10 átomos T (tetraédricos) e tamanho aproximado de 0,4 x 0,65 nm (figura 7).<sup>28,29</sup>

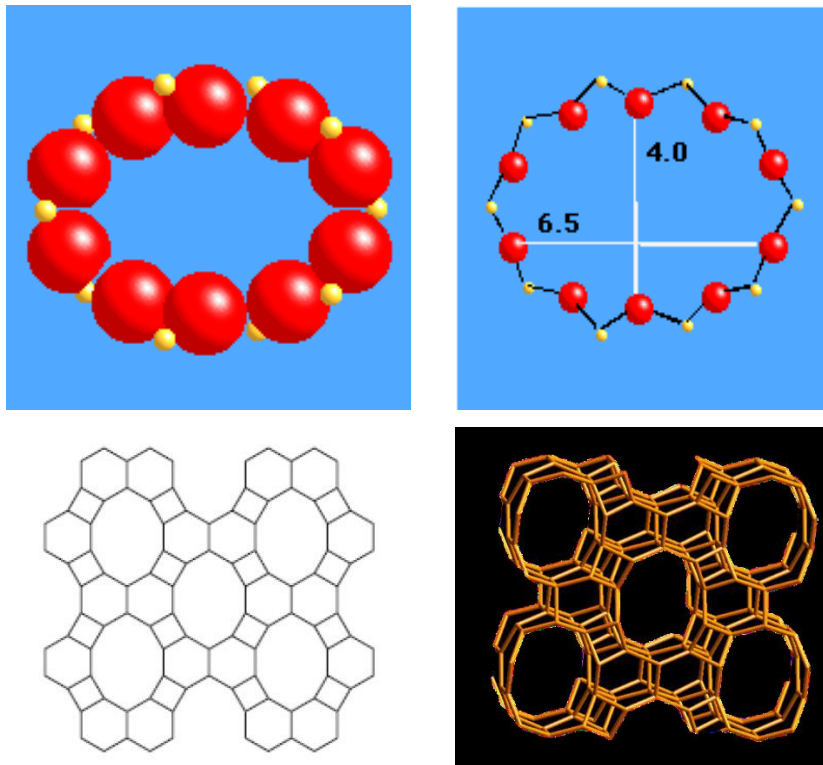


Figura 7 – Estrutura do SAPO-11. <sup>28</sup>

### 1.2.2 Materiais catalíticos com porosidade hierárquica

Neste tópico irá ser abordado a síntese de materiais com porosidade hierárquica que são muito importantes em catálise heterogênea. Os materiais micro, meso e macroporosos constituem um grupo muito importante de compostos com diversas aplicações, tais como, adsorventes, detergentes ou catalisadores heterogêneos. Com base no tamanho dos poros, estes materiais podem ser classificados, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), como:

- Microporosos: quando o diâmetro dos poros é inferior a 2 nm,
- Mesoporosos: quando o diâmetro dos poros situa se entre 2 e 50 nm,
- Macroporosos: quando os materiais têm diâmetros de poros superiores a 50 nm.<sup>30</sup>

Nos últimos anos, foram realizados progressos importantes no que se refere à síntese e à caracterização estrutural de materiais micro e mesoporosos, isto é, os materiais com porosidade hierárquica.

Os materiais silicoaluminofosfatos são, por definição, microporosos, ou seja, têm poros muito estreitos e isto conduz a uma baixa difusão das moléculas orgânicas nestes cristais, o que limita a velocidade de reacção e dificulta a aplicação destes materiais em várias aplicações catalíticas. Assim, a introdução de uma mesoporosidade adicional (durante o processo de síntese ou depois) é desejável para melhorar as propriedades catalíticas.<sup>30</sup> A ideia consiste em obter um material com um sistema poroso bimodal, de maneira a poder melhorar a acessibilidade aos centros activos presentes nos microporos, utilizando um sistema mesoporoso secundário conectado ao sistema microporoso.<sup>31</sup> Isso permite aumentar a área superficial dos materiais, diminuir as limitações difusionais de grandes moléculas em várias reacções catalíticas e permite evitar a desactivação do catalisador, porque o transporte de massa torna-se mais eficiente.<sup>32</sup> Um catalisador hierárquico, combinando microporosidade e mesoporosidade, está representado na figura 8.

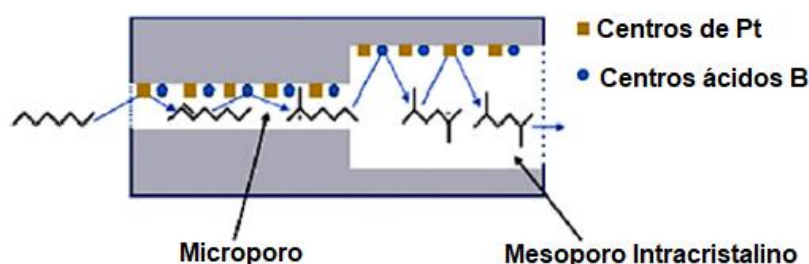


Figura 8 – Catalisador hierárquico com micro e mesoporosidade intracristalina.<sup>1</sup>

Como mostra a figura 9, existem quatro categorias de materiais zeolíticos que oferecem melhor acessibilidade aos centros activos localizados nos microporos: zeólitos com microporos largos; nanocristais de zeólitos, com mesoporos intercristalinos; compósitos de zeólito, com mesoporoso intercristalinos; e zeólitos mesoporosos, que exibem mesoporos intracristalinos.<sup>33</sup>

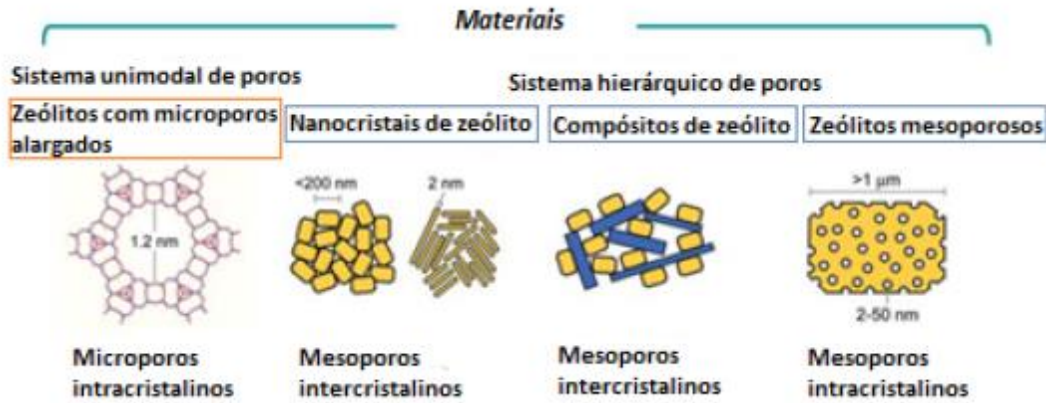


Figura 9 – Classificação de materiais zeolíticos com propriedades de transporte melhoradas.<sup>33</sup>

Estes materiais podem, também, ser categorizados em dois grupos diferentes de acordo com a natureza da sua porosidade: os zeólitos, com microporos largos, são caracterizados por terem um sistema unimodal de poros; enquanto que as restantes categorias são caracterizadas por terem um sistema poroso hierárquico, uma vez que combinam microporos intracristalinos com mesoporos que podem ser intercristalinos ou intracristalinos.<sup>33</sup>

A introdução de mesoporos em materiais porosos é feita a partir de duas estratégias conceitualmente diferentes. A primeira estratégia é o método destrutivo (*top-down*) que consiste em criar mesoporosidade num material já sintetizado, através de modificações (pós-síntese) que promovem uma dissolução/extracção controlada de átomos de Al ou Si da rede cristalina, utilizando condições ácidas ou vapor de água (desaluminação) ou utilizando condições alcalinas (dessilicação), e nestes tratamentos ocorre destruição parcial das estruturas dos cristais. A segunda estratégia, denominada de método construtivo (*bottom-up*) baseia-se na criação simultânea dos dois sistemas porosos (micro e meso) durante o processo de síntese utilizando, ao mesmo tempo, agentes estruturantes micro e mesoporosos. Neste caso, a ideia é sintetizar um material através de um método clássico, mas incorporando, em simultâneo, um *template* adicional que vai criar a mesoporosidade secundária desejada.<sup>31</sup>

Os agentes estruturantes mesoporosos podem ser classificados em dois grupos: *hard-template* (partículas e matrizes porosas sólidas) e *soft-template* (moléculas orgânicas, surfactantes, copolímeros). No grupo *hard-template*, são utilizados, como agentes estruturantes, compostos sólidos (carvão, poliestireno, resinas, etc.) que normalmente não reagem com o gel de síntese e têm dimensões da mesma ordem de grandeza do tamanho dos mesoporos pretendidos no material final. O *template* sólido é

directamente incorporado no interior dos cristais do zeólito durante a etapa de cristalização, seguindo-se um tratamento térmico em presença de ar (combustão) de forma a remover os dois *templates* responsáveis pela criação dos microporos e mesoporos, resultando num sistema poroso bimodal.<sup>31</sup> No grupo *soft-template*, são utilizados, como agentes estruturantes, compostos químicos maleáveis, tais como, moléculas orgânicas e tensoactivos (surfactantes)<sup>34</sup> capazes de adoptar um sistema organizado (supramolecular) quando dispersos em solução (micelas). Estas moléculas tensoactivas podem apresentar uma parte inorgânica, que por sua vez reage com as espécies inorgânicas precursoras dos cristais. Estas micelas são incorporadas nos cristais durante o processo de cristalização, permanecendo retidas no interior ou na superfície externa durante o crescimento dos mesmos. Após a etapa de síntese, ocorre a calcinação do material para remover os *templates*, resultando num material final hierárquico.<sup>31</sup>

Existem diversos investigadores, que estudaram o SAPO-11 com um sistema poroso hierárquico. Kim *et al.*<sup>35</sup> observaram que a mesoporosidade secundária pode facilitar a difusão de iso-parafinas nos microporos do SAPO-11 e, portanto, pode suprimir a reacção de *cracking* consecutiva. Fan *et al.*<sup>36</sup> relataram um método para sintetizar hidrotermicamente o SAPO-11 com uma estrutura porosa hierárquica, usando como agente estruturante o ácido tetradecilfosfórico (TDPA), que pode restringir eficientemente o *cracking* de hidrocarbonetos. Bértolo *et al.*<sup>37</sup> relataram que o SAPO-11 sintetizado com partículas de carvão pode melhorar a conversão catalítica da hidroisomerização de *n*-decano. Liu *et al.*<sup>38</sup> mostraram, de forma precisa, que um SAPO-11 hierárquico, sintetizado na presença de um *soft-template* de polihexametileno biguanidina (PHMB), exhibe maior actividade, melhor seletividade de isómeros e menor seletividade em produtos de *cracking* na hidroisomerização de *n*-dodecano. Em geral, os benefícios de materiais SAPO-11 hierárquicos são as altas actividade e selectividade em isómeros, bem como baixa probabilidade da ocorrência de *cracking*.

A seguir iremos ver quais são os diferentes métodos de sínteses que foram utilizados neste estudo para a preparação dos materiais SAPO-11. Após breve descrição da síntese hidrotérmica, serão aprofundados métodos mais específicos para a preparação de materiais hierárquicos.

## 1.3 Síntese de materiais silicoaluminofosfatos hierárquicos

### 1.3.1 Síntese Hidrotérmica

Os materiais silicoaluminofosfatos são geralmente sintetizados por via hidrotérmica. Esta síntese consiste na preparação de uma mistura que inclui uma fonte de alumínio, uma fonte de fósforo, uma fonte de silício e um agente estruturante sob agitação uniforme durante algumas horas. A mistura final (ou gel) é introduzida numa autoclave revestida com Teflon, a qual é fechada e colocada num forno à temperatura desejada. Com a temperatura e a pressão autogerada dentro da autoclave, ocorre a cristalização do gel e forma-se um material cristalino. Este é depois recuperado (filtração, centrifugação, etc) e calcinado de modo a remover o agente estruturante orgânico.<sup>39</sup>

A fonte de alumínio pode ser, por exemplo, um óxido de alumínio (alumina), por vezes hidratado, um sal de alumínio ou um aluminato. A fonte mais utilizada é a alumina hidratada, mais preferencialmente pseudoboehmite, que contém cerca de 75% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 25% de  $\text{H}_2\text{O}$  em peso. A fonte de fósforo é geralmente o ácido ortofosfórico, mas podem ser utilizadas outras fontes, como por exemplo fosfatos orgânicos, fosfato de trietilo e aluminofosfatos. A fonte de silício pode ser uma sílica, por exemplo a sílica coloidal, sílica fumada ou uma fonte orgânica de silício, como por exemplo um ortossilicato de tetraalquilo (ortossilicato de tetraetilo). Por outro lado, o agente estruturante pode simplesmente preencher os poros da estrutura (papel de pore filling) ou pode determinar (orientar) uma estrutura cristalina em particular. Existem diversos agentes estruturantes, tais como, a di-isopropilamina, di-*n*-propilamina e hidróxido de tetrabutilamónio, para a estrutura AEL.<sup>39</sup>

A síntese convencional de SAPO-11 foi relatada pela primeira vez por Wilson *et al.*<sup>40</sup>, utilizando, como agente estruturante, a dipropilamina (DPA). Desde então, tem havido muitos relatos que usam uma gama de composições e condições de síntese muito ampla para preparar materiais do tipo SAPO-11. Sinha e Seelan<sup>41</sup> relatam a formação de SAPO-11 utilizando meios aquosos e meios não aquosos (etilenglicol) a 200 °C durante 144 horas. Nieminen *et al.*<sup>42</sup> estudaram a influência do tempo de síntese e da fonte de sílica na formação de SAPO-11. Tian *et al.*<sup>43</sup> investigaram o crescimento de cristal SAPO-11 usando o sistema precursor 0,4DPA : 1AlPO<sub>4</sub> : 1,2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 1SiO<sub>2</sub> : 55H<sub>2</sub>O.

### 1.3.2 Síntese de SAPO-11 hierárquico com auxílio de PEG

Durante o desenvolvimento da indústria de polímeros, a utilização de materiais orgânico-inorgânicos teve uma grande importância, pois os materiais inorgânicos foram utilizados como cargas, em matrizes poliméricas, na procura de melhores propriedades do material. A incorporação de uma rede de polímeros numa estrutura inorgânica permite combinar as características dos constituintes devido à interacção a nível molecular.<sup>44</sup>

Neste trabalho foi utilizado o polímero polietilenoglicol, PEG, como agente estruturante mesoporoso, no material SAPO-11 microposo. O polietilenoglicol PEG é um poliéter linear, que possui algumas das características dos éteres coroa cíclicos e dos álcoois lineares, com dois ou mais grupos hidroxilos. Além disso, os poliésteres lineares são geralmente bastante baratos, especialmente comparados com os éteres coroa.<sup>45</sup> O PEG é um polímero solúvel em água, é utilizado como um tensoactivo (surfactante) e como solubilizador de sais inorgânicos. Na síntese de materiais porosos, o PEG pode desempenhar duas funções: agente inibidor de crescimento e agente estruturante mesoporoso.<sup>46,47</sup>

#### 1.3.2.1 O PEG como agente inibidor de crescimento de cristais

Uma das funções do surfactante PEG é produzir pequenos cristais uniformes, isto porque impede os ingredientes de chegar à superfície do cristal para este continuar a crescer, ou seja, as cadeias de PEG interagem com os centros activos do precursor e ocupam a superfície dos núcleos dos cristais. Assim, atrasam a sua agregação visto que as cadeias longas das moléculas de PEG podem impedir a agregação dos cristais, não permitindo o contacto entre eles. Além disso, o PEG é um polímero solúvel em água que funciona como agente de inchamento, ou seja, adsorve quantidades consideráveis de água e, como resultado, aumenta as concentrações de espécies de silicato e de aluminossilicato no período de nucleação, promovendo uma rápida nucleação e conduzindo à formação de cristais relativamente pequenos e uniformes.<sup>34,47</sup>

Nos estudos feitos por Razavian *et al.*<sup>34</sup>, os peneiros moleculares de SAPO-34 cristalinos hierárquicos foram sintetizados com polietilenoglicol (PEG) como agente estruturante de mesoporosidade e como agente inibidor de crescimento de cristais. O PEG controlou o tamanho dos cristais, devido ao efeito de inibição do crescimento de

cristais, (do acrónimo em inglês *CGI*), modificou a morfologia dos cristais e formou mesoporos no material. Myatt *et al.*<sup>48</sup> verificaram que a adição de PEG no gel de síntese de NaA diminui o tamanho do cristal e a distribuição do tamanho das partículas é mais estreita. Num estudo feito por Xu *et al.*<sup>47</sup>, foi sintetizado ZSM-5 com adição de PEG, como aditivo orgânico, para controlar o tamanho dos cristais, e verificou-se que a adição de polietilenoglicol ao gel de síntese favorece a formação de cristais uniformes, relativamente pequenos, por causa da promoção da nucleação, e, de algum modo, dificulta o crescimento de cristais.

### 1.3.2.2 O PEG como agente estruturante secundário

No trabalho de Sun *et al.*<sup>32</sup> foi sintetizado o material SAPO-34 com uma porosidade hierárquica, ou seja, este material apresenta uma estrutura micro-meso-macroporosa intracristalina, ilustrada na Figura 10. No início, o PEG atrai os precursores do material e estes são dirigidos para a superfície das micelas do PEG. No processo de cristalização, as micelas são incorporadas nos cristais formando uma estrutura mesoporosa. O alumínio excessivo produz mais defeitos levando à formação de macroporos no material final.

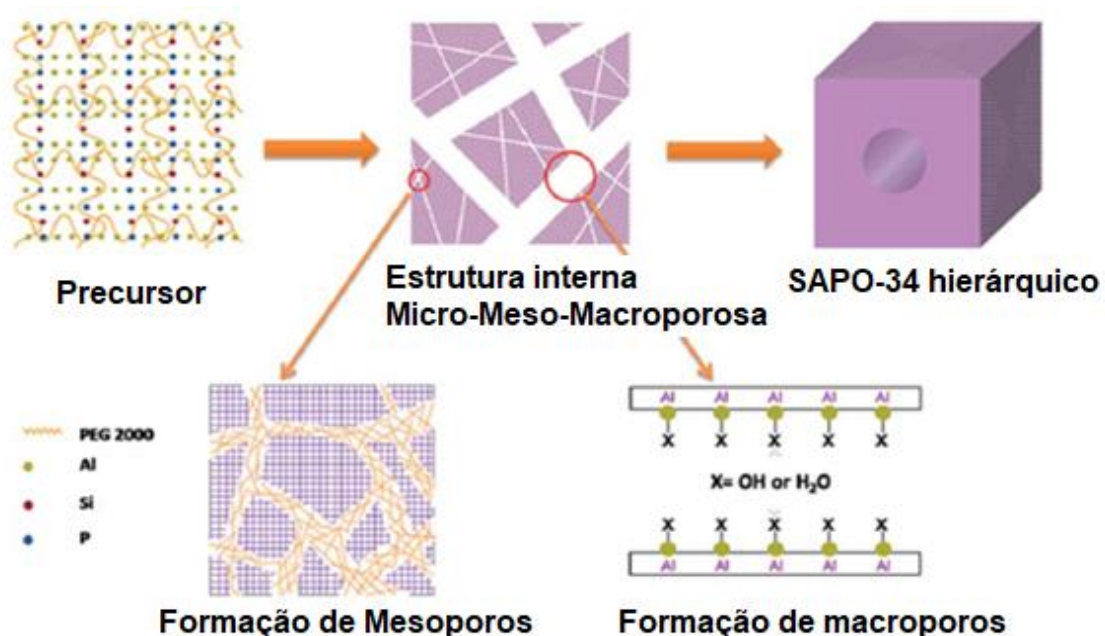


Figura 10 – Processo proposto para sintetizar o material SAPO-34 com três níveis hierárquicos com uma estrutura intracristalina micro-meso-macro porosa.<sup>32</sup>

Feng e Balkus <sup>45</sup> estudaram a síntese de ZSM-5 e mordenite usando PEG, e os resultados indicam que as moléculas de PEG ficaram retidas nos poros do zeólito ZSM-5, mas não na Mordenite. Esses resultados sugerem que o PEG é agente estruturante mesoporoso para a síntese destes zeólitos. Tao *et al.*<sup>46</sup> estudaram a síntese dos zeólitos hierárquicos ZSM-5, altamente estáveis com mesoporos intracristalinos e macroporos intercristalinos, através de uma conversão assistida por vapor na presença de polietilenoglicol. O PEG é encapsulado nos cristais do zeólito durante a conversão assistida por vapor e, assim, são criados os mesoporos intracristalinos.

### 1.3.3 Síntese de SAPO-11 com aquecimento microondas

O aquecimento por microondas tem uma série de aplicações em química, desde 1986, e tem sido utilizado em muitas reacções químicas, tais como síntese orgânica e inorgânica, oxidação-redução, polimerizações, etc., e apresenta várias vantagens relativamente à síntese convencional: é mais rápido e mais eficiente em termos energéticos.<sup>29,30</sup>

No aquecimento convencional, o aquecimento das soluções é feito por condução, ou seja, o calor é transferido entre os átomos/moléculas da solução que estão em contacto com a fonte de calor; e por convecção, ou seja, o calor é transferido devido à movimentação da solução. Este aquecimento é geralmente lento, ou seja, o tempo necessário para alcançar a temperatura de cristalização desejada pode ser muito longo, sendo um pormenor que pode ser muito importante.<sup>49</sup>

O aquecimento por microondas é um processo "frio" *in situ*, produzindo calor somente quando a solução absorve a energia de microondas. A rotação de dipolo e a condução iónica são os dois principais mecanismos para a absorção de energia de microondas por uma solução e a estes estão associados dois componentes: um campo eléctrico e um campo magnético, respectivamente.<sup>49,50</sup>

No mecanismo de rotação dipolar, as moléculas dipolares ou campos iónicos tentam orientar-se ou estar em fase com o campo eléctrico aplicado. Este oscila, forçando as moléculas dipolares ou iónicas a moverem-se, e o atrito resultante aquece a solução, ou seja, o seu movimento é restrito por forças resistentes (interacção interparticular e resistência eléctrica) que restringem o seu movimento e geram calor.<sup>29,49</sup> No mecanismo de condução iónica, as espécies iónicas migram numa direcção ou noutra de acordo com

a polaridade do campo eletromagnético. O aquecimento é a consequência natural quando os iões acelerados encontram resistência ao seu fluxo, levando ao rápido aumento da temperatura.<sup>49</sup>

Cada solvente e reagente absorverá a energia de microondas de maneira diferente, dependendo do grau de polaridade dentro da molécula, isto é, uma molécula polar terá uma resistência maior no movimento de rotação para alinhar com o campo em mudança. Um composto, que é menos polar, não será tão perturbado pelas mudanças do campo e não irá absorver tanta energia de microondas.<sup>50</sup>

### 1.3.3.1 Parâmetros que influenciam a síntese microondas

Gharibeh *et al.*<sup>51</sup> fizeram vários estudos com a síntese de SAPO-11 e AIPO-11 com aquecimento por microondas, e verificaram que existem diversos factores experimentais que influenciam a síntese por microondas, tais como, o volume da solução, a temperatura de reacção, a agitação, a geometria do reactor, entre outros. Se o volume de uma solução precursora foi baixo, se a temperatura de reacção for elevada (160 °C – 200 °C), se a agitação for uniforme, e se for utilizado um recipiente de geometria mais estreito, a velocidade de crescimento e de nucleação aumenta, permitindo assim, a produção de cristais com menor tamanho e em grandes quantidades. Assim, a irradiação de microondas afecta os processos de nucleação e crescimento. A velocidade da reacção aumenta devido às interacções específicas entre as radiações microondas e as espécies precursoras.<sup>52</sup>

De acordo com alguns estudos, as razões, pelas quais a síntese com microondas é mais rápida, são: aumento da velocidade de aquecimento da mistura; aquecimento uniforme da mistura; alteração da interacção entre espécies químicas na mistura; criação de pontos quentes (*hot spots*), que estão associados ao aumento da velocidade de reacção; melhor dissolução do gel precursor.<sup>30</sup>

Existem diversos investigadores, tais como Shalmani *et al.*<sup>29</sup>, Jung *et al.*<sup>53</sup>, Romero *et al.*<sup>54</sup>, e Bértolo *et al.*<sup>55</sup>, que estudaram o efeito da síntese por microondas e concluíram que o período de nucleação e cristalização é mais rápido e que as partículas obtidas são mais uniformes e com dimensões pequenas.

### 1.3.4 Modificações pós síntese de materiais microporosos por moagem

Os materiais porosos apresentam várias limitações, como por exemplo, problemas difusionais nas reacções catalíticas. Estas limitações podem ser minimizadas através da aplicação de métodos mecânicos-químicos. Conforme definido pela IUPAC, uma reacção mecânico-química é uma "reacção química induzida por energia mecânica", que abrange uma grande variedade de condições e situações (por exemplo, corte, esticamento e moagem) em que a energia mecânica pode induzir uma reacção química, isto é, a ruptura/criação de ligações.<sup>56</sup>

Existem processos mecânicos que utilizam diferentes quantidades de energia e podem ser classificados da seguinte forma: o termo *grinding* é reservado para processos de baixa energia, usados principalmente para a diminuição de tamanho e homogeneização (por exemplo, almofariz e pilão); enquanto que o termo *milling* é usado para processos de alta energia/velocidade (moagem com esferas, etc.).<sup>56</sup>

Os processos mecânico-químicos têm uma elevada eficácia que resulta da combinação simultânea de vários parâmetros: forças de cisalhamento, pressão mecânica e altas temperaturas. Essas forças motrizes podem induzir transformações estruturais através de reacção de baixa energia e alta energia, devido à contribuição do trabalho mecânico.<sup>56</sup>

- Observações energéticas

A energia utilizada nestes processos é de extrema relevância para a transformação estrutural do material e deve ser avaliada em relação às propriedades estruturais. Os processos induzidos mecanicamente podem ser diferenciados, de acordo com as seguintes transformações estruturais e a estimativa da necessidade relativa de energia (Figura 11):

- (I) Mecanocatálise - processo com nível de energia baixo, no qual uma reacção catalítica é activada com um método mecânico.
- (II) Permuta iónica, inclusão metálica e passivação superficial - transformações de baixa energia utilizando a sinergia entre espécies altamente reactivas.

- (III) Redução de tamanho, aglomeração e activação - transformação de energia média envolvendo a redução do tamanho de partícula ou a exposição de centros activos adicionais (activação local de ligações estruturais Si-O-T).
- (IV) Amorfização, síntese e recristalização - transformações de alta energia envolvendo a formação extensa e/ou quebra de ligações estruturais Si-O-T (T = Si, Al ou outros heteroátomos).<sup>56</sup>

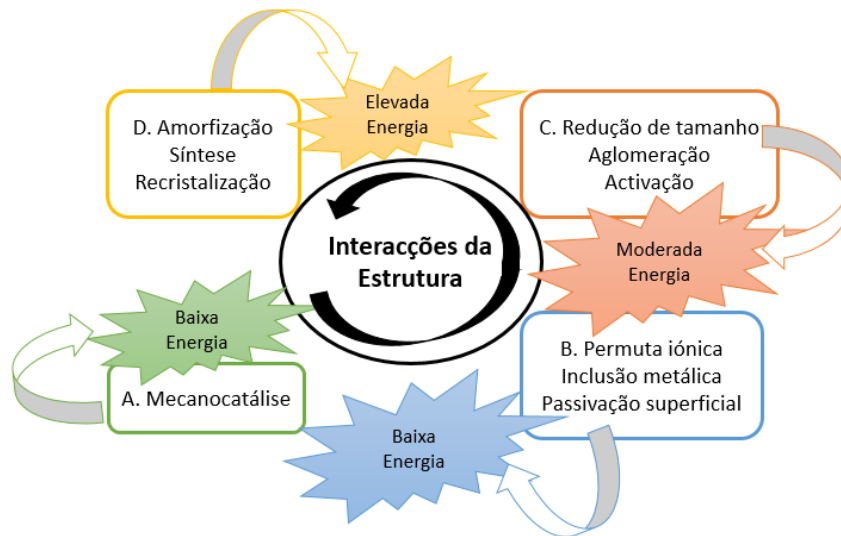


Figura 11 – Esquema dos vários tipos de transformações estruturais dependendo da energia de moagem. (adaptado de [56])

As modificações mecânico-químicas podem ser feitas durante ou depois da síntese do catalisador e neste tópico serão abordadas apenas as modificações mecânicas pós-síntese.

- Modificação mecânico-química após a síntese

Embora o tamanho dos materiais possa ser controlado através das condições experimentais durante a síntese (agitação, temperaturas, alcalinidade, concentração, etc.), o uso de tratamentos pós-síntese das amostras também pode levar a alterações significativas nas características desses materiais.<sup>57</sup>

- a) Redução do tamanho, aglomeração e activação dos materiais

À medida que a energia de moagem aumenta, podem ser conseguidas modificações mais profundas na estrutura, como por exemplo, redução do tamanho de

partículas, aglomeração ou exposição/criação de centros activos adicionais. Estas alterações aumentam a área de superfície externa, o que pode diminuir as limitações difusionais e, conseqüentemente, melhorar as propriedades catalíticas dos materiais.<sup>56</sup>

Akçay *et al.*<sup>57</sup> estudaram o efeito da moagem (em condições húmidas) no zeólito HY e concluíram que a moagem com bolas de tamanho reduzido e velocidades elevadas conduz à redução do tamanho das partículas, enquanto que a moagem com tempos elevados resulta na aglomeração das partículas, aumentando o tamanho de partícula. Além do tamanho da partícula e da área superficial, a moagem também afecta a força e o número de centros ácidos nos materiais. Estudos já realizados verificaram que à medida que o tempo de moagem aumenta, a concentração de centros ácidos fortes de Lewis diminui, e isto pode ser explicado pela redução da área externa. Adicionalmente, novos centros ácidos de Lewis fracos são gerados durante a moagem.<sup>56</sup>

#### b) Amorfização estrutural, síntese e recristalização

Quando a energia e o tempo de moagem são muito elevados, verifica-se a amorfização dos materiais, ou seja, ocorre a cisão das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, não havendo necessariamente redução do tamanho do cristal.<sup>58</sup> A amorfização dos materiais tem conseqüências para a actividade catalítica, ou seja, a destruição da estrutura pode causar o bloqueio de poros e, conseqüentemente, aumentar as limitações difusionais. Portanto, é necessário um método de moagem mais suave (energias moderadas de moagem) para evitar a redução da cristalinidade.<sup>59</sup>

Vários estudos relativos à amorfização dos zeólitos A, X e mordenite concluíram que para elevadas energias de moagem ocorre amorfização.<sup>40</sup> Também foram investigadas as alterações ocorridas nos zeólitos Y, X, A, L, ZSM-5 e mordenite quando submetidos à moagem de bolas com elevada energia, tendo os autores observado que o tamanho das partículas dos zeólitos diminuiu e a cristalinidade das amostras também diminuiu, tornando-se os materiais amorfos.<sup>57</sup>

Neste trabalho, pretende-se explorar a síntese de materiais do tipo SAPO-11 com propriedades optimizadas para a reacção de hidroisomerização de alcanos lineares, privilegiando a produção de isómeros mono-ramificados. Por um lado, foi seguida uma abordagem construtiva, onde é utilizada a combinação da síntese com aquecimento por microondas juntamente com o surfactante PEG, com objectivo de criar mesoporosidade adicional e de aumentar a área externa; e, por outro lado, seguiu-se também uma

abordagem destrutiva, utilizando a moagem de bolas, com objectivo de reduzir o tamanho das partículas, aumentando também a superfície externa.

## Capítulo 2

# Parte Experimental



## 2. Parte Experimental

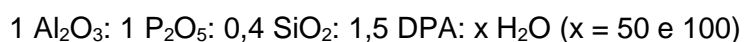
Neste capítulo, descrevem-se os métodos de síntese hidrotérmica dos materiais SAPO-11: sínteses com aquecimento convencional (forno eléctrico) e aquecimento microondas; síntese com auxílio de um agente estruturante (PEG); e modificação do SAPO-11 por moagem mecânica (com utilização de um moinho de bolas).

De seguida, descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos materiais sintetizados: difracção de raios X (*XRD*), análise térmica (do acrónimo em inglês *TGA-DSC*), adsorção de azoto, adsorção de piridina seguida por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do acrónimo em inglês *FTIR*), Microscopia Electrónica de Varrimento (do acrónimo em inglês *SEM*) e análise química elementar.

Por fim é descrito o método de preparação dos catalisadores bifuncionais Pt/SAPO-11, o modo de funcionamento da unidade de testes catalíticos e o procedimento experimental utilizado nos ensaios catalíticos na reacção de hidroisomerização de *n*-decano.

### 2.1 Síntese de SAPO-11 convencional e microondas

Foram preparadas várias amostras SAPO-11 com aquecimento convencional (AC) e por microondas (MO), utilizando a composição molar seguinte:



A preparação do gel de síntese é efectuada da seguinte forma: primeiro o ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  Merck, 85 % m/m solução aquosa) é misturado com a água; de seguida, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pural SB) é adicionada lentamente à solução anterior e a mistura obtida é agitada durante 2 horas, de forma a obter um gel homogéneo. É adicionada à mistura a fonte de silício, ( $\text{SiO}_2$  Ludox AS-40), seguindo-se um tempo de homogeneização de 1 hora. Por fim, adiciona-se o agente estruturante, a dipropilamina, DPA ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$  Aldrich, 99 % m/m solução aquosa) e a mistura é agitada durante 2 horas. A agitação deve ser uniforme e moderada. O gel obtido é pesado e é medido o pH, antes e depois da cristalização.

De seguida é feito o aquecimento (convencional ou microondas). No aquecimento convencional, o gel obtido é transferido para autoclaves de aço, com revestimento de teflon. As autoclaves são colocadas numa estufa para iniciar a cristalização do gel (temperatura de 200 °C durante 1440 min). No aquecimento por microondas, o gel obtido é colocado em vasos de teflon fechados e estes são transferidos para um forno microondas (*CEM MARS-5*, 2,45 GHz e 600 W). As condições experimentais de cristalização sob radiação microondas são: temperatura de cristalização de 170 °C; velocidade de aquecimento (tempo de rampa) de 2 minutos; e por fim o tempo de cristalização (patamar) de 20 e 40 minutos.

O material final é recuperado e lavado por centrifugação (7000 rpm durante 5 minutos, 4 vezes), e, de seguida, seco numa estufa a 80 °C durante toda a noite. Finalmente, o estruturante orgânico é removido por calcinação da amostra, numa mufla, a 600 °C. O respectivo perfil de temperatura encontra-se no anexo A.1. Na figura 12 estão apresentados os vários passos da síntese de SAPO-11 referidos anteriormente.

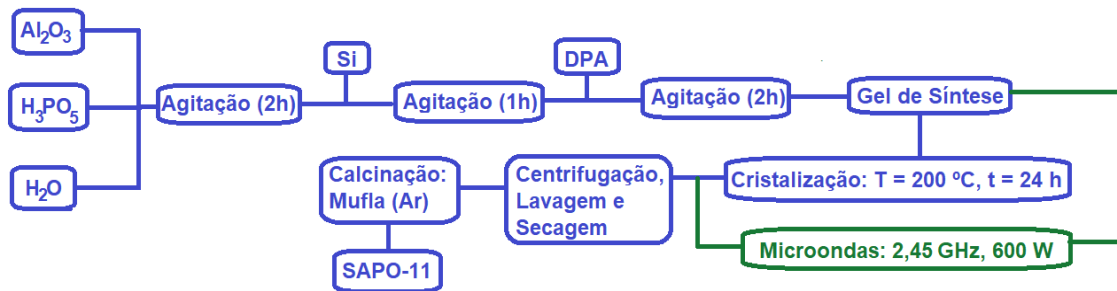


Figura 12- Esquema para o procedimento de síntese de SAPO-11 com aquecimento convencional e microondas.

Na Tabela 1, está representada a nomenclatura das amostras bem como as respectivas condições de síntese. Às amostras sintetizadas SAPO-11 foi atribuído o seguinte código - *S11-AC ou MO-Z-N*, que corresponde a: síntese com aquecimento convencional (AC) e microondas (MO); Z – quantidade de água; N - tempo em minutos.

**Tabela 1** - Condições experimentais para a preparação das amostras SAPO-11.

Amostra	Aquecimento <sup>a</sup>	t (min) - T (°C)	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Preenchimento da autoclave <sup>c</sup>
S11-AC-50-1440	AC	1440-200	50	0,71
S11-MO-50-20	MO	20-170		0,28
S11-AC-100-1440	AC	1440-200	100	0,54
S11-MO-100-20	MO	20-170		0,38
S11-MO-100-40	MO	40-170		0,31

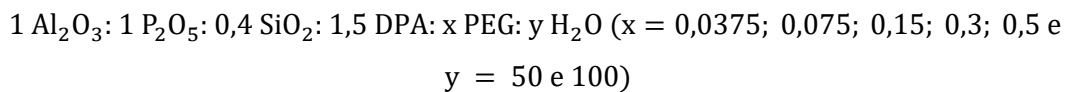
a) AC: aquecimento convencional; MO: aquecimento microondas.

b) quantidade de H<sub>2</sub>O para um gel com fórmula 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,4 SiO<sub>2</sub>: 1,5 DPA.

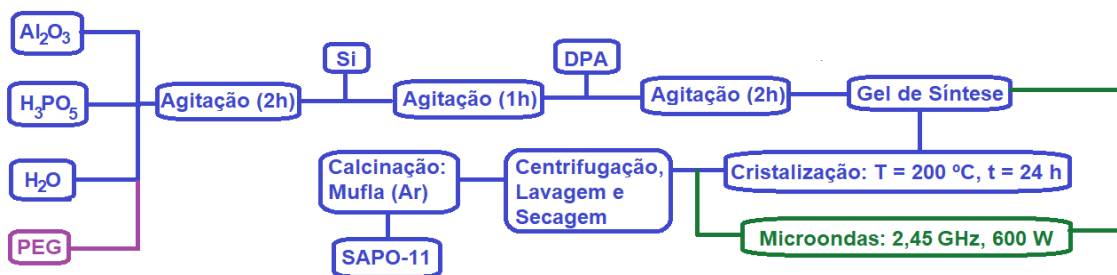
c) massa gel (g) / volume autoclave (mL).

## 2.2 Síntese de SAPO-11 com um agente estruturante, PEG -1500

As amostras SAPO-11 com adição de PEG-1500 ao gel de síntese foram preparadas utilizando a seguinte composição molar:



Os reagentes utilizados nesta experiência são o ácido orto-fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Merck, 85 % m/m solução aquosa), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pural SB), silício, SiO<sub>2</sub> (Ludox AS-40), dipropilamina, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N (Aldrich, 99 % m/m solução aquosa) e polietilenoglicol PEG 1500 (Fluka). O procedimento para sintetizar o SAPO-11 com PEG é igual ao protocolo anterior, com exceção da adição de uma determinada quantidade de PEG logo ao início. Na figura 13, está apresentado o procedimento descrito da síntese de SAPO-11 com PEG.



**Figura 13** - Esquema para o procedimento de síntese de SAPO-11 com PEG-1500.

Na Tabela 2, está representada a nomenclatura das amostras sintetizadas SAPO-11 com diferentes quantidades de PEG-1500, obedecendo ao seguinte código - *S11-W-AC* ou *MO-Z-N*, que correspondem a: síntese com aquecimento convencional (AC) e microondas (MO); Z – quantidade de água; N - tempo em minutos e W – quantidade de PEG.

Tabela 2 - Condições experimentais para a preparação das amostras SAPO-11 com PEG-1500.

Amostra	Aquecimento <sup>a</sup>	t (min) - T (°C)	PEG/DPA	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Preenchimento da autoclave <sup>c</sup>
S11-AC-100-1440	AC	1440-200	-	100	0,54
S11-0,35-AC-100-1440			0,35		0,69
S11-0,50-AC-100-1440			0,5		0,80
S11-MO-100-20	MO	20-170	-		0,38
S11-0,0375-MO-100-20			0,0375		0,40
S11-0,075-MO-100-20			0,075		0,41
S11-MO-100-40		40-170	-		0,31
S11-0,0375-MO-100-40			0,0375		0,32
S11-0,075-MO-100-40			0,075		0,32
S11-0,15-MO-100-40			0,15		0,33
S11-0,3-MO-100-40			0,3		0,36
S11-0,5-MO-100-40			0,5		0,40
S11-MO-50-20		20-170	-		50
S11-0,0375-MO-50-20			0,0375	0,29	
S11-0,075-MO-50-20			0,075	0,31	
S11-0,15-MO-50-20			0,15	0,33	

a) AC: aquecimento convencional; MO: aquecimento microondas.

b) Quantidade de H<sub>2</sub>O para um gel com fórmula 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,4 SiO<sub>2</sub>: 1,5 DPA: x PEG.

c) Massa gel (g) / volume autoclave (mL).

### 2.3 Modificação pós-síntese dos materiais SAPO-11 por moagem mecânica

Neste subcapítulo, é referido a modificação, pós-síntese, do SAPO-11 por moagem mecânica, utilizando um moinho de bolas com diferentes condições de trabalho (frequência e tempo de moagem). A composição química do gel é a seguinte:



A síntese da amostra SAPO-11 foi efectuada com aquecimento microondas, com uma temperatura de 170 °C e um tempo de 40 minutos. Os reagentes utilizados nesta experiência são os mesmos referidos no subcapítulo 2.1. O procedimento para sintetizar o material SAPO-11 de partida é igual ao protocolo do subcapítulo 2.1. Após preparação da amostra, essa é moída num moinho de bolas, utilizando as diferentes condições experimentais apresentadas na tabela 3.

Na Tabela 3, está apresentada a nomenclatura adoptada para as amostras preparadas por moagem com as respectivas condições experimentais (tempo e frequência de moagem) e o seguinte código - *S11-SM ou M-X-Y*, que corresponde a: síntese sem moagem (SM) e com moagem (M); o tempo de moagem em minutos (X) e a frequência de moagem em Hz (Y).

Tabela 3 – Condições experimentais da técnica da moagem, para várias amostras.

Amostras	Tempo (min)	Frequência (Hz)
<b>S11-SM</b>	Referência	Referência
<b>S11-M-20-40</b>	20	40
<b>S11-M-20-50</b>		50
<b>S11-M-20-60</b>		60
<b>S11-M-20-70</b>		70
<b>S11-M-20-80</b>		80
<b>S11-M-10-50</b>	10	50
<b>S11-M-30-50</b>	30	
<b>S11-M-60-50</b>	60	
<b>S11-M-120-50</b>	120	

## 2.4 Caracterização das amostras

### 2.4.1 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X permite a caracterização estrutural de sólidos, uma vez que possibilita identificar fases cristalinas, a existência de impurezas e avaliar a cristalinidade dos materiais.<sup>29</sup>

A difração de Raios-X é um processo de interferência que ocorre quando a radiação de comprimento de onda  $\lambda$  interage com uma matriz regular de pontos, cujo espaçamento regular entre pontos é da mesma ordem de grandeza de  $\lambda$ . Para entender o fenômeno de difração é necessário considerar um número infinito de diferentes planos de pontos de rede. Cada família de planos conduz a um ângulo de difração ( $\theta$ ), definido pela lei de Bragg, representado na equação 1.<sup>29</sup>

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $n$  é um número inteiro do comprimento de onda (ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos atômicos,  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano e  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller definindo a família de planos.

Quando a radiação incide no cristal (figura 14), um grande número de planos de rede irá refletir; o feixe incidente produz interferência construtiva se a equação 1 é cumprida, senão o feixe incidente produz interferência destrutiva.<sup>29</sup>

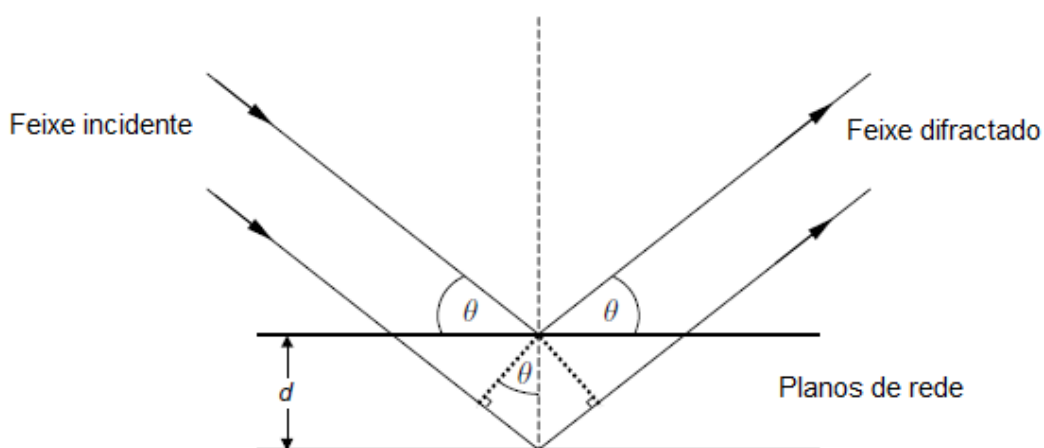


Figura 14- Ilustração dos planos de difração de raios-X.<sup>29</sup>

Num difractómetro de raios-X de pós, a amostra policristalina (composta por vários cristais) é mantida no feixe de raios X num porta-amostras (para o modo de reflexão), ou contida num capilar (para o modo de transmissão). Frequentemente, a amostra roda de maneira a medir o maior número possível de orientações aleatórias dos cristais. Um detector varre todos os ângulos de difracção ( $2\theta$ ) e a intensidade da difracção é registada.<sup>29</sup>

Os ensaios foram realizados num difractómetro *Bruker D8 Advance*, com um monocromador de grafite de modo a obter a radiação Cu-K $\alpha$ , com um varrimento angular na gama  $5 \leq 2\theta \leq 40$ , um passo de  $0,03^\circ$  em  $2\theta$  e um tempo por passo de 4 segundos. A cristalinidade relativa de cada material é determinada através da integração da área dos picos no intervalo  $20 - 25^\circ$  (em  $2\theta$ ), utilizando o software *Omniscan*. A amostra que tiver maior área no intervalo referido anteriormente, corresponde à amostra mais cristalina (amostra padrão), e para as restantes amostras a cristalinidade é calculada através da equação 2.

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\text{Área dos picos da amostra}}{\text{Área dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

### 2.4.2 Análise Térmica

A análise térmica (do acrónimo em inglês TGA-DSC) é um sistema que combina análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC), usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais, permitindo registar as variações de massa, entalpia e temperatura. A TGA permite relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a analisar é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. A DSC permite medir a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente em comparação com um material de referência e está associada a modificações nos materiais em função da variação de temperatura, ou seja, permite identificar a ocorrência de fenómenos endotérmicos (absorção de calor) ou exotérmicos (libertação de calor).<sup>60</sup>

Neste trabalho, a análise térmica foi usada para avaliar a quantidade de composto orgânico nas amostras. Esta técnica foi efectuada na termobalança Setsys Evo16 (Setaram), representada no anexo A.2., onde as amostras (25-35 mg) foram introduzidas no cadinho de alumina, e este foi introduzido na termobalança. Cada

amostra foi aquecida entre 25 a 900°C (10 °C/min) sob o fluxo de ar com o caudal de 30 mL/min.

### 2.4.3 Adsorção de Azoto

Neste trabalho utilizou-se a técnica de adsorção de azoto à sua temperatura de liquefacção (-196 °C) para a caracterização das propriedades texturais dos materiais sintetizados: área da superfície externa dos cristais, volumes microporosos e mesoporosos. A partir desta técnica obtém-se uma isotérmica de adsorção-dessorção, que traduz a quantidade de azoto adsorvido na superfície do material à medida que a pressão relativa aumenta ( $p/p_0$ ). Neste contexto, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) publicou uma classificação de seis tipos de isotérmicas de adsorção que estão representadas na figura 15.<sup>61</sup>

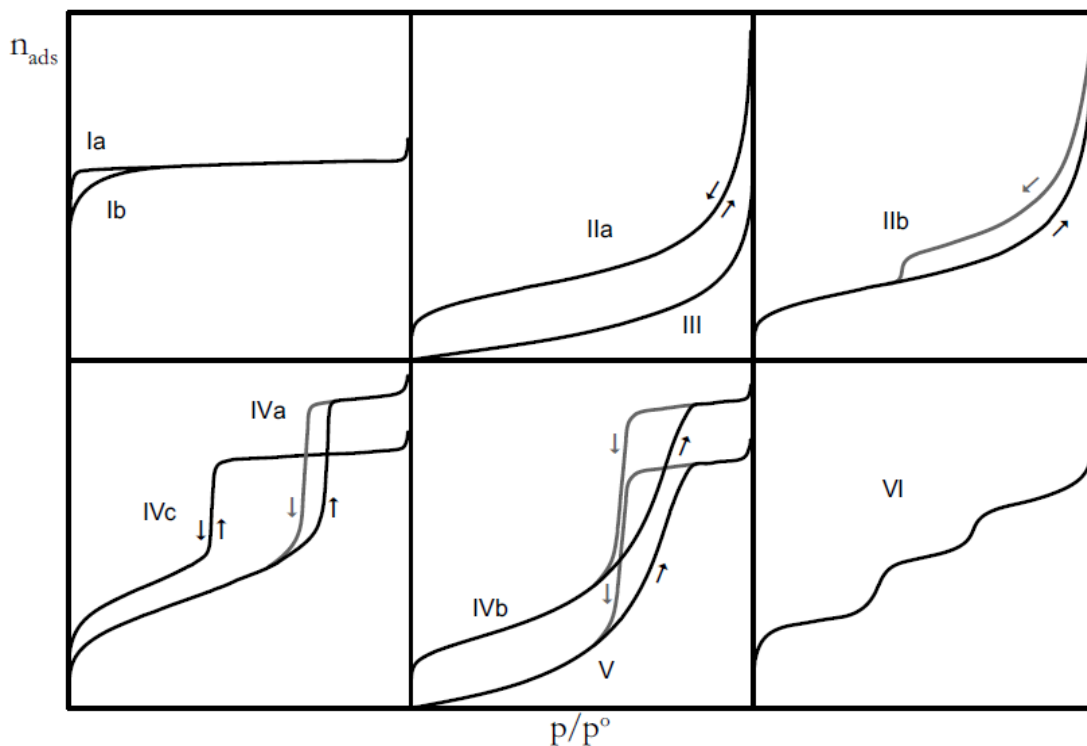


Figura 15 - Os principais tipos de isotérmicas de sorção gás-sólido.<sup>62</sup>

- As isotérmicas reversíveis de tipo I são atribuídas a sólidos microporosos tendo superfícies externas relativamente pequenas, por exemplo, alguns carvões activados, zeólitos e certos óxidos porosos. O comportamento de sorção de microporos é dominado pela interação entre as moléculas de azoto e as paredes dos poros. O preenchimento dos microporos mais estreitos tem lugar a pressões relativas muito

baixas ( $p/p_0 < 0,01$ ). Este processo é denominado "enchimento de microporos primário", representado pelas isotérmicas de tipo I(a). O enchimento dos microporos mais largos pode ocorrer numa gama mais vasta de pressão relativa ( $p/p_0 \approx 0,01 - 0,2$ ). Este processo é denominado "enchimento de microporos secundário", representado pelas isotérmicas de tipo I(b).<sup>61,63</sup>

- As isotérmicas reversíveis de tipo IIa são atribuídas a materiais não porosos ou macroporosos. A forma da isotérmica é o resultado de um processo de adsorção monocamada-multicamada, indicado pela inexistência de um patamar, ocorrendo condensação apenas para  $p/p_0 \sim 1$ . A isotérmica de tipo IIb apresenta uma histerese H3, que indica a existência de agregados de partículas ou conjuntos de poros em forma de fenda.<sup>61,62,63</sup>

- No caso de uma isotérmica de tipo III, a natureza convexa da isotérmica, a partir de baixas pressões, indica uma afinidade muito baixa do adsorvente com o material e um processo de adsorção em multicamada sem a formação de uma monocamada.<sup>62,63</sup>

- As isotérmicas de tipo IV são obtidas no caso de materiais mesoporosos. Para baixas pressões relativas, a isotérmica é idêntica à do tipo II, ou seja, o processo de adsorção é feito em monocamada-multicamada, e de seguida ocorre a condensação capilar nos mesoporos, antes da pressão de saturação, e por fim a isotérmica apresenta um patamar para pressões relativas altas. As isotérmicas do tipo IV estão associadas às histereses de tipo H1 e H2, respectivamente, (ver isotérmicas IVa e IVb). No caso de uma isotérmica de tipo IVa e IVc, os materiais porosos apresentam uma distribuição estreita de poros relativamente uniformes (cilíndricos), mas no caso do tipo IVc os poros são muito estreitos impedindo a ocorrência de histerese. As isotérmicas do tipo IVb estão associadas a materiais com uma rede complexa de poros interligados de diferentes tamanhos e formas, com distribuição não uniforme.<sup>61,62,63</sup>

- A isotérmica do tipo V é muito semelhante à do tipo III, para baixas pressões relativas, indica uma fraca interação do adsorvente-adsorvato, mas para pressões mais elevadas, o patamar e o ciclo de histerese são indicativos de materiais mesoporosos.<sup>62,63</sup>

- A isotérmica de tipo VI reversível é representativa da adsorção camada a camada numa superfície não porosa altamente uniforme, por exemplo, o carbono grafitizado.<sup>63</sup>

As isotérmicas de adsorção/dessorção, dos materiais sintetizados, foram obtidas num equipamento de adsorção volumétrica estática, *Autosorb IQ (Quantachrome)*, representado no anexo A.3. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico sob vácuo (desgaseificação), para remover as espécies adsorvidas fisicamente. O processo de desgaseificação foi efectuado a 90 °C, durante 1 h, e depois a 350 °C durante 5 h. Por fim, as isotérmicas obtidas são analisadas com o programa *ASiQwin (Quantachrome)*, utilizando equações/modelos matemáticos de modo a obter os parâmetros texturais de cada amostra: a área superficial externa e o volume poroso (microporos e mesoporos).

a) Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) – Determinação da área superficial

O método BET é utilizado para determinar a área de superfície específica de um material. Este modelo baseia-se na adsorção de um gás em multicamada de um material não poroso. Com base nas suposições desta teoria da adsorção em multicamada, a equação BET foi deduzida e está representada na equação 3.<sup>29</sup>

$$\frac{p/p_0}{n_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad \text{Equação 3}$$

onde,  $n_m$  é a quantidade de gás adsorvido numa monocamada,  $n_{ads}$  é a quantidade total de gás adsorvido,  $C$  é um parâmetro relacionado com a afinidade entre adsorvato e adsorvente,  $p/p_0$  define uma pressão relativa em que  $p$  é a pressão de equilíbrio e  $p_0$  corresponde à pressão de saturação do gás (a – 196 °C).

Desde modo, é calculada a área de superfície específica do sólido através da seguinte equação:

$$A_{BET} = n_m \times N \times a_m \quad \text{Equação 4}$$

Onde,  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de azoto adsorvida na superfície do material e  $N$  é o número da Avogadro.<sup>29</sup> Neste trabalho, não foi aplicado este método uma vez que este modelo só é válido para materiais mesoporosos e macroporosos, sendo inválido para os materiais apresentando microporos.

b) Método t-plot – Determinação da área da superfície externa e do volume de microporoso

O método *t-plot* pode ser utilizado para estimar a área de superfície externa e os volumes de sólidos microporosos e mesoporosos. O método *t-plot* de Lippens e de Boer consiste numa comparação da quantidade adsorvida de uma dada isotérmica com a espessura (*t*) da camada adsorvida da isotérmica de referência não porosa ou macroporosa com a mesma pressão relativa, sendo que a espessura pode se calculada a partir da equação 5.<sup>29</sup>

$$t(nm) = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0,5} \quad \text{Equação 5}$$

Na Figura 16 está representada a quantidade absorvida num dado sólido em função da espessura *t*.<sup>62</sup>

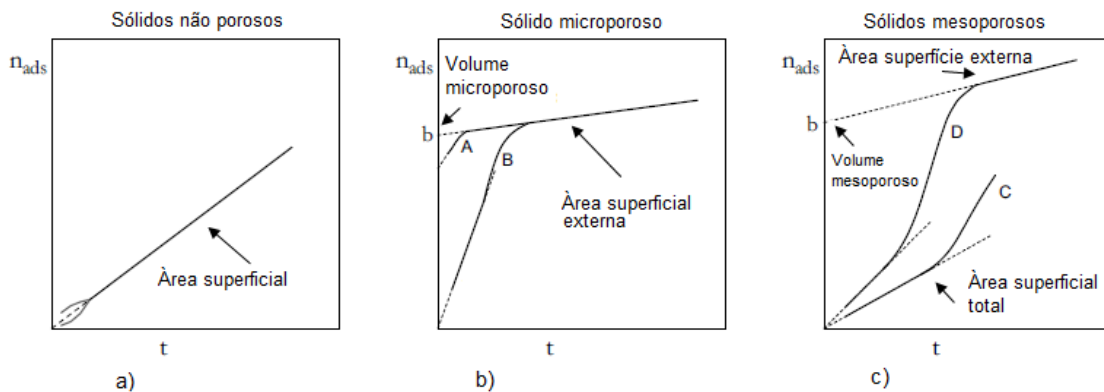


Figura 16 - Diferentes curvas t-plot: a) sólido macroporoso ou não poroso, b) sólido microporoso, c) sólido mesoporoso. (adaptado de [62]).

Se o material for macroporoso ou não poroso, o gráfico será como na Figura 16(a), a quantidade adsorvida em função da espessura corresponde a uma linha recta que passa pela origem. A partir do declive da reta, é possível calcular a área superficial. Para pequenos valores de *t*, podem ser detectados desvios pouco significativos, o que sugere diferenças na química superficial do material sob análise comparativamente à referência. Se o material for microporoso, o gráfico está representado na figura 16(b), mostra um desvio no sentido descendente, a pressões relativas baixas. A partir da ordenada da origem obtém-se directamente o volume microporoso, e o declive da curva é proporcional à área superficial externa dos cristais. A presença de microporos muito estreitos, que são preenchidos por um processo primário, é ilustrado na Figura 16(b)

para o caso A. Se o gráfico de  $t$  possuir uma região linear que passa pela origem, como na Figura 16(b) caso B, isto indica a presença de poros mais largos, que são preenchidos por um processo secundário. No caso de materiais mesoporosos, observa-se um desvio no sentido ascendente a pressões relativas elevadas (Figura 16(c)), indicando o início da condensação capilar. Neste caso, a partir do primeiro declive, é determinada a área superficial total. Após o preenchimento completo dos mesoporos, obtêm-se um segundo declive, onde é determinada a área superficial externa. Através da ordenada na origem, obtêm-se diretamente o volume mesoporoso. Na situação da figura 16 (c) caso C, só se observa que há mesoporosidade; na situação da Figura 16 (c) caso D, consegue-se obter ainda a área de superfície externa e o volume mesoporoso.<sup>62</sup>

Quando um material apresenta micro e mesoporosidade, é necessário calcular o volume mesoporoso da seguinte forma: na isotérmica de adsorção de  $N_2$ , obtêm-se o volume total adsorvido (para  $p/p_0=0,95$ ), de seguida o volume microporoso é obtido a partir da ordenada da origem do gráfico  $t$ , e por fim calcula-se o volume mesoporoso, pela equação 6.

$$V_{mesoporoso} = V_{total} - V_{microporoso} \quad \text{Equação 6}$$

#### 2.4.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Neste trabalho é realizado a técnica de microscopia electrónica de varrimento, do inglês Scanning Electron Microscopy (SEM). Esta técnica permite analisar a morfologia dos materiais SAPO-11, ou seja, o tamanho e a forma dos cristais que constituem a amostra e também permite avaliar a homogeneidade dos agregados obtidos, a partir da distribuição de tamanho dos agregados. Neste trabalho, as análises de SEM foram realizadas num microscópio Hitachi-S2400, no laboratório de Microscopia Electrónica (Microlab) do Instituto Superior Técnico.

#### 2.4.5 Adsorção de Piridina seguida por Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho utilizou-se a adsorção de piridina, seguida por espectroscopia de infravermelho, com transformada de Fourier, para caracterizar a acidez dos materiais sintetizados. A acidez depende da quantidade de centros ácidos presentes e da sua

força. A quantidade de centros ácidos pode ser estimada pela integração das áreas das bandas correspondentes à interação da piridina com os centros ácidos. A força dos centros ácidos de Brønsted ou Lewis, é medida pela capacidade de retenção da piridina, ou seja, quanto maior for a temperatura de dessorção da piridina pelo centro ácido maior será a sua força ácida, e maior será a sua actividade como centro activo. <sup>64</sup>

As moléculas de piridina interagem de forma distinta com os centros ácidos de Brønsted e de Lewis da amostra, permitindo assim distingui-los (figura 17), devido aos diferentes modos de vibração consoante a base está ligada a cada tipo de centro. A piridina pode estabelecer ligações por coordenação, em centros ácidos de Lewis (banda PyL a  $1455\text{ cm}^{-1}$ ), por ligações hidrogénio, em hidroxilos pouco ácidos (Py---H), ou por protonação com formação de um complexo iónico, em centros com acidez de Brønsted moderada ou forte (banda de piridina a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , PyH<sup>+</sup>).

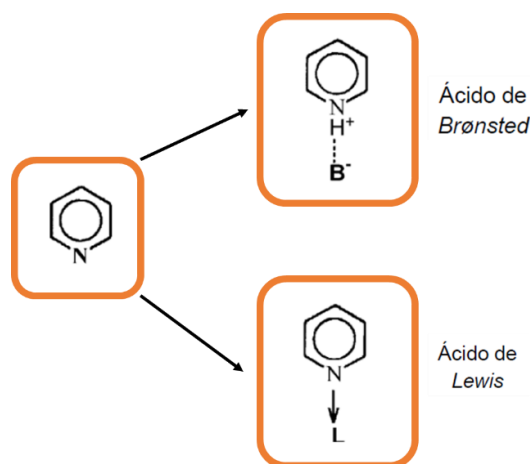


Figura 17 – Adsorção de piridina nos centros ácidos de Brønsted e de Lewis. (adaptado de [65]).

A piridina tem quatro modos de vibração, 8a, 8b, 19a e 19b.<sup>66</sup> Cada modo de vibração da piridina com os centros ácidos apresenta frequências de vibração específicas do ciclo (tabela 4). Os modos de vibração mais utilizados para distinguir os centros ácidos de Brønsted e de Lewis são os 8a e 19b.

Tabela 4 – Números de onda dos modos de vibração da piridina física e quimicamente adsorvida.<sup>7</sup>

Modos de Vibração	Py (cm <sup>-1</sup> ) Ads. física	PyL (cm <sup>-1</sup> )	PyH <sup>+</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Py—H (cm <sup>-1</sup> )
8a	1584	1630-1600	1640	1595
8b	1580	1580	1610	1580
19a	1483	1490	1490	1490
19b	1440	1450	1545	1445

A acidez dos materiais é avaliada através da análise do espectro na região dos grupos hidroxilo e pelo estudo da interacção da piridina com os centros ácidos da amostra. Um espectro de infravermelho baseia-se na interacção entre a amostra e a radiação incidente, parte dessa radiação é absorvida, dando origem a uma banda correspondente a uma transição entre dois níveis vibratórios, associada a um determinado movimento de vibração.<sup>64</sup>

Nos ensaios efectuados, os espectros IV foram registados num espectrómetro *Nexus-Thermo Nicolet 670* (Anexo A.4.), com transformada de Fourier (*FTIR*) e a área integrada das várias bandas foi obtida a partir do programa *Omnicon* da *Thermo Nicolet*. A concentração ( $C$ ) de piridina adsorvida nos centros ácidos de *Brønsted* e de *Lewis* é expressa em  $\mu\text{mol/g}$  e é determinada pela equação 7.

$$C = \frac{A \times S}{\epsilon \times m} \times 1000 \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $A$  é a área integrada da banda ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $S$  a área da pastilha ( $\text{cm}^2$ ),  $\epsilon$  o coeficiente de extinção ( $\text{cm}/\mu\text{mol}$ ) e  $m$  a massa da pastilha ( $\text{mg}$ ). As bandas foram integradas entre  $1475$  e  $1430 \text{ cm}^{-1}$  e  $1565$  e  $1530 \text{ cm}^{-1}$  para os centros ácido de *Lewis* e *Brønsted*, respectivamente. Os coeficientes de extinção utilizados foram determinados por Emeis e são  $1,67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$  para a interacção da piridina com os centros ácidos de *Brønsted* e  $2,22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$  correspondente à interacção da base com os centros ácidos de *Lewis*.<sup>64</sup>

Para cada ensaio, foi preparada uma pastilha de, aproximadamente,  $10$  a  $20 \text{ mg}$  com  $1,6 \text{ cm}$  de diâmetro ( $5\text{-}10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ), sendo esta pré-tratada sob vácuo secundário ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ) a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $3 \text{ h}$ . Depois a amostra é colocada em contacto com piridina ( $1 \text{ mbar}$ ), aos  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante  $10 \text{ min}$ . A seguir, o excesso de piridina é removido e a pastilha é evacuada *in situ* sob vácuo secundário ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ) durante  $30 \text{ minutos}$ ; a seguir é adquirido o espectro correspondente à temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . É escolhida esta temperatura porque permite evitar a presença de piridina fisisorvida, simplificando, assim os espectros obtidos. Depois, procede-se à dessorção da piridina para várias temperaturas ( $250$ ,  $350$  e  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e os respectivos espectros são adquiridos. Antes de cada espectro, o “background” é adquirido e automaticamente subtraído. A integração das bandas é efectuada pela diferença dos espectros após adsorção de piridina (para cada temperatura) pelo espectro de partida (após pré-tratamento).

### 2.4.6 Análise Química Elementar

A análise química elementar das amostras SAPO-11 permite obter a composição química das amostras (P, Al e Si). Por isso, foi utilizado o método de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS) para a quantificação do Si e o método de Espectroscopia de Emissão com Plasma (ICP-AES) para os restantes elementos. A análise química elementar foi realizada no Laboratório de Análise do Instituto Superior Técnico (IST).

## 2.5 Preparação dos catalisadores Pt/SAPO-11

Os catalisadores Pt/SAPO-11 foram preparados através da mistura mecânica entre as amostras de SAPO-11 previamente calcinadas e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (*Sigma-Aldrich*, 1 %Pt), de modo a ser introduzida a função metálica Pt, obtendo-se os catalisadores bifuncionais com centros ácidos (SAPO-11) e com centros metálicos (Pt). No processo de mistura mecânica, primeiro pesou-se uma quantidade de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma quantidade de SAPO-11, de modo a que a percentagem final de Pt na mistura Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SAPO-11 seja de 0,5 % (em massa relativamente ao SAPO-11), de seguida são realizados vários passos sucessivos de moagem e prensagem ( $\pm 1$  tonelada), sendo o passo final a moagem. Por fim, é realizado a pastilhagem, moagem e peneiração das amostras várias vezes, pela ordem indicada, de modo a que as partículas finais apresentem um tamanho entre 200 e 355  $\mu\text{m}$ . Este último passo garantiu que a dispersão do metal e o tamanho de partículas é sempre igual para todos os catalisadores bifuncionais.

## 2.6 Testes catalíticos – Hidroisomerização de *n*-decano

Os catalisadores Pt/SAPO-11 sintetizados de acordo com os procedimentos descritos anteriormente, foram testados na reacção de hidroisomerização de *n*-decano. A reacção de hidroisomerização do *n*-decano foi realizada numa instalação, representada no anexo A.5., com uma série de equipamentos podendo ser dividida em três partes:

i) Secção de alimentação - constituída por três linhas de gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e ar reconstituído); pelo debitómetro mássico (*Hastings Instruments- model 400*), onde é

imposto o caudal de gás pretendido; e por uma bomba doseadora (*Metrohm- Dosimat 725*) que permite programar o caudal de reagente líquido pretendido.

ii) Secção de reacção – é constituída por um forno tubular (*Termolab*), em que a temperatura é controlada por um controlador PID (*Shimaden FP21*). Dentro desse forno é colocado um reactor de leito fixo, sendo constituído por um tubo em *pyrex*, possuindo uma placa porosa onde se coloca o catalisador e um fosso termométrico onde é posto um termopar que permite a leitura da temperatura junto do leito catalítico.

iii) Secção de análise – é constituído por um cromatógrafo gasoso (*Hewlett-Prackard 6890*) e por um software (*HP Chemstation*) que recolhe os resultados e faz a integração dos picos obtidos. O cromatógrafo gasoso é constituído por uma coluna capilar (*CP-Sil5 CB* com 50 m de comprimento e 0,33 mm de diâmetro) onde é feita a separação dos produtos de reacção, os produtos são posteriormente arrastados pelo gás de arraste (azoto) para um detector de ionização de chama (FID).

Antes de se realizar os testes catalíticos, os catalisadores são reduzidos *in situ* sob  $H_2$ , e as condições e o perfil térmico encontram-se no anexo A.6.

Na tabela 5 e 6, apresentam-se as condições operatórias utilizadas nos ensaios catalíticos: a massa de catalisador Pt/SAPO-11, percentagem de platina, temperatura, razão  $H_2/C_{10}$ , pressão e velocidade espacial (WHSV).

**Tabela 5** - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos das amostras sintetizadas, com PEG e com aquecimento convencional e microondas.

Amostra	Massa do Pt/SAPO-11 (mg)	% Pt	Temperatura (°C)	$H_2/C_{10}$	P (atm)	WHSV ( $h^{-1}$ )
S11-AC-100-1440	285	0,5	330	7 e 3	1	3,35 – 13,41
S11-0,35-AC-1440	274					3,55 – 14,21
S11-0,50-AC-1440	200					4,9 – 19,61
S11-MO-50-20	613					2,30 – 6,40
S11-0,15-MO-50-20	519					1,89 – 7,55
S11-0,15-MO-100-40	634					2,23 – 6,18
S11-0,30-MO-100-40	571					1,72 – 6,88
S11-0,50-MO-100-40	590					2,4 – 6,65

Tabela 6 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos das amostras com modificações pós-síntese por moagem.

Amostra	Massa do Pt/SAPO-11 (mg)	% Pt	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> /C <sub>10</sub>	P (atm)	WHSV (h <sup>-1</sup> )
S11-SM	506	0,5	330	7 e 3	1	1,94-7,75
S11-M-10-50	500					1,96-7,84
S11-M-20-50	506					1,94-7,75
S11-M-30-50	520					1,88-7,53
S11-M-60-50	493					1,99-7,96
S11-M-120-50	510					1,92-7,68

Os produtos da reacção de hidroisomerização do *n*-decano são analisados por cromatografia gasosa. O cromatograma tipo dos produtos de transformação do *n*-decano, isómeros e produtos de *cracking*, é apresentado no Anexo A.7. A análise dos produtos foi realizada a tempos de funcionamento constantes, ou seja, a recolha dos produtos no reactor foi feita 20 minutos após a queda da primeira gota do reagente *n*-decano no reactor. O reagente gasoso, o hidrogénio, e o reagente líquido, o *n*-decano, estavam em modo contínuo. A análise dos produtos foi feita pela comparação do cromatograma padrão dos produtos de transformação do *n*-decano e dos tempos de retenção padrão (Anexo A, tabela A.1). Os produtos da transformação do *n*-decano são produtos de isomerização e de *cracking*, e a sua classificação foi feita da seguinte forma:

- (i) isómeros mono-ramificados (M) - os metilnonanos, 3-etiloctano;
- (ii) isómeros bi-ramificados (B) - os dimetiloctanos, 4-etil, 3-metilheptano e o 3,4,5-trimetilheptano;
- (iii) produtos de *cracking* (C) – produtos com menos de 10 átomos de carbono, ou seja, o metano, etano, propano, butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos e nonanos.

Em seguida, apresentam-se os cálculos efectuados a partir das áreas dos picos presentes no cromatograma. Uma vez que todos os produtos e o reagente *n*-decano têm a mesma constituição química (hidrogénio e carbono), assume-se que os valores das áreas que constam no cromatograma são directamente proporcionais ao respectivo número de cada espécie.

A conversão do reagente limitante (*n*-decano) ao longo da reacção, *X* (%), foi calculada pela seguinte fórmula:

$$X(\%) = \left(1 - \frac{a_r}{\sum a_i}\right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

onde, *a<sub>r</sub>* representa a área do pico correspondente ao reagente (*n*-decano) e  $\sum a_i$  a soma das áreas de todos os picos.

A actividade (*A*) do catalisador, expressa em moles por hora e por grama de catalisador, foi calculada pela expressão:

$$A = \left(\frac{D \cdot d}{M \cdot m}\right) \times X(\%) \quad \text{Equação 9}$$

em que, *D* corresponde ao débito de reagente, em mL/h, *d* a densidade do reagente, em g/mL, *M* a massa molar do reagente (g/mol) e *m* a massa de catalisador, em g.

A percentagem molar de um produto *i* foi calculada da seguinte forma:

$$i(\%) = \left(\frac{a_i/c_i}{\sum a_i/c_i}\right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

em que *a<sub>i</sub>* corresponde às áreas do produto *i*, e *c<sub>i</sub>* ao número de átomos de carbono do produto *i*.

A selectividade (*S<sub>i</sub>*), em percentagem, da reacção a cada produto é determinada pela seguinte fórmula:

$$S_i(\%) = \left(\frac{i(\%)}{100 - i_{n\text{-decano}}(\%)}\right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

O rendimento (*η*), em percentagem, de cada produto *i* é dado pela seguinte expressão:

$$\eta_i(\%) = \frac{S_i(\%)}{100} \times X(\%) \quad \text{Equação 12}$$

## Capítulo 3

# Resultados e Discussão



### 3. Resultados e Discussão

Este trabalho enquadra-se no seguimento de outros trabalhos realizados no grupo de investigação CATHPRO (Centro de Química Estrutural, IST): num primeiro estudo, realizado por Willem Corstjens<sup>67</sup>, conclui-se que, na síntese de SAPO-11 com aquecimento convencional, com um gel concentrado (50 H<sub>2</sub>O) e utilizando PEG, os cristais apresentavam uma morfologia muito heterogénea; no estudo seguinte, realizado por Márcia Ribeiro<sup>68</sup>, verificou-se que uma diluição significativa do gel (para 100 e 200 H<sub>2</sub>O, também com PEG) permitia obter uma morfologia homogénea. O objectivo deste estudo consiste em sintetizar materiais SAPO-11 com aquecimento por microondas, e várias quantidades de PEG (método constructivo), utilizando condições de síntese (nomeadamente quantidade de H<sub>2</sub>O) semelhantes aos trabalhos anteriormente referidos. Por outro lado, foi também estudada a possibilidade de utilizar moagem mecânica de modo a modificar, após a síntese, os materiais SAPO-11.

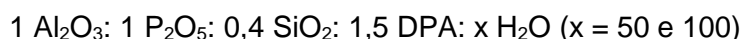
#### 3.1 Materiais SAPO-11 sintetizados pelo método constructivo

Em relação aos materiais SAPO-11 sintetizados pelo método constructivo, foi estudada a influência do método de aquecimento (eléctrico e microondas) e também foi avaliada a influência da introdução de PEG nos materiais, durante a síntese.

##### 3.1.1 Influência do método de aquecimento

###### 3.1.1.1 Análise estrutural e morfológica

Foram sintetizadas várias amostras de SAPO-11, com aquecimento eléctrico (AC) e microondas (MO) com a seguinte composição do gel:



Os rendimentos de síntese foram determinados com base na razão entre a quantidade de amostra recuperada depois do processo de cristalização e a quantidade de amostra teórica que pode ser calculada, utilizando o reagente limitante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A percentagem de cristalinidade é calculada pela área integrada dos picos entre 20 e 25°,

em  $2\theta$ , comparando com a amostra de referência que tem cristalinidade de 100%, apresentada posteriormente na tabela 14, designada por S11-0,3-MO-100-40.

Na tabela 7, apresentam-se as condições experimentais, a quantidade de água, os valores de  $\text{pH}_i$  e  $\text{pH}_f$  (respectivamente antes e após cristalização), natureza da fase cristalina obtida, rendimento de síntese e cristalinidade do material obtido.

**Tabela 7** – Condições experimentais, quantidade de água, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com aquecimento eléctrico e microondas.

Amostra	t (min) – T (°C)	H <sub>2</sub> O	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	XRD	Rend. <sup>a</sup> (%)	% Crist. <sup>b</sup>
S11-AC-50-1440	1440-200	50	5,7	8,0	AEL	75	87
S11-MO-50-20	20-170		5,4	6,8	AEL	56	73
S11-AC-100-1440	1440-200	100	5,6	7,2	AEL	70	73
S11-MO-100-20	20-170		5,8	5,6	amorfa	-	-
S11-MO-100-40	40-170		5,9	5,7	amorfa	-	-

$$a - \text{rendimento de síntese (\%)} = \frac{\text{massa após a cristalização}}{\text{massa teórica}} \times 100$$

$$b - \text{percentagem de cristalinidade (\%)} = \frac{\text{área dos picos da amostra}}{\text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100$$

Os valores de pH inicial ( $\text{pH}_i$ , antes da cristalização), para todas as amostras, estão muito semelhantes e correspondem a valores geralmente descritos na literatura. Depois do processo de cristalização, verifica-se um aumento do pH devido ao consumo dos reagentes, nomeadamente o ácido ortofosfórico, obtendo-se soluções com valores neutros (7-8), excepto para as amostras sintetizadas com MO e 100 H<sub>2</sub>O onde foram obtidos materiais amorfos. De facto, para estas amostras verifica-se que o pH não variou.

Na Figura 18 estão apresentados os difractogramas das amostras sintetizadas com 50 de H<sub>2</sub>O, com aquecimento eléctrico (S11-AC-50-1440) e microondas (S11-MO-50-20) e comparados com o difractograma de um material SAPO-11 sintetizado com DPA (ficha 41-0023 da base de dados PDF-2 (ICDD)).<sup>69</sup>

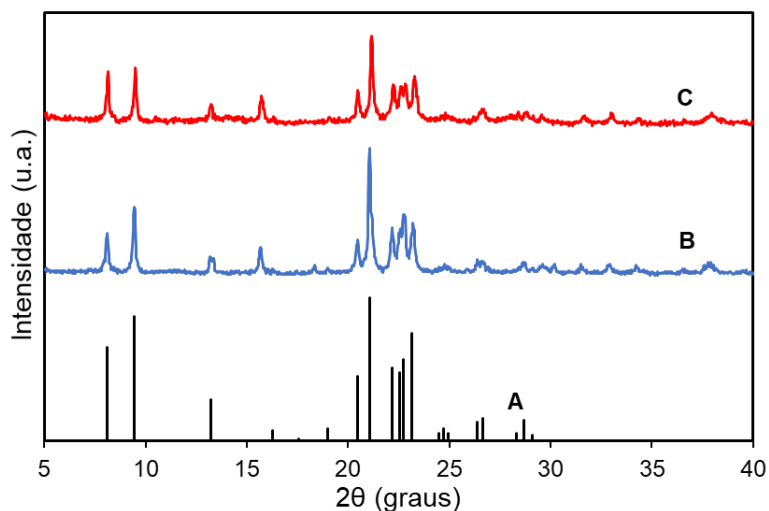


Figura 18 - Difractogramas da amostra (A-ficha 41-0023 da base de dados PDF-2 ICDD)<sup>69</sup> e das amostras sintetizadas com 50 H<sub>2</sub>O (B:S11-AC-50-1440, C:S11-MO-50-20).

Podemos verificar que ambas as amostras apresentam os picos característicos da estrutura AEL, identificados pela comparação com os picos referentes à ficha 41-0023 (PDF-2, ICDD), e têm elevada pureza. Relativamente ao tipo de aquecimento, podemos observar que a amostra sintetizada com aquecimento eléctrico é mais cristalina que a amostra sintetizada com microondas (respectivamente 87 e 73% de cristalinidade).

Na Figura 19 estão apresentados os difractogramas das amostras sintetizadas com 100 H<sub>2</sub>O, com aquecimento eléctrico, S11-AC-100-1440, e com aquecimento microondas, com 20 e 40 minutos de síntese, S11-MO-100-20 e S11-MO-100-40, respectivamente. Nesta figura, está também apresentado o difractograma da PURAL SB (fonte de Al) para comparação.

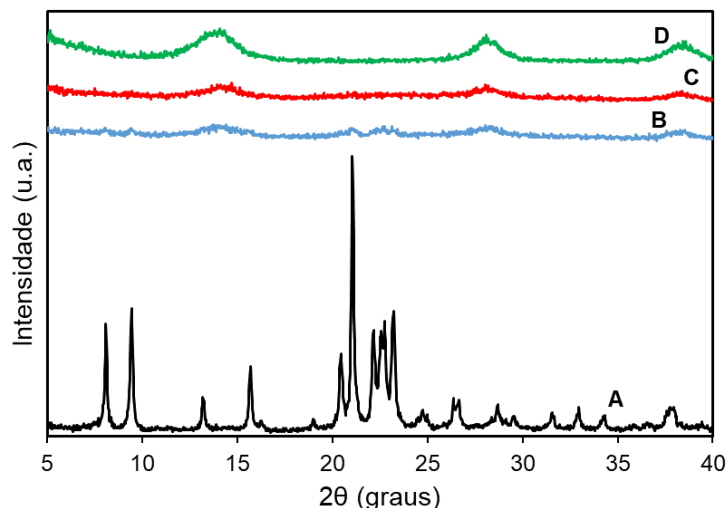
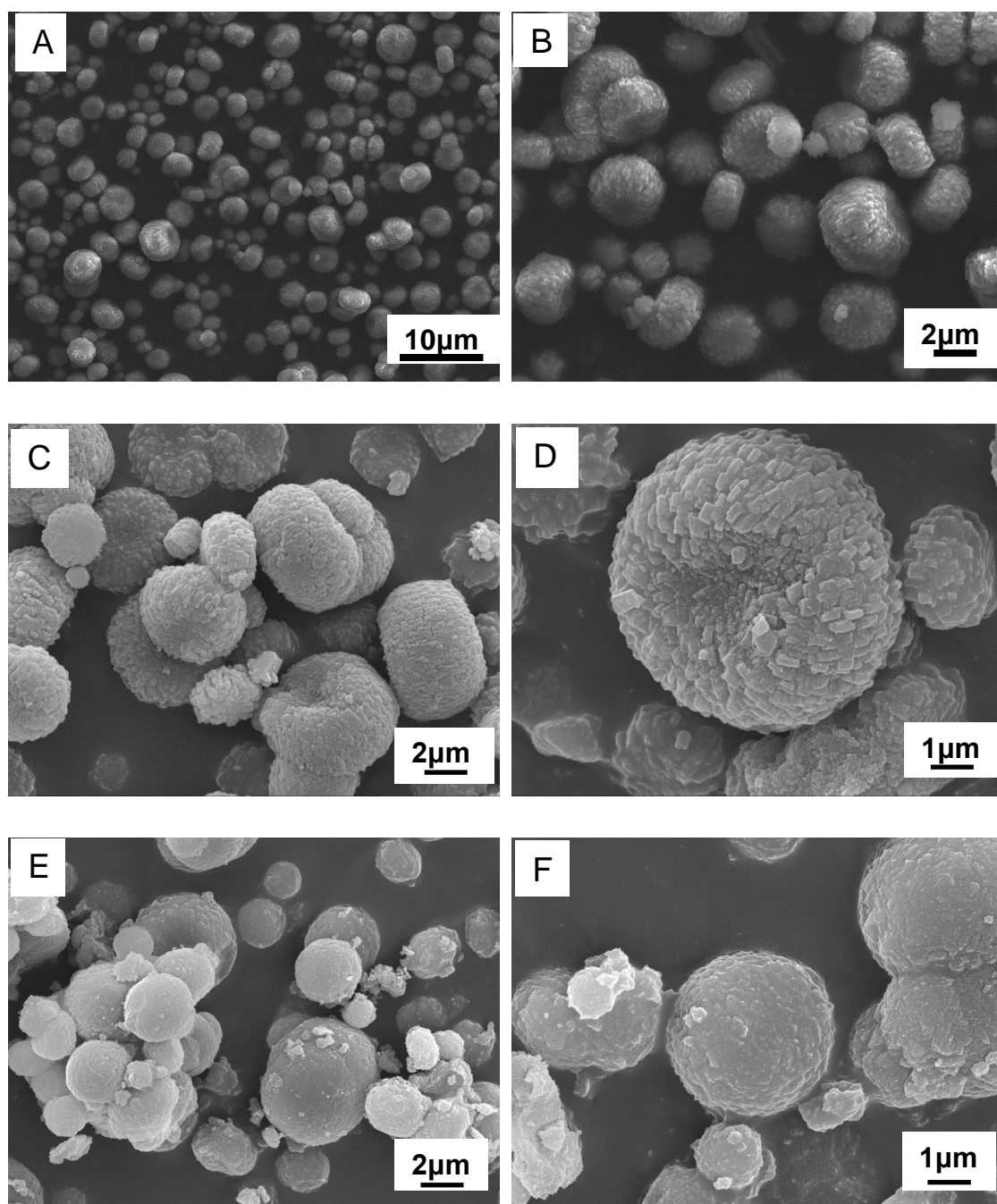


Figura 19 – Difractogramas das amostras sintetizadas com 100 H<sub>2</sub>O (A:S11-AC-100-1440, B:S11-MO-100-20, C:S11-MO-100-40) e amostra PURAL SB(D), com diferentes condições de síntese.

Relativamente à amostra AC verifica-se que esta tem picos característicos da estrutura AEL e apresenta uma boa cristalinidade (84%). Relativamente às amostras MO, observa-se que ambas são amorfas, pois os únicos picos presentes têm uma intensidade muito baixa e são bastante largos. Podemos também verificar que estes difractogramas são muito parecidos com o difractograma da amostra PURAL SB (pseudoboemite), o que significa que nestas amostras, o reagente de partida não reagiu para formar o SAPO-11 esperado.

Em relação às amostras sintetizadas em condições de maior concentração de gel, podemos concluir que a amostra preparada com aquecimento convencional apresenta maior percentagem de cristalinidade, em comparação com a amostra MO. Relativamente às amostras obtidas para condições de maior diluição, podemos concluir que só a amostra sintetizada com aquecimento convencional é cristalina. De facto, para géis de síntese mais diluídos, não é possível obter materiais SAPO-11 cristalinos utilizando aquecimento microondas, porque estas amostras não têm espécies (polares) que absorvem a radiação microondas em quantidades suficientes para que ocorra a cristalização. Como as amostras MO preparadas com um gel diluído (100 de H<sub>2</sub>O) são amorfas, estas não foram estudadas mais em detalhe.

Na figura 20 estão representadas as imagens SEM das amostras SAPO-11 com aquecimento convencional e por microondas, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, que servem como referência para as amostras preparadas com adição de *template* secundário, nomeadamente o PEG-1500.



**Figura 20** – Imagens SEM das amostras SAPO-11 convencionais e microondas (A e B: S11-AC-50-1440; C e D: S11-AC-100-1440; E e F: S11-MO-50-20).

Analisando as imagens SEM das amostras sintetizadas com aquecimento convencional (imagens A, B, C e D), estas apresentam agregados com uma distribuição de tamanho relativamente homogênea, compostos por cristais com forma de paralelepípedo. No caso da amostra sintetizada em condições diluídas, os cristais parecem um pouco maiores. No caso da amostra sintetizada por microondas (imagens E e F), a distribuição de tamanho é menos homogênea, uma vez que se observam agregados com tamanhos diferentes, sendo que os agregados são constituídos por

cristais com tamanho menor em relação às amostras obtidas por aquecimento convencional. No entanto, em ambos os casos, os agregados têm uma forma esférica. Assim, conclui-se que a síntese com aquecimento por microondas favorece cristais mais pequenos, tal como concluíram Bertólo *et al.*<sup>55</sup>

### 3.1.1.2 Análise térmica

Um dos métodos para analisar as amostras SAPO-11 é a análise térmica que permite obter um perfil de perda de massa e um perfil de fluxo de calor. Esta análise permite, entre outros, avaliar a quantidade de matéria orgânica no material final.

A Figura 21 apresenta os perfis de perda de massa e de fluxo de calor da amostra S11-AC-50-1440, representativa das amostras SAPO-11. Neste gráfico, verifica-se a existência de três perdas de massa correspondendo à:

- (1) dessorção de água (100°C), associada a um pico endotérmico;
- (2) dessorção do agente estruturante DPA (140-300°C), esta perda corresponde à perda de DPA não protonada, em interacção fraca com a rede inorgânica;
- (3) decomposição/oxidação do agente estruturante, DPA (300-730°C) correspondendo à DPA protonada, em interacção forte com a rede inorgânica.

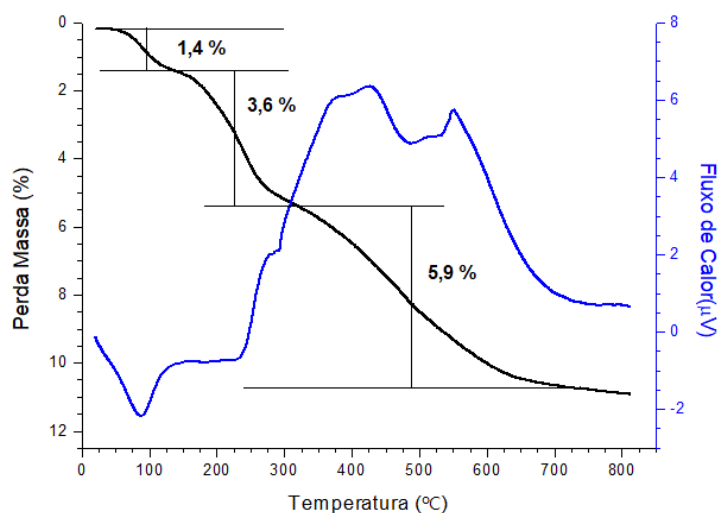


Figura 21 - Termograma da amostra S11-AC-50-1440.

A partir dos termogramas, calculou-se, para cada amostra, a perda de massa total, a perda de massa de água e orgânica, e a razão da quantidade orgânica e inorgânica, como estão representadas na tabela 8.

**Tabela 8-** Percentagem perda de massa total, a perda de massa orgânica e da água e razão org/inorg para as várias amostras SAPO-11 sintetizadas.

Amostra	Perda de massa total (%)	Perda de Massa H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (%)	Perda de Massa orgânica <sup>b</sup> (%)	Org/Inorg (m/m %)
<b>S11-AC-50-1440</b>	10,7	1,4	9,3	10,4
<b>S11-AC-100-1440</b>	10,9	1,9	9,0	10,1
<b>S11-MO-50-20</b>	16,0	6,3	9,7	11,6

a: 100 °C; b: 140-730°C

A partir das diferentes perdas de massa calculadas, podemos calcular a razão orgânico/inorgânico, isto é, a quantidade de massa de matéria orgânica relativamente à quantidade de massa de matéria inorgânica. Este cálculo permite avaliar, de certo modo, a cristalinidade das amostras SAPO-11 preparadas, uma vez que uma amostra com boa cristalinidade é sinónimo de um preenchimento completo dos poros da estrutura AEL por parte do agente estruturante dipropilamina.

Para todas as amostras, determinou-se a perda de massa orgânica e obtiveram-se valores à volta dos 9 %, o que é muito parecido com valores encontrados na literatura (~ 8 %). Relativamente à razão orgânico/inorgânico, obtiveram-se valores entre 10 e 11 %, também muito próximos de valores encontrados na literatura, o que permite concluir que as amostras SAPO-11 preparadas apresentam uma boa cristalinidade, como se verificou com a difracção de raio X.

### 3.1.1.3 Análise Textural

Nesta secção, foram determinados os parâmetros texturais, volumes microporoso e mesoporoso, e a área superficial externa das amostras, a partir das isotérmicas obtidas por adsorção de azoto.

Na figura 22, estão apresentadas as isotérmicas obtidas para os materiais sintetizados convencionalmente, S11-AC-50-1440 e S11-AC-100-1440, e por microondas, S11-MO-50-20.

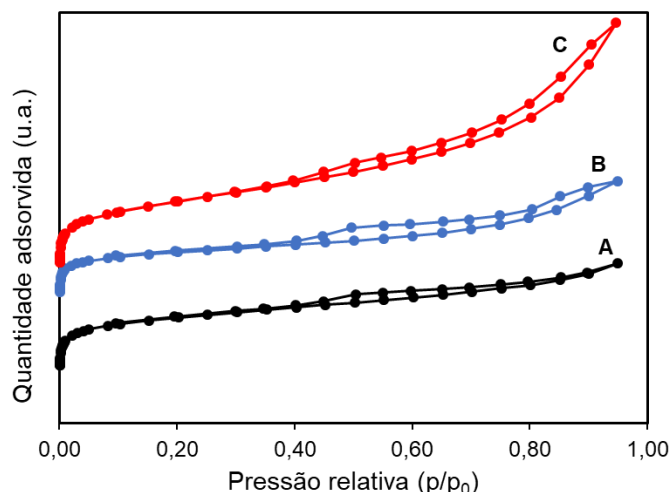


Figura 22 - Isotérmicas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas (A: S11-AC-50-1440, B: S11-AC-100-1440, C: S11-MO-50-20).

As isotérmicas obtidas são híbridas (tipo I e II), isto é, revelam um preenchimento dos microporos para baixas pressões relativas e, para pressões mais elevadas, há um aumento do volume de gás adsorvido, com presença de uma histerese de tipo H4, o que revela a existência de materiais micro e mesoporosos. Concluindo, estes resultados indicam que foram obtidos materiais com um sistema poroso hierárquico.

Tabela 9– Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11.

Amostra	S <sub>externa</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>microporoso</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporoso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
S11-AC-50-1440	68	0,15	0,07	0,08
S11-AC-100-1440	52	0,15	0,06	0,09
S11-MO-50-20	134	0,27	0,04	0,23

a – método *t*-plot; b – volume total para  $p/p_0 = 0,97$ ; c – volume mesoporoso =  $V_t - V_{microporoso}$

Na tabela 9, estão apresentados os parâmetros texturais determinados para as amostras SAPO-11 com aquecimento elétrico e por microondas. As amostras AC apresentam valores de volume microporoso entre 0,06 e 0,07 cm<sup>3</sup>/g, o que denota a boa cristalinidade destas amostras, uma vez que estes valores são geralmente observados na literatura para este tipo de materiais.<sup>70</sup>

A amostra S11-MO-50-20, ao contrário, possui um volume microporoso muito baixo, apesar de apresentar uma boa cristalinidade. Isto pode ser explicado pelo

bloqueio dos microporos, provocado por impurezas ou ser devido ao intercrescimento entre cristais AEL.<sup>71</sup> Para as amostras com aquecimento convencional, verifica-se que estas apresentam áreas externas e volumes mesoporosos semelhantes. Já a amostra MO apresenta valores muito superiores, de acordo com o facto do aquecimento microondas favorecer formação de cristais mais pequenos.

### 3.1.1.4 Composição química e propriedades ácidas

Na tabela 10, estão apresentadas as composições químicas e as concentrações de centros ácidos de Brønsted e Lewis das várias amostras sintetizadas com aquecimento eléctrico e por microondas.

**Tabela 10.** – Composição química e concentração de centros ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas.

Amostras	Composições químicas (fracção molar)			Concentração (μmol/g) Brønsted 1540 cm <sup>-1</sup>		Concentração (μmol/g) Lewis 1455 cm <sup>-1</sup>	
	Al	P	Si	150 °C	350 °C	150 °C	350 °C
	<b>S11-AC-50-1440</b>	0,50	0,44	0,06	46	6	49
<b>S11-AC-100-1440</b>	0,49	0,45	0,06	67	8	41	21
<b>S11-MO-50-20</b>	0,56	0,35	0,09	11	0	46	10

A composição química geral de um material AIPO é Al<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>. Se introduzir Si num AIPO em substituição do P, a composição química do material SAPO-11 é Al<sub>0,5</sub>P<sub>0,5-x</sub>Si<sub>x</sub>. Se a composição química de Al for inferior a 0,5, isso indica a formação de ilhas de Si no material SAPO-11 e se for superior a 0,5, isso indica a presença de uma fase Al separada do material SAPO-11. Relativamente às amostras com aquecimento convencional, tal como se esperava, a composição química de Al é 0,5. Em relação às amostras MO, podemos verificar que a composição química do elemento Al é superior a 0,5, o que indica a presença de uma fase Al separada do material SAPO-11. O excesso de alumina pode provocar o entupimento de poros, levando assim a uma diminuição do volume microporoso.

Em relação à acidez das amostras, podemos verificar que as amostras sintetizadas com aquecimento convencional possuem mais centros ácidos de Brønsted do que a amostra sintetizada com aquecimento por microondas. As amostras sintetizadas com aquecimento convencional e por microondas têm uma maior

concentração de centros ácidos de Lewis comparativamente com os centros ácidos de Brønsted, excepto no caso da amostra S11-AC-100-1440. A força dos centros ácidos das amostras é fraca, uma vez que estes não têm força suficiente para reter a piridina à temperatura mais alta. Relativamente às amostras convencionais, verificamos que a amostra sintetizada com um gel mais diluído (S11-AC-100-1440) apresenta maior acidez de Brønsted quando comparada com a amostra S11-AC-50-1440.

Conclui-se que a amostra sintetizada com auxílio de aquecimento por microondas, quando comparada com as amostras sintetizadas por meio convencional, apresenta maior área externa e maior volume mesoporoso, mas também menor acidez de Brønsted, e uma quantidade de Si superior, o que indica a presença de ilhas Si.

### **3.1.2 Influência da introdução de PEG**

Nesta parte, estão apresentadas as amostras que foram sintetizadas com auxílio de PEG e as principais conclusões sobre o papel específico deste agente estruturante adicional.

#### **3.1.2.1 Adição de PEG com aquecimento convencional**

##### **3.1.2.1.1 Análise estrutural e morfológica**

Foram sintetizadas várias amostras SAPO-11 com adição de diferentes quantidades de PEG-1500, com aquecimento convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e estas foram comparadas com a amostra de referência, isto é, a amostra sintetizada sem PEG.

Na tabela 11, apresentam-se as condições experimentais, os valores de pH<sub>i</sub> antes e pH<sub>f</sub> após aquecimento hidrotérmico, natureza da fase cristalina obtida, rendimento de síntese e cristalinidade dos materiais obtidos.

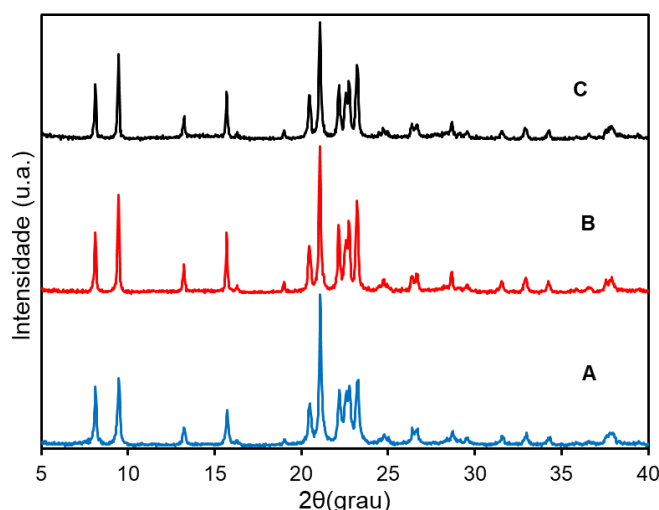
**Tabela 11** – Condições experimentais, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com PEG e com aquecimento convencional.

Amostra	t (min) – T(°C)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	XRD	Rend. <sup>a</sup> (%)	% Crist. <sup>b</sup>
<b>S11-AC-100-1440</b>	1440-200	5,6	7,2	AEL	70	73
<b>S11-0,35-AC-100-1440</b>	1440-200	5,2	7,8	AEL	68	71
<b>S11-0,50-AC-100-1440</b>	1440-200	5,6	7,7	AEL	82	60

a – rendimento de síntese (%) =  $\frac{\text{massa após a cristalização}}{\text{massa teórica}} \times 100$

b – percentagem de cristalinidade (%) =  $\frac{\text{área dos picos da amostra}}{\text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100$

Na Figura 23, estão apresentados os difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 H<sub>2</sub>O e diferentes quantidades de PEG.



**Figura 23** - Difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e diferentes quantidades de PEG (A:S11-AC-100-1440, B:S11-0,35-AC-100-1440, C:S11-0,50-AC-100-1440).

Analisando a tabela 11 e a figura 23, verifica-se que a introdução de PEG no gel de síntese não perturba muito o resultado final, uma vez que se obtêm também amostras SAPO-11 com estrutura AEL e bons rendimentos. No entanto, quando a quantidade de PEG é maior, podemos verificar uma diminuição significativa da cristalinidade.

Na figura 24, estão representadas as imagens SEM das amostras SAPO-11 com aquecimento convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e várias quantidades de PEG-1500, sendo estas comparadas com as amostras de referência (sem PEG).

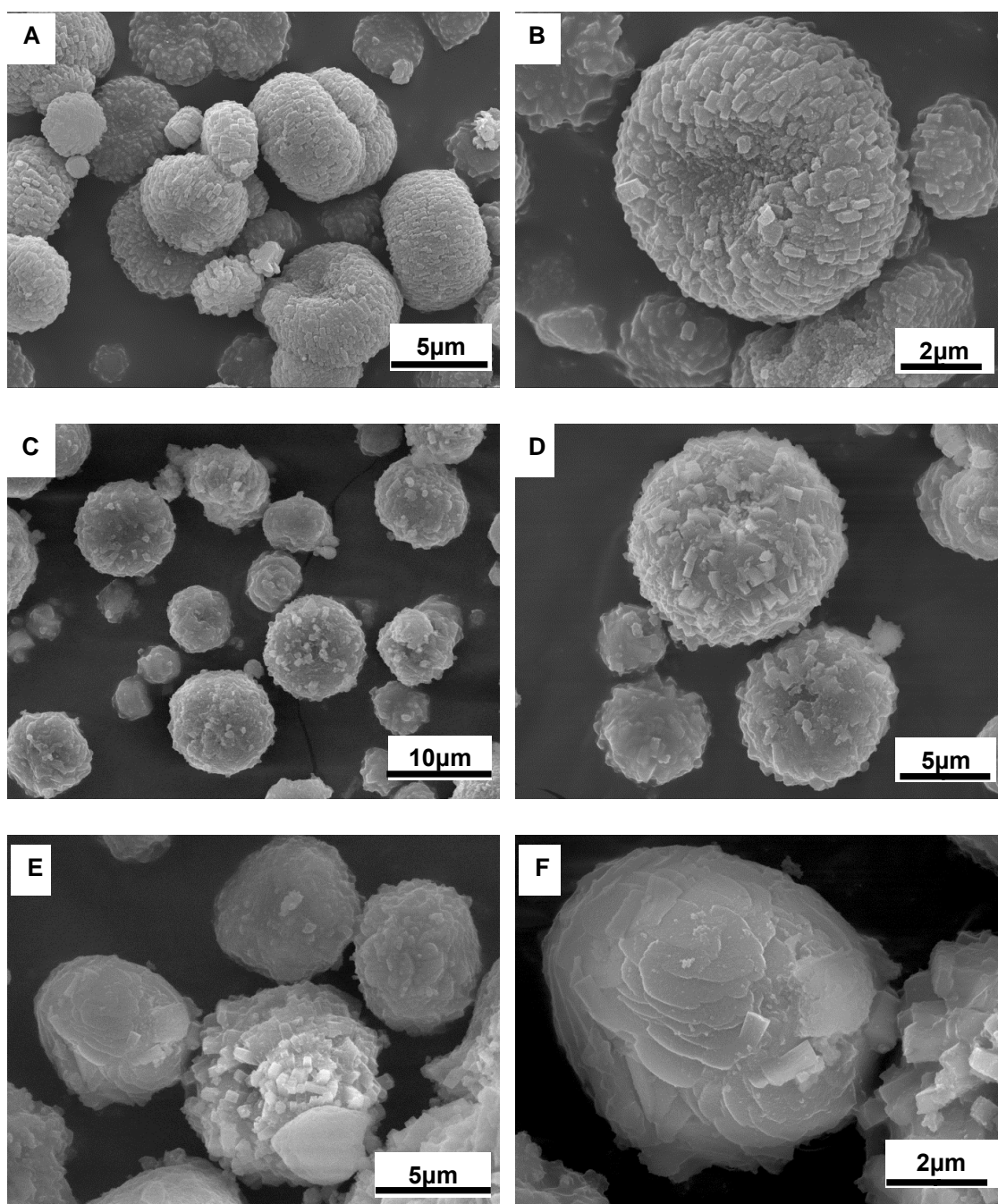
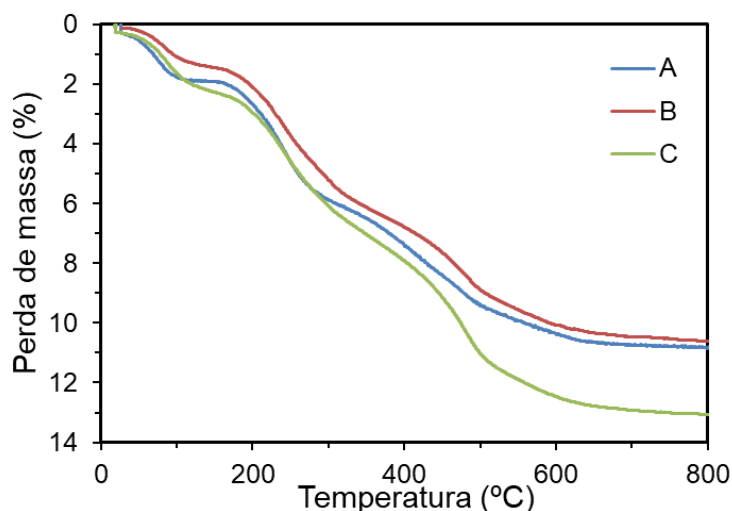


Figura 24 – Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-AC-100-1440; C e D: S11-0,35-AC-100-1440; E e F: S11-0,5-AC-100-1440).

Relativamente à amostra sintetizada convencionalmente (imagens A e B), como referido anteriormente (ver secção 3.1.1.1), podemos verificar que esta apresenta agregados formados por cristais com forma de paralelepípedo. À medida que se introduz e aumenta a quantidade de PEG no gel inicial, verifica-se um aumento do tamanho dos cristais e também uma mudança na morfologia dos cristais: estes apresentam-se agora sob a forma de placas sobrepostas.

### 3.1.2.1.2 Análise térmica

Na figura 25, estão apresentados os termogramas das amostras SAPO-11, com aquecimento convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e com várias quantidades de PEG. Nestes termogramas, estão visíveis as 3 zonas distintas de perda de massa de água (100°C), de DPA não protonada (140-300°C) e de DPA protonada (300-700°C), explicadas no subcapítulo 3.1.1.2.



**Figura 25** - Termogramas das amostras SAPO-11, com síntese convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e várias composições de PEG (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,5-MO-100-1440).

Na tabela 12, estão representadas, para cada amostra, a perda de massa total, a perda de massa de água e orgânica, e a razão orgânico/inorgânico.

**Tabela 12** - Percentagem da perda de massa total, da perda de massa orgânica DPA e de água e a razão orgânica e inorgânica das amostras com aquecimento convencional.

Amostra	Perda de massa total (%)	Perda de Massa H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (%)	Perda de Massa orgânica <sup>b</sup> (%)	Org/Inorg (m/m %)
<b>S11-AC-100-1440</b>	10,9	1,9	9,0	10,1
<b>S11-0,35-AC-100-1440</b>	10,6	1,4	9,2	10,3
<b>S11-0,50-AC-100-1440</b>	13,1	2,3	10,8	12,4

a: 100 °C e b: 140 – 730 °C

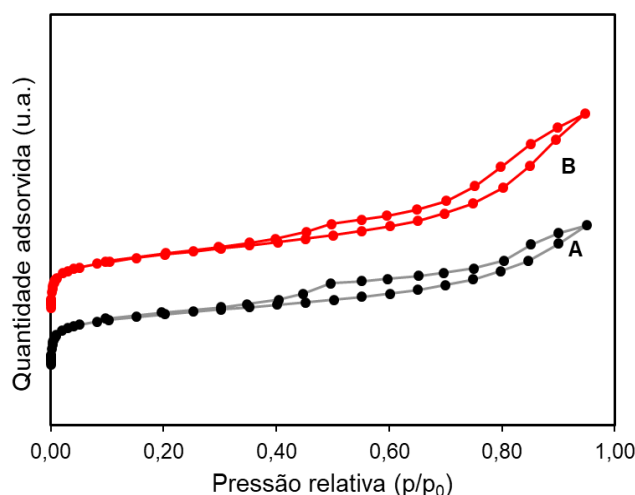
Pela tabela 12, pode-se comprovar que não existe PEG nas amostras S11-AC-100-1440 e S11-0,35-AC-100-1440, uma vez que quando se introduz PEG, a perda de massa orgânica total mantém-se constante e similar ao valor obtido para a amostra preparada sem PEG. Por outro lado, a amostra sintetizada com 0,50 PEG tem uma

perda orgânica maior, relativamente às restantes amostras, o que poderá indicar alguma incorporação de PEG na amostra final.

A razão org/inorg para as amostras sintetizadas sem PEG e com 0,35 PEG têm valores de 10%, o que é aproximadamente igual comparando com os valores anteriormente obtidos. A amostra com 0,50 PEG tem um valor para a razão org/inorg de 12% superior ao valor de referência, o que poderá indicar a presença de PEG na amostra.

### 3.1.2.1.3 Análise textural

A figura 26 apresenta as isotérmicas para as amostras sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 de H<sub>2</sub>O e com PEG.



**Figura 26** - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas convencionalmente, com 100 de H<sub>2</sub>O (A: S11-AC-100-1440, B: S11-0,35 -AC-100-1440).

Comparando as isotérmicas das amostras convencionais, com e sem PEG, podemos verificar que ambas são do mesmo tipo, concluindo que se obteve um material com um sistema poroso hierárquico (micro e mesoporoso). Analisando em detalhe estas amostras, podemos observar que para a amostra sintetizada com 0,30 de PEG, a histerese obtida é mais pronunciada, sendo obtidos um volume mesoporoso e uma área de superfície externa maiores.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros texturais obtidos para as amostras SAPO-11 sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 H<sub>2</sub>O e com 0,30 PEG.

**Tabela 13** – Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11 com PEG-1500.

Amostras	$S_{\text{Externa}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{Total}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{Microporoso}}^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{Mesoporoso}}$ (cm <sup>3</sup> /g)
<b>S11-AC-100-1440</b>	52	0,15	0,06	0,09
<b>S11-0,35-AC-100-1440</b>	70	0,19	0,05	0,14

a – método t-plot; b – volume total para  $p/p_0 = 0,97$ ; c – volume mesoporoso =  $V_t - V_{\text{microporoso}}$

Analisando a tabela podemos concluir que os materiais obtidos apresentam um volume microporoso relativamente baixo (0,05 e 0,06 cm<sup>3</sup>/g), sendo que o valor característico destes materiais é 0,07<sup>70</sup>, para os materiais cristalinos, o que poderá indicar o entupimento dos microporos. Relativamente ao papel do PEG, podemos dizer que, no caso da amostra sintetizada com 0,30, apesar de não haver PEG no material final, este altera as propriedades texturais da amostra final de modo que apresenta área externa e volume mesoporoso mais altos. Podemos concluir que o PEG, neste caso, tem a função de agente estruturante mesoporoso.

#### 3.1.2.1.4 Composição química e propriedades ácidas

Na tabela 14, estão apresentadas as composições químicas e, também, as concentrações de centros ácidos de Brønsted e Lewis, para as várias amostras sintetizadas com aquecimento convencional, com 100 H<sub>2</sub>O e com várias quantidades de PEG.

**Tabela 14** – Composições químicas e concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas, com PEG.

Amostras	Composições químicas (fracções molares)			Concentração (μmol/g) Brønsted 1540 cm <sup>-1</sup>		Concentração (μmol/g) Lewis 1455 cm <sup>-1</sup>	
	Al	P	Si	150 °C	350 °C	150 °C	350 °C
S11-AC-100-1440	0,49	0,45	0,06	67	8	41	21
S11-0,35-AC-100-1440	0,50	0,41	0,09	52	5	40	15
S11-0,50-AC-100-1440	0,55	0,33	0,12	24	4	45	17

Relativamente ao elemento Si, podemos concluir que a quantidade de Si parece aumentar com a quantidade de PEG. Para a amostra S11-0,50-AC-100, podemos verificar que a composição química do elemento Al é superior a 0,5, o que indica a

presença de uma fase Al separada do material SAPO-11, que poderá ter provocado o entupimento de poros.

Em relação à acidez, podemos verificar que a concentração dos centros ácidos de Brønsted diminui à medida que se aumenta a quantidade de PEG nas amostras. A diminuição da acidez poderá indicar que, apesar de se verificar uma maior quantidade de Si para as amostras sintetizadas com PEG, será favorecida a formação de ilhas Si em vez de Si isolados. Por outro lado, como se concluiu anteriormente, a força dos centros ácidos destas amostras é fraca.

### 3.1.2.2 Adição de PEG com aquecimento microondas

#### 3.1.2.2.1 Análise estrutural e morfológica

A síntese de SAPO-11 foi efectuada com aquecimento por microondas, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, com 20 e 40 minutos e com várias quantidades de PEG.

Neste caso, além de combinar o aquecimento microondas com a adição de PEG, foi ainda avaliado o efeito da concentração do gel inicial, pois estudos anteriores com PEG mostraram que, em condições concentradas e com aquecimento convencional, a morfologia dos materiais SAPO-11 finais era muito heterogénea,<sup>67</sup> sendo que, em condições mais diluídas, era obtida uma morfologia mais homogénea.<sup>68</sup>

Na tabela 15, apresentam-se as condições experimentais, a quantidade de água e de PEG, os valores de pH<sub>i</sub> antes e pH<sub>f</sub> após cristalização, natureza da fase cristalina obtida, rendimento de síntese e cristalinidade dos materiais obtidos.

**Tabela 15** – Condições experimentais, quantidade de água e de PEG, valores pH inicial e final, fase cristalina, rendimento e percentagem de cristalinidade para os materiais SAPO-11 sintetizados com aquecimento microondas e PEG.

Amostra	t (min) – T (°C)	H <sub>2</sub> O	PEG	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	XRD	Rend. <sup>a</sup> (%)	% Crist. <sup>b</sup>
S11-MO-100-20	20-170	100	-	5,8	5,6	Amorfa	-	-
S11-0,0375-MO-100-20	20-170		0,0375	5,8	5,6	Amorfa	-	-
S11-0,075-MO-100-20	20-170		0,075	5,8	6,1	Amorfa+AEL	-	-
S11-MO-100-40	40-170		-	5,9	5,7	Amorfa	-	-
S11-0,0375-MO-100-40	40-170		0,0375	6,0	6,2	Amorfa+AEL	-	-
S11-0,075-MO-100-40	40-170		0,075	5,9	6,6	AEL	63	64
S11-0,15-MO-100-40	40-170		0,15	5,6	7,0	AEL	51	87
S11-0,30-MO-100-40	40-170		0,30	5,2	9,2	AEL	67	100
S11-0,5-MO-100-40	40-170		0,50	4,9	10,1	AEL	80	98
S11-MO-50-20	20-170		50	-	5,4	6,8	AEL	56
S11-0,0375-MO-50-20	20-170	0,0375		5,8	6,9	AEL	49	74
S11-0,075-MO-50-20	20-170	0,075		5,4	6,7	AEL	42	71
S11-0,15-MO-50-20	20-170	0,15		5,6	7,8	AEL	48	90

$$a - \text{rendimento de síntese (\%)} = \frac{\text{massa após a cristalização}}{\text{massa teórica}} \times 100$$

$$b - \text{percentagem de cristalinidade (\%)} = \frac{\text{área dos picos da amostra}}{\text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100$$

Como verificado anteriormente e também representado na tabela 15, a amostra sintetizada com aquecimento por microondas, com 100 H<sub>2</sub>O e 20 minutos não é cristalina e tem uma estrutura amorfa. Analisando a tabela 15, verificou-se que com a introdução de PEG, as amostras continuam a ser não cristalinas. No entanto, com o aumento do tempo de cristalização e com a introdução e aumento de PEG, observa-se o aparecimento de picos de difração relativos à fase AEL. Ao diminuir a quantidade de água, obtém-se também a fase AEL desejada. Aqui também, a presença de PEG parece ser benéfica, uma vez que a cristalinidade das amostras sintetizadas com 50 H<sub>2</sub>O aumenta com o aumento da quantidade de PEG.

Assim, a adição de PEG durante a síntese de SAPO-11 com aquecimento por microondas ajuda na cristalização deste material, porque o PEG absorve facilmente a radiação microondas, facilitando a cristalização. Relativamente ao gel de síntese, quanto maior for a sua concentração, maior é a cristalinidade das amostras, uma vez

que estas amostras têm espécies (polares) que absorvem a radiação microondas em quantidades suficientes para que ocorra a cristalização.

Na Figura 27, estão representados os difractogramas para as amostras com aquecimento por microondas, com 100 de H<sub>2</sub>O e 20 minutos, com diferentes quantidades de PEG.

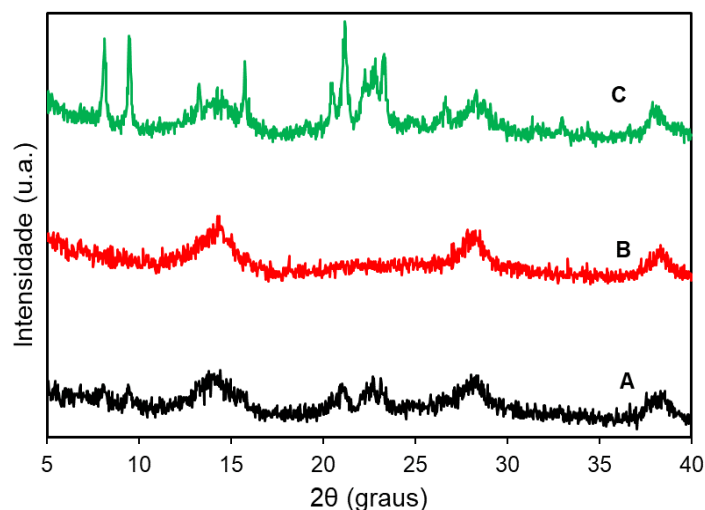
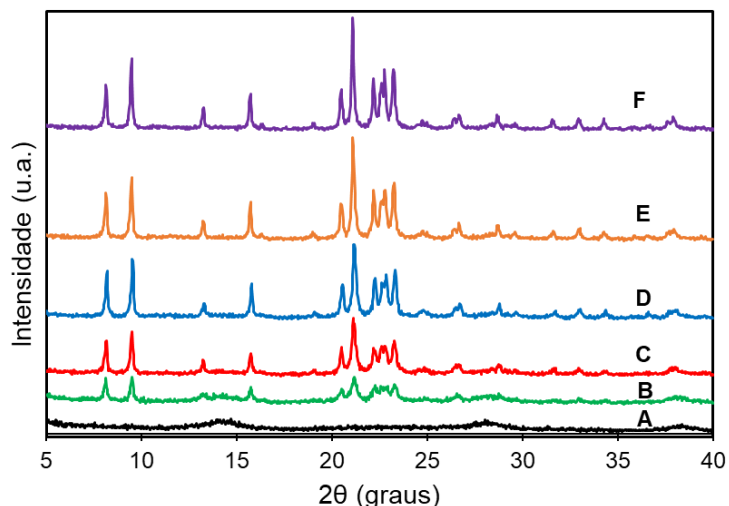


Figura 27 - Diffractogramas das amostras com síntese de microondas, com variação da quantidade de PEG (Legenda: A: S11-MO-100-20, B:S11-0,0375-MO-100-20, C:S11-0,075-MO-100-20).

Podemos verificar, como já referido anteriormente, que as amostras com aquecimento por microondas, contendo 100 de H<sub>2</sub>O, 20 minutos de cristalização, e diferentes quantidades de PEG são amorfas. No entanto, na amostra com 0,075 de PEG, já se verificam claramente picos de difração característicos da estrutura AEL.

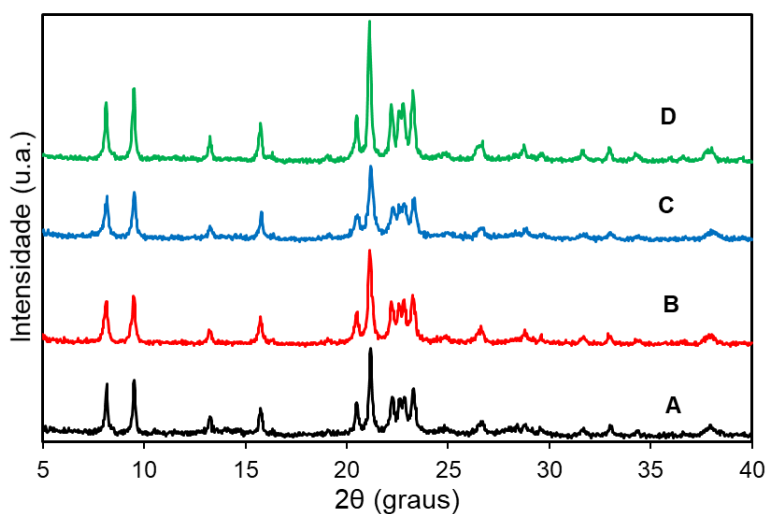
A figura 28 apresenta os diffractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com 100 de H<sub>2</sub>O e 40 minutos, com várias quantidades de PEG.



**Figura 28** - Difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com 40 minutos e 100 de H<sub>2</sub>O, com várias quantidades de PEG (A:S11-MO-100-40; B:S11-0,0375-MO-100-40; C:S11-0,075-MO-100-40; D:S11-0,15-MO-100-40; E:S11-20-MO-100-40; F:S11-0,5-MO-100-40).

Podemos observar que todas as amostras são cristalinas, com uma estrutura AEL, excepto a amostra S11-MO-100-40 que é amorfa e a amostra S11-0,0375-MO-100-40 (com 0,0375 de PEG) que é amorfa, embora apresente picos da fase AEL. Verifica-se que quanto maior for a quantidade de PEG, maior é a percentagem de cristalinidade das amostras.

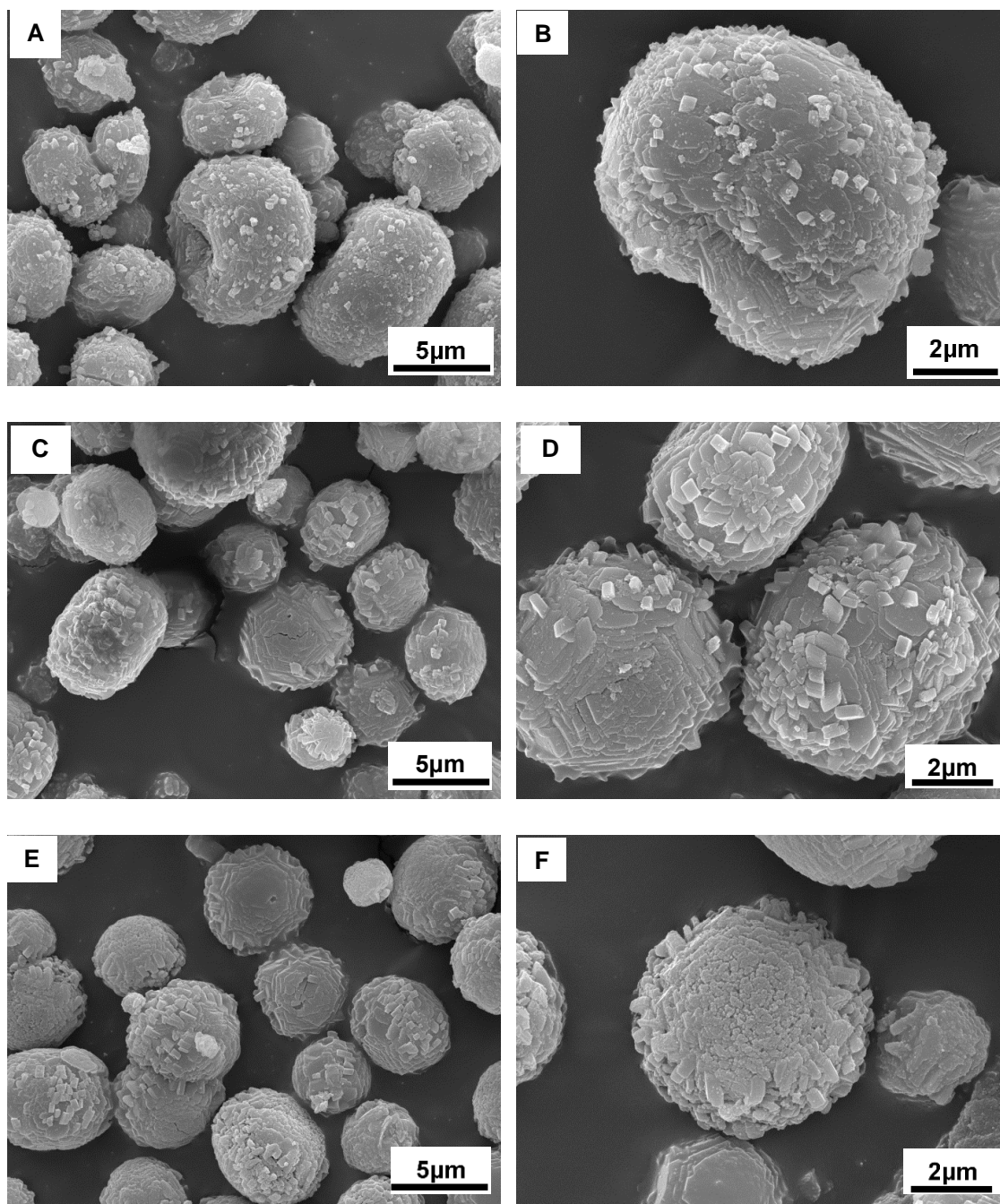
Na figura 29, estão representados os difractogramas das amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com gel mais concentrado (50 H<sub>2</sub>O) e 20 minutos de tempo de cristalização, com várias quantidades de PEG.



**Figura 29** - Difractogramas das amostras com síntese por microondas, com variação da quantidade de PEG (Legenda: A: S11-MO-50-20; B:S11-0,0375-MO-50-20; C:S11-0,075-MO-50-20; D:S11-0,15-MO-50-20).

Tal como no caso anterior, aqui também se verifica que as amostras são cristalinas e apresentam uma estrutura AEL. Observa-se, também, que quanto maior for a quantidade de PEG, maior é a cristalinidade das amostras preparadas.

A figura 30 apresenta as imagens SEM referentes às amostras com 100 H<sub>2</sub>O e 40 minutos, S11-0,15-MO-100-40 (A e B); S11-0,30-MO-100-40 (C e D) e S11-0,50-MO-100-40 (E e F).



**Figura 30**– Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-0,15-MO-100-40; C e D: S11-0,30-MO-100-40; E e F: S11-0,50-MO-100-40).

Observando as amostras com diferentes quantidades de PEG, com 100 H<sub>2</sub>O, ou seja, as imagens (A e B), (C e D) e (E e F), podemos concluir que estas amostras têm uma morfologia homogênea, têm uma distribuição de tamanho de agregados mais estreita, sendo estes compostos por cristais que se assemelham a placas sobrepostas. À medida que se aumenta a quantidade de PEG, essa alteração da morfologia torna-se mais evidente, como foi verificado no caso da síntese com aquecimento convencional e PEG (secção 3.1.2.1.1).

A figura 31 apresenta as imagens SEM referentes às amostras com 50 H<sub>2</sub>O e 20 minutos, e a designação das amostras é S11- MO-50-20 (A e B) e S11-0,15-MO-50-40 (C e D).

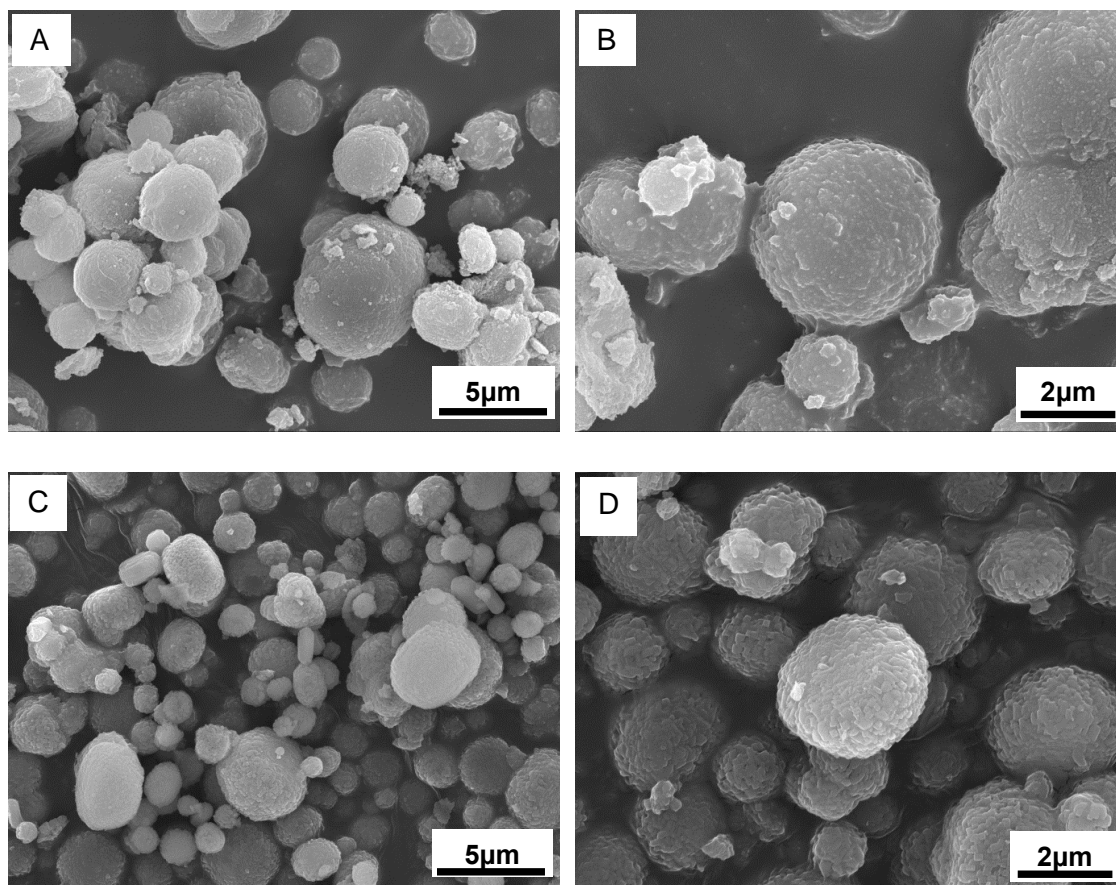


Figura 31 – Imagens SEM das amostras SAPO-11 com PEG (A e B: S11-MO-50-20; C e D: S11-0,15-MO-50-20).

Ambas as amostras apresentam uma morfologia menos homogênea com distribuição de tamanho dos agregados muito larga. Os agregados são compostos por cristais pequenos, com forma de paralelepípedo. Neste caso, o PEG não parece interferir muito com o tamanho ou morfologia dos cristais.

### 3.1.2.2.2 Análise térmica

Na figura 32, estão representados os termogramas das amostras, com aquecimento por microondas, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, com 20 e 40 minutos, e com várias quantidades de PEG. Nestes termogramas, podemos observar as 3 zonas distintas de perda de massa, como explicado no subcapítulo 3.1.1.2.

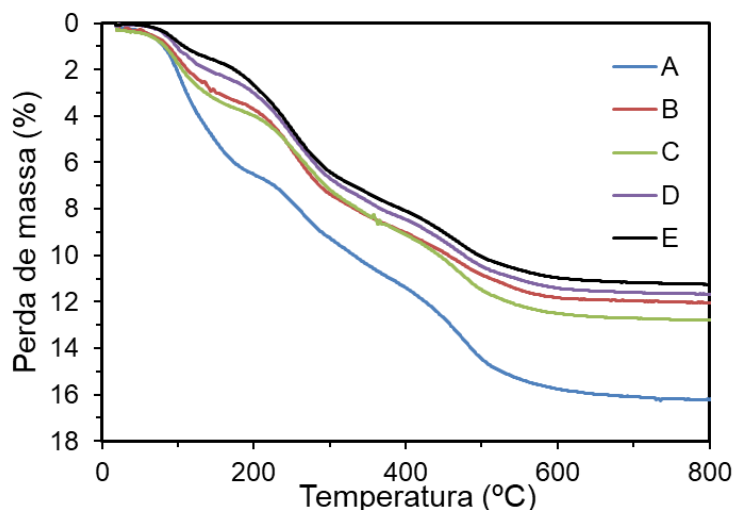


Figura 32 - Termogramas das amostras SAPO-11, com 50 e 100 H<sub>2</sub>O, com várias composições de PEG. (A: S11-MO-50-20; B: S11-0,15-MO-50-20; C: S11-0,15-MO-100-40; D: S11-0,3-MO-100-40; E: S11-0,5-MO-100-40).

A tabela 16 apresenta, para cada amostra, a perda de massa total, a perda de massa de água e orgânica, e a razão orgânico/inorgânico.

Tabela 16 - Percentagem da perda de massa, a perda de massa de água e orgânica e Org/Inog para as amostras com aquecimento microondas, com PEG.

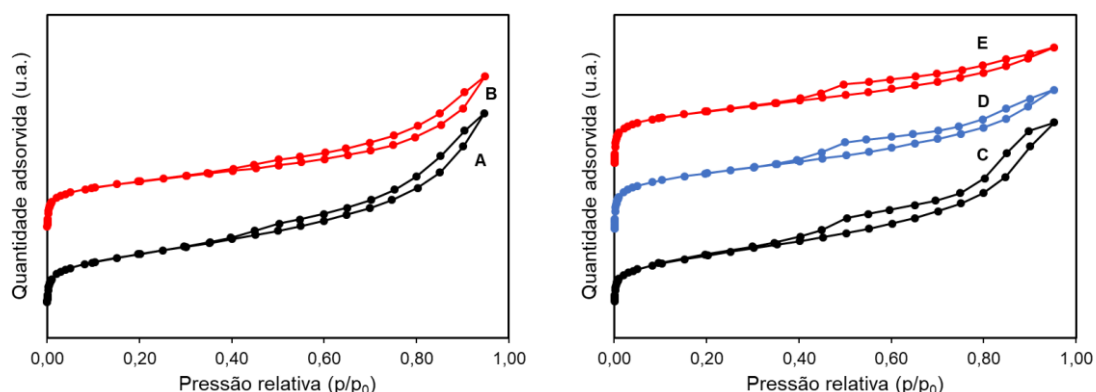
Amostra	Perda de massa (%)	Perda de massa H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (%)	Perda de massa orgânica <sup>b</sup> (%)	Org/Inorg (m/m %)
<b>S11-MO-50-20</b>	16,0	6,3	9,7	11,6
<b>S11-0.15-MO-50-20</b>	12,1	3,6	8,5	9,7
<b>S11-0,15-MO-100-40</b>	12,5	3,6	8,9	10,2
<b>S11-0,30-MO-100-40</b>	11,6	2,5	9,1	10,3
<b>S11-0,50-MO-100-40</b>	11,2	2,0	9,2	10,4

a: 100 °C e b: 140-730 °C

Pela tabela 16, podemos verificar que a perda de massa orgânica tem valores de 9% para todas as amostras, por isso não há PEG incorporado no material SAPO-11, uma vez que quando aumenta a quantidade de PEG no gel inicial, a perda de massa orgânica mantém-se constante. A razão org/inorg (m/m %) para as amostras sintetizadas tem um valor de aproximadamente de 10% o que é relativamente próximo do valor da literatura de 8,30%<sup>68</sup>, logo, as amostras têm uma boa cristalinidade (como se verificou com a difracção de raios X). Podemos concluir que as amostras SAPO-11, sintetizadas com PEG são cristalinas, mas não têm PEG incorporado nas suas estruturas.

### 3.1.2.2.3 Análise textural

Na figura 33, estão representadas as isotérmicas para as amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, com 20 e 40 minutos, respectivamente e com diferentes quantidades de PEG.



**Figura 33** - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas, com aquecimento por microondas, com 50 de H<sub>2</sub>O e 20 minutos (A:S11-MO-50-20; B:S11-0,15-MO-50-20); e com 100 de H<sub>2</sub>O e 40 minutos (C:S11-0,15-MO-100-40; D:S11-0,3-MO-100-40; E:S11-0,5-MO-100-40).

As isotérmicas das amostras com aquecimento por microondas e com diferentes quantidades de H<sub>2</sub>O e PEG apresentam um carácter híbrido (tipo I e II) igual às isotérmicas das amostras anteriores (ver capítulo 3.1.1.3.), concluindo que foram obtidos materiais microporosos e mesoporosos. Em relação às amostras S11-MO-50 e S11-0.15-MO-50, podemos verificar que a amostra sem PEG adsorve maior quantidade de azoto. Relativamente às amostras sintetizadas com aquecimento por microondas e 100 de H<sub>2</sub>O podemos verificar que a amostra com uma quantidade de 0,15 de PEG, a histerese obtida é mais inclinada, prevendo-se a obtenção de um volume mesoporoso maior.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros texturais obtidos para as amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, com 50 e 100 H<sub>2</sub>O, com 20 e 40 minutos e com várias quantidades de PEG.

**Tabela 17** – Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de azoto para as amostras SAPO-11 com PEG-1500.

Amostras	S <sub>Externa</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Microporoso</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Mesoporoso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>S11-MO-50-20</b>	114	0,27	0,04	0,23
<b>S11-0,15-MO-50-20</b>	91	0,24	0,07	0,16
<b>S11-0,15-MO-100-40</b>	101	0,21	0,04	0,17
<b>S11-0,30-MO-100-40</b>	81	0,19	0,08	0,12
<b>S11-0,50-MO-100-40</b>	74	0,17	0,08	0,09

a – método t-plot; b – volume total para  $p/p_0 = 0,97$ ; c – volume mesoporoso =  $V_t - V_{\text{microporoso}}$

Analisando a tabela, podemos verificar que o volume microporoso tem valores de 0,07 e 0,08 cm<sup>3</sup>/g<sup>70</sup>, o que denota a boa cristalinidade destas amostras, uma vez que estes valores são geralmente observados na literatura para este tipo de materiais.<sup>70</sup> No entanto, as amostras S11-MO-50-20 e S11-0,15-MO-100-40 têm um volume microporoso relativamente baixo, o que pode ser explicado pelo bloqueio dos microporos ou crescimento entre cristais, como referido no capítulo 3.1.1.3. Em relação às amostras com aquecimento por microondas, independentemente da quantidade de H<sub>2</sub>O e do tempo de síntese, a área de superfície externa e o volume mesoporoso diminui com o aumento da quantidade de PEG nas amostras SAPO-11. Isto pode ser justificado pela mudança morfológica dos cristais (placas sobrepostas), à medida que se introduz e aumenta a quantidade de PEG no gel inicial. Concluindo, para as amostras MO, a incorporação de quantidades elevadas de PEG não é favorável para serem obtidos materiais com elevados volume mesoporoso, mas permite obter materiais com uma área externa menor, sendo que o PEG actua como agente inibidor de crescimento de cristais, com ajuda do aquecimento microondas.

#### 3.1.2.2.4 Composição química e propriedades ácidas

Na tabela 18, estão apresentadas as composições químicas e as concentrações de centros ácidos de Brønsted e Lewis, das várias amostras sintetizadas com

aquecimento por microondas, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, com 20 e 40 minutos, e com diferentes quantidades de PEG.

**Tabela 18** – Composições químicas de cada constituinte e concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras sintetizadas, com PEG.

Amostras	Composições químicas (fracções molares)			Concentração (μmol/g) Brønsted 1540 cm <sup>-1</sup>		Concentração (μmol/g) Lewis 1455 cm <sup>-1</sup>	
	Al	P	Si	150 °C	350 °C	150 °C	350 °C
<b>S11-MO-50-20</b>	0,56	0,35	0,09	11	0	46	10
<b>S11-0,15-MO-50-20</b>	0,52	0,46	0,02	10	0	37	12
<b>S11-0,15-MO-100-40</b>	0,53	0,40	0,07	15	0	43	13
<b>S11-0,30-MO-100-40</b>	0,50	0,45	0,05	13	0	28	7
<b>S11-0,50-MO-100-40</b>	0,52	0,44	0,04	15	3	26	6

A composição química em Si é mais baixa quando as amostras são sintetizadas com maior quantidade de PEG. Portanto, as amostras sintetizadas sem ou com pouca quantidade de PEG favorecem a incorporação do elemento Si nas amostras. Podemos verificar que na composição química de todas as amostras, excepto para a amostra S11-0.3-MO-100-40, o elemento Al é superior a 0,5, o que indica a presença de uma fase Al separada do material SAPO-11.

Relativamente à acidez das amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, verifica-se uma maior concentração de centros ácidos de Lewis comparativamente com os centros ácidos de Brønsted. Analisando as amostras sintetizadas com aquecimento de microondas, com PEG, com 50 e 100 de H<sub>2</sub>O, e com 20 e 40 minutos de tempo de síntese, podemos observar que a concentração de centros ácidos de Brønsted é baixa e é aproximadamente igual para todas as amostras. Isto poderá indicar que o aquecimento de microondas favorece a formação de átomos Si isolados, uma vez que se verificou uma quantidade de Si menor e acidez de Brønsted baixa e constante. Como se concluiu anteriormente, a força dos centros ácidos destas amostras é fraca.

Fazendo um balanço sobre a introdução de PEG nas amostras SAPO-11, conclui-se que as amostras AC, com um gel diluído e com aumento de PEG, obtêm-se cristais maiores (forma de placas sobrepostas), com volume mesoporoso e área de superfície externa maior e acidez menor. Relativamente às amostras MO, quando se aumenta a

quantidade de PEG, o volume mesoporoso e a área superfície externa diminuem e a acidez de Brønsted das amostras mantém-se baixa e constante. A única diferença destas amostras com diferentes teores de água, é que nas amostras com gel mais concentrado, os cristais são pequenos com forma de paralelepípedo, e, nas amostras com gel mais diluído, os cristais têm a forma de placas sobrepostas.

### 3.2 Modificação de SAPO-11 por Moagem (Método Destrutivo)

Neste subcapítulo, são estudadas as modificações pós-síntese (moagem) de uma amostra SAPO-11, previamente sintetizada com aquecimento por microondas, com 50 H<sub>2</sub>O e 40 minutos, utilizando um moinho de bolas e diferentes condições de tempo e de frequência de moagem. As amostras que sofreram moagem serão comparadas com a amostra de partida que é designada por S11-SM.

#### 3.2.1 Análise estrutural e morfológica

Na Figura 34, estão apresentados os difractogramas das amostras com moagem, com diferentes condições de tempo e de frequência de moagem e comparadas com a amostra de referência S11-SM.

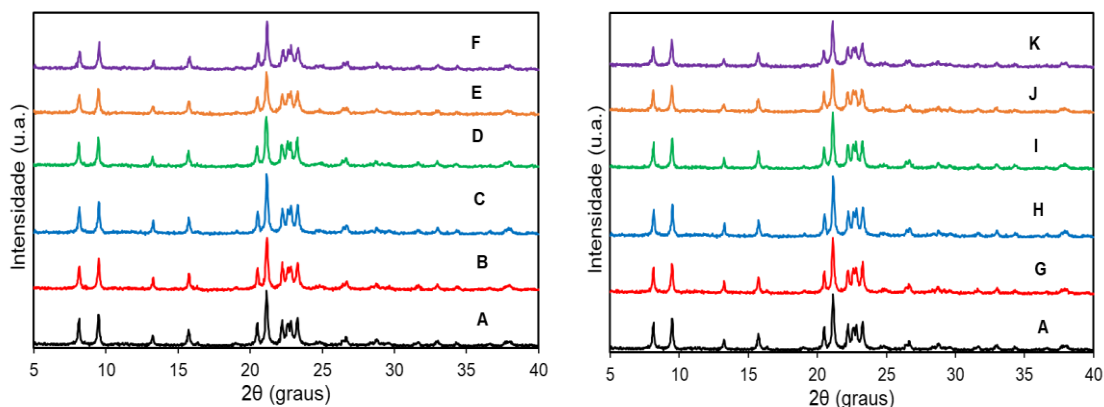


Figura 34 - Difractogramas das amostras moídas com frequências diferentes (A:S11-SM, B:S11-M-20-40, C:S11-M-20-50, D:S11-M-20-60, E:S11-M-20-70, F:S11-M-20-80) e com tempos diferentes (A:S11-SM, G:S11-M-10-50, H:S11-M-20-50, I:S11-M-30-50, J:S11-M-60-50, K:S11-M-120-50).

Verifica-se que todas as amostras apresentam os picos característicos da estrutura AEL, com elevada pureza e cristalinidade.

Foi avaliada a cristalinidade das amostras em função das condições de moagem (tempo e frequência), uma vez que existem vários estudos que mostram que a moagem pode afectar os seguintes parâmetros: o tamanho da partícula, a área de superfície externa, a força e o número de centros ácidos, e a percentagem de cristalinidade. Estes estudos também concluíram que a utilização de frequências elevadas e bolas com um diâmetro pequeno, conduzem à formação de partículas menores, com distribuições de tamanho largo. No entanto, quando a frequência de moagem é muito elevada e os tempos são mais longos, isto pode levar à amorfização da amostra, resultando na aglomeração das partículas.<sup>56</sup> Por isso, é necessário avaliar a cristalinidade das amostras, após a moagem, para verificar qual a frequência e o tempo ideais, de forma a manter a cristalinidade e reduzir o tamanho das partículas.

Na figura 35, está representada a evolução da percentagem de cristalinidade em função da frequência e do tempo de moagem.

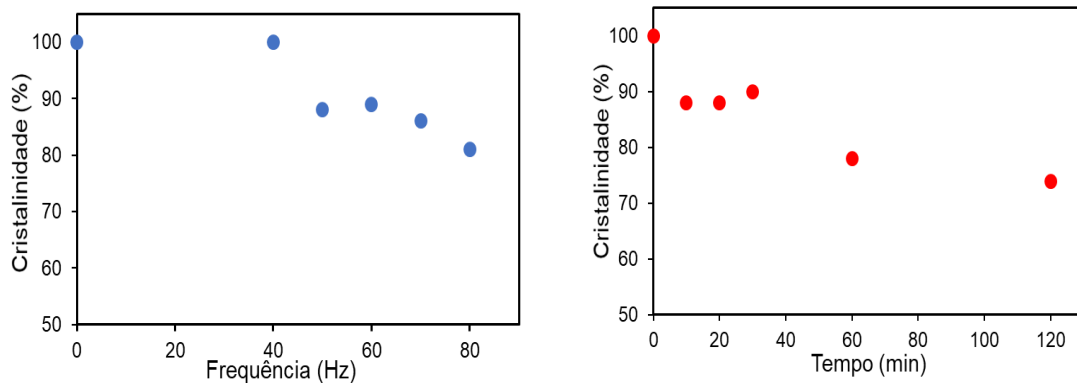
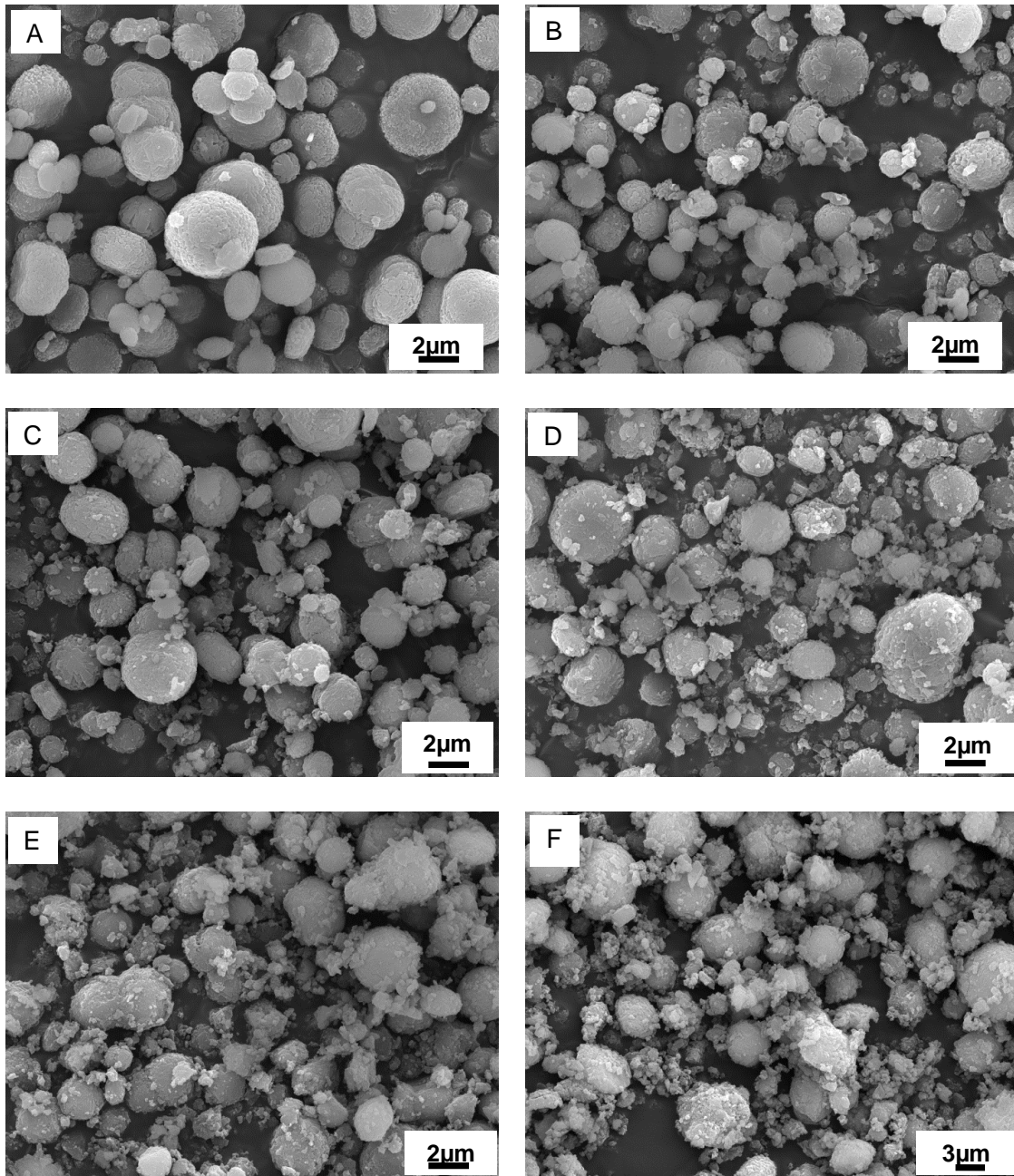


Figura 35 – Percentagem de cristalinidade em função da frequência de moagem (à esquerda) e do tempo de moagem (à direita).

Podemos concluir que, quanto maior for a frequência de moagem (para um tempo de 20 min) e o tempo de moagem (para uma frequência de 50 Hz), a percentagem de cristalinidade diminui, como verificado em experiências anteriores.<sup>56</sup>

Nas figuras 36 e 37, estão representadas as imagens SEM da amostra SAPO-11 modificada com moagem, para diferentes frequências e tempos de moagem.

- Efeito do Tempo de Moagem ( $F = 50\text{Hz}$ )



**Figura 36** – Imagens SEM dos materiais SAPO-11 com moagem, para diferentes tempos. (A: S11-SM; B: S11-M-10-50; C: S11-M-20-50; D: S11-M-30-50; E: S11-M-60-50; F: S11-M-120-50).

- Efeito da Frequência de Moagem ( $t = 20 \text{ min}$ )

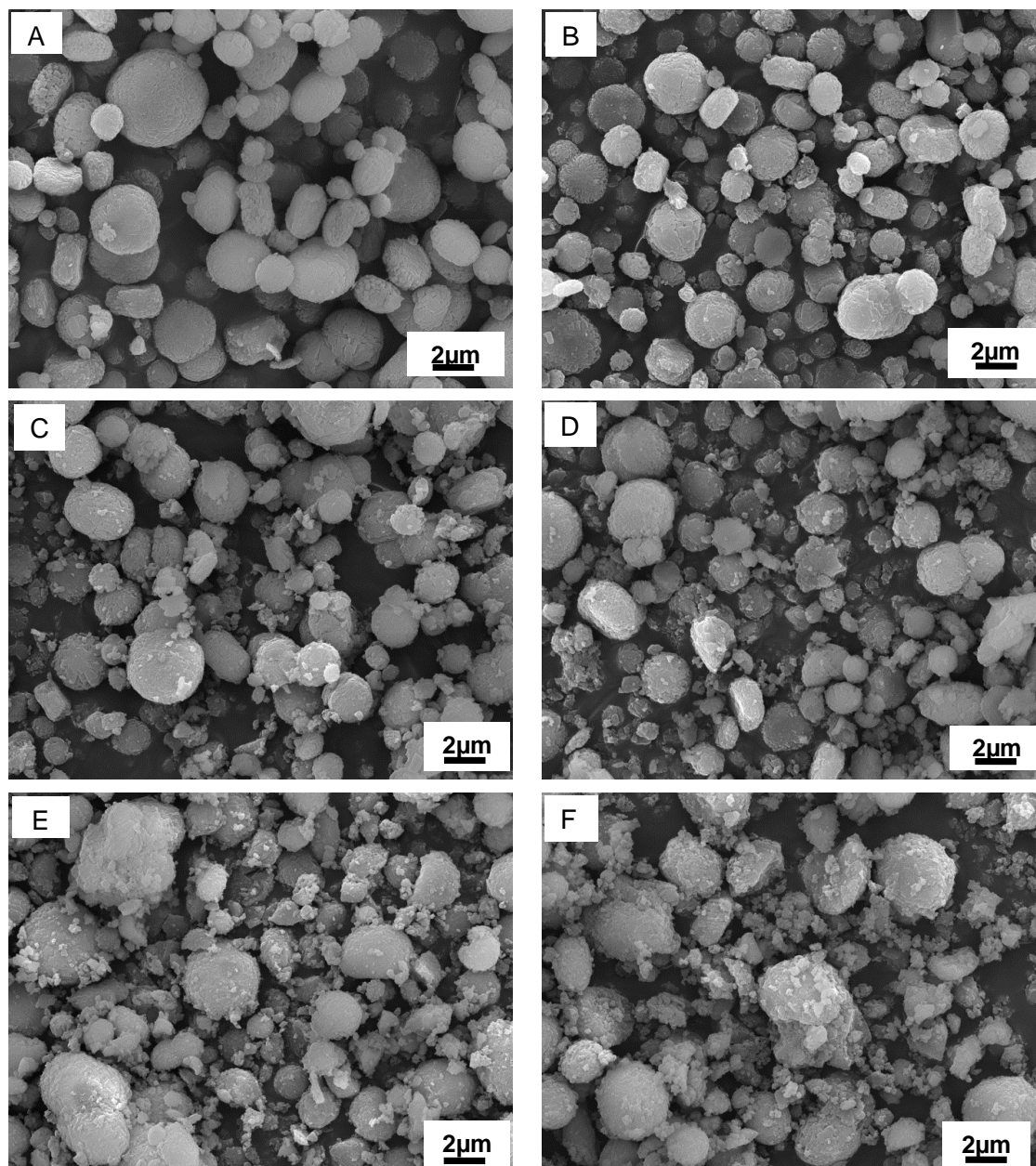


Figura 37 – Imagens SEM dos materiais SAPO-11 com moagem, para diferentes tempos. (A: S11-SM; B: S11-M-20-40; C: S11-M-20-50; D: S11-M-20-60; E: S11-M-20-70; F: S11-M-20-80).

Analisando a imagem relativa à amostra de referência (Figura 36 e 37: A), esta apresenta uma morfologia homogênea e uma distribuição de tamanho de agregados larga, tal como se verificou-se anteriormente. À medida que se aumenta o tempo de moagem (Figura 36: de B para F), ocorre a desagregação e destruição parcial dos agregados, sendo que se verifica o mesmo para a frequência de moagem (figura 37). Para uma frequência máxima e um tempo máximo de moagem, observa-se que a morfologia é muito heterogênea.

### 3.2.2 Análise textural

Na figura 38, estão representadas as isotérmicas das amostras SAPO-11, com diferentes condições de tempo e de frequência de moagem e a amostra de referência (A).

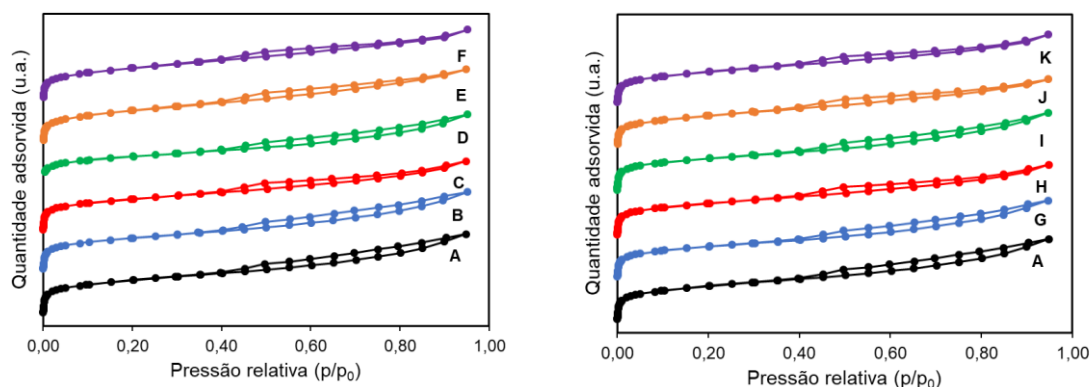


Figura 38 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras moídas com diferentes frequências (A: S11-SM; B:S11-M-20-40; C:S11-M-20-50; D:S11-M-20-60; E:S11-M-20-70; F:S11-M-20-80) e com diferentes tempos (A: S11-SM; G:S11-M-10-50; H:S11-M-20-50; I:S11-M-30-50; J:S11-M-60-50; K:S11-M-120-50).

Na figura 38, podemos observar as isotérmicas híbridas (tipo I e II), referidas no capítulo 3.1.1.3, sendo que estes resultados indicam que se tratam de materiais micro e mesoporosos. Comparando as amostras com moagem e a amostra de referência, verifica-se que as isotérmicas apresentam a mesma forma.

As Tabelas 19 e 20 apresentam os parâmetros texturais obtidos para as amostras SAPO-11 com moagem: área superficial externa, volume microporoso, volume total e volume mesoporoso.

Tabela 19 – Parâmetros texturais das amostras com moagem, para o estudo da frequência de moagem.

Amostras	Frequência (Hz)	S <sub>Externa</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>microporoso</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporoso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
S11-SM	0	90	0,19	0,07	0,12
S11-M-20-40	40	91	0,19	0,07	0,12
S11-M-20-50	50	85	0,17	0,07	0,10
S11-M-20-60	60	77	0,18	0,07	0,11
S11-M-20-70	70	106	0,18	0,06	0,12
S11-M-20-80	80	104	0,17	0,06	0,11

a – método t-plot; b – volume total para  $p/p_0 = 0,97$ ; c – volume mesoporoso =  $V_t - V_{microporoso}$

Tabela 20 - Parâmetros texturais das amostras com moagem, para o estudo do tempo de moagem.

Amostras	Tempo (min)	S <sub>Externa</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>microporoso</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporoso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
S11-SM	0	90	0,19	0,07	0,12
S11-M-10-50	10	83	0,19	0,07	0,12
S11-M-20-50	20	85	0,17	0,07	0,10
S11-M-30-50	30	85	0,18	0,07	0,12
S11-M-60-50	60	89	0,17	0,06	0,10
S11-M-120-50	120	89	0,17	0,06	0,10

a – método t-plot; b – volume total para  $p/p_0 = 0,97$ ; c – volume mesoporoso =  $V_t - V_{microporoso}$

Analisando as tabelas, podemos verificar que as amostras têm um volume microporoso de 0,07 cm<sup>3</sup>/g, sendo estes valores típicos de um material SAPO-11 cristalino<sup>5</sup>; mas verifica-se que ocorre um decréscimo do volume microporoso para as amostras com frequências e tempos de moagem elevados, tal como acontece com a cristalinidade das amostras. Em relação ao volume mesoporoso, verifica-se que este se mantém constante (valores entre 0,10 a 0,12 cm<sup>3</sup>/g), em todas as amostras com moagem e na amostra de referência. Relativamente à frequência de moagem, podemos concluir que para frequências elevadas, a área de superfície externa é maior, podendo ser explicado pela desagregação parcial das partículas. Em relação ao tempo de moagem, este não interferiu na área de superfície externa uma vez que esta se mantém aproximadamente constante para todas as amostras.

### 3.2.3 Composição química e propriedades ácidas

A tabela 21 apresenta as concentrações de centros ácidos de Brønsted e Lewis, para temperaturas de 150°C e 350°C, das várias amostras sintetizadas com diferentes tempos de moagem. O conjunto de amostras com diferentes frequências de moagem não foi estudado.

A composição química (fracção molar) da amostra S11-SM é Al<sub>0,51</sub>P<sub>0,43</sub>Si<sub>0,07</sub> e não é esperada uma alteração da composição química das amostras com moagem.

Tabela 21 - Concentração de centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) para as diferentes amostras SAPO-11 sintetizadas com moagem.

Amostra	Concentração ( $\mu\text{mol/g}$ ) Brønsted $1540\text{ cm}^{-1}$		Concentração ( $\mu\text{mol/g}$ ) Lewis $1455\text{ cm}^{-1}$	
	150 °C	350 °C	150 °C	350 °C
	S11-SM	21	0	39
S11-M-10-50	18	0	48	16
S11-M-20-50	27	0	50	18
S11-M-30-50	23	0	44	16
S11-M-60-50	21	0	46	15
S11-M-120-50	13	0	37	12

Analisando a tabela 21, podemos verificar que todas as amostras, sintetizadas com diferentes tempos de moagem, têm uma maior concentração de centros ácidos de Lewis do que os de Brønsted, e a força dos centros ácidos das amostras é fraca, tal como acontece com as amostras sintetizadas com PEG. Podemos também verificar que o tempo de moagem não interfere nos centros ácidos de Brønsted, visto que a concentração destes centros ácidos de Brønsted é aproximadamente constante e igual à acidez da amostra de partida.

Fazendo um resumo do efeito da moagem nos materiais SAPO-11, conclui-se que quanto maior forem o tempo e a frequência de moagem, menor é a cristalinidade das amostras: ocorre a desagregação e destruição parcial dos agregados, obtendo-se cristais mais pequenos. Em consequência, a área superfície externa aumenta (só para frequências maiores) e estes dois parâmetros não influenciam o volume mesoporoso e a acidez (tempo de moagem).

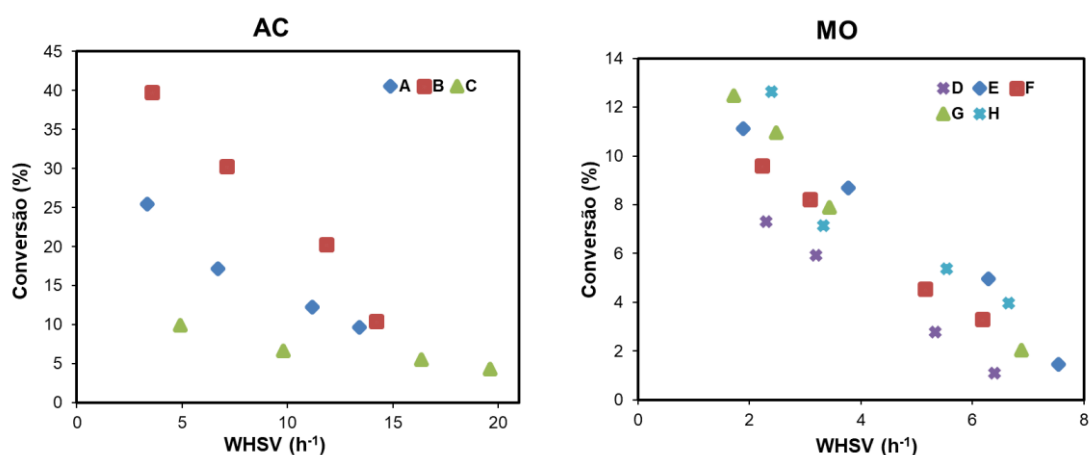
### 3.3 Estudo do comportamento catalítico dos materiais SAPO-11 na hidroisomerização de *n*-decano

Os catalisadores bi-funcionais Pt/SAPO-11 foram obtidos após introdução da função metálica (0,5% de Pt em massa) por mistura mecânica entre as amostras de SAPO-11 e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, tal como se encontra descrito no Capítulo 1.

### 3.3.1 Influência do aquecimento e do PEG

As amostras sintetizadas com aquecimento por microondas e com PEG foram testadas cataliticamente na reacção de hidroisomerização, utilizando como molécula modelo, o *n*-decano. Esta molécula foi escolhida uma vez que o número de átomos de carbono respectivo é suficiente para representar as reacções típicas de parafinas lineares de cadeia longa.

Na figura 39, está representada a conversão catalítica para as amostras sintetizadas com aquecimento convencional e por microondas, com diferentes quantidades de PEG (0; 0,15; 20; 0,30; 0,5) e com diferentes quantidades de água.



**Figura 39** – Conversão catalítica (%) em função da velocidade espacial, WHSV (h<sup>-1</sup>) das amostras sintetizadas com aquecimento convencional (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,50-AC-100-1440) e com aquecimento por microondas (D:S11-MO-50-20; E:S11-0,15-MO-50-20; F:S11-0,15-MO-100-40; G:S11-0,3-MO-100-40; H:S11-0,50-MO-100-40).

Analisando os gráficos da figura 39, podemos concluir que as amostras sintetizadas convencionalmente têm uma maior conversão relativamente às amostras sintetizadas por microondas. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos na caracterização da acidez dos materiais, uma vez que as amostras sintetizadas por microondas apresentam menor densidade de centros ácidos de Brønsted, levando a uma menor conversão catalítica, quando comparadas com as amostras sintetizadas com aquecimento convencional. Relativamente a velocidade espacial, à medida que se aumenta o WHSV, a conversão diminui. Por fim, verificou-se que, para todas as amostras sintetizadas convencionalmente, a amostra S11-0,35-AC-100 apresenta a maior conversão, e para as amostras sintetizadas por microondas, a presença de PEG influencia positivamente a conversão das amostras, no entanto, não existe uma clara

distinção no comportamento das amostras com PEG, apresentando uma conversão semelhante.

Na tabela 22, estão representados os rendimentos dos produtos obtidos na reacção de hidroisomerização do *n*-decano, utilizando os vários catalisadores, com uma conversão aproximadamente de 10% (iso-conversão).

**Tabela 22** - Distribuição dos produtos da reacção de hidroisomerização do *n*-decano, das amostras sintetizadas com aquecimento convencional (A:S11-AC-100-1440; B:S11-0,35-AC-100-1440; C:S11-0,50-AC-100-1440) e com aquecimento por microondas (D:S11-MO-50-20; E:S11-0,15-MO-50-20; F:S11-0,15-MO-100-40; G:S11-0,3-MO-100-40; H:S11-0,50-MO-100-40).

Amostra		A	B	C	D	E	F	G	H	
Conversão (%)		9,7	10,45	9,9	7,31	10,96	9,61	10,95	12,63	
Rend. (%)	C	C <sub>1</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,52	0,35	0,38
		C <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,29	0,2	0,21
		C <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		C <sub>5</sub>	0,73	0,46	0,93	2,98	1,13	0,90	0,74	0,81
		C <sub>6</sub>	0,66	0,40	0,93	0,38	1,13	1,06	0,85	0,95
		C <sub>7</sub>	0,09	0,05	0,20	0,16	0,30	1,51	0,40	0,41
		C <sub>8</sub>	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,12	0,15	0,14
		C <sub>9</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<b>Total</b>	<b>1,48</b>	<b>0,91</b>	<b>2,07</b>	<b>3,78</b>	<b>2,92</b>	<b>4,40</b>	<b>2,69</b>	<b>2,90</b>	
	B	2.3-MC <sub>8</sub>	0,40	0,68	0,20	0,17	0,13	0,18	0,24	0,21
		4-EC <sub>8</sub>	0,11	0,22	0,00	0,10	0,29	0,00	0,08	0,00
		<b>Total</b>	<b>0,51</b>	<b>0,89</b>	<b>0,20</b>	<b>0,27</b>	<b>0,42</b>	<b>0,18</b>	<b>0,32</b>	<b>0,21</b>
	M	5-MC <sub>9</sub>	0,85	1,02	0,86	0,77	1,31	0,61	1,14	1,41
		4-MC <sub>9</sub>	1,42	1,74	1,46	0,38	1,95	0,92	1,55	1,96
		2-MC <sub>9</sub>	2,87	3,06	2,75	0,45	2,03	1,15	2,31	2,86
		3-EC <sub>8</sub>	0,06	0,12	2,29	1,47	0,17	1,28	2,05	2,47
		3-MC <sub>9</sub>	2,50	2,72	0,27	0,19	2,37	1,05	0,89	0,82
		<b>Total</b>	<b>7,71</b>	<b>8,65</b>	<b>7,63</b>	<b>3,26</b>	<b>7,83</b>	<b>5,01</b>	<b>7,94</b>	<b>9,52</b>

Podemos observar que, para todos os catalisadores, obteve-se maior rendimento em isómeros mono-ramificados. Os isómeros mono-ramificados formados em maior quantidade são o 2-metilnonano, o 3-metilnonano e o 4-metilnonano, enquanto que os isómeros 3-etiloctano e 5-metilnonano são formados em menor quantidade. Estes resultados estão de acordo com a ocorrência de reacções na “boca dos poros” onde são

formados preferencialmente os isómeros com ramificação nos primeiros carbonos da cadeia.<sup>7</sup> Relativamente aos produtos de *cracking*, as amostras sintetizadas com aquecimento convencional (AC) apresentam maioritariamente uma distribuição de produtos característica da quebra directa da molécula de *n*-decano em duas moléculas com cinco átomos de carbono (C<sub>5</sub>). No entanto observa-se também alguns produtos com seis (C<sub>6</sub>) e sete (C<sub>7</sub>) átomos de carbono, indicando a ocorrência de algum *cracking* secundário. No caso das amostras sujeitas a aquecimento por microondas (MO) a distribuição de produtos é mais alargada comparativamente com as amostras com aquecimento convencional, indicando assim a ocorrência mais extensiva de *cracking* secundário. Por um lado, a presença de moléculas com muito baixo peso molecular (C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) e, por outro lado, a detecção de moléculas com oito átomos de carbono (C<sub>8</sub>), indicam a ocorrência de reacções de hidrogenólise, isto é, reacções de *cracking* catalisadas por metais. Este comportamento pode ser explicado pela baixa acidez dos materiais SAPO-11 sintetizados com MO, o que faz com que a quantidade de metal introduzido (0,5%) fique em excesso, levando à ocorrência de reacções de hidrogenólise. Para comprovar a ocorrência das reacções de hidrólise, nas amostras microondas, a amostra S11-0.5-MO-100-40 foi testada com metade da quantidade de metal introduzida nas restantes amostras, isto é, com 0,25% de metal e verificou-se que esta amostra, com menor quantidade de Pt, originou significativamente menos produtos provenientes de reacções de hidrogenólise, comparando com a mesma amostra com 0,50% de metal.

Do conjunto das amostras MO destacam-se ainda S11-MO-50-20 e S11-0,15-MO-100-40 pelo facto de apresentarem um baixo rendimento em isómeros mono-ramificados e um elevado rendimento em produtos de *cracking*. Este comportamento anormal, atendendo à baixa acidez das amostras, poderá ser explicado pelas particularidades texturais que estas amostras apresentam. De facto, a tabela 17 mostra um valor, para o volume microporoso, anormalmente baixo para estas amostras. Comportamento semelhante foi já observado por Verboekend *et al*<sup>71</sup> que justificaram o baixo volume microporoso com o entupimento dos poros por impurezas ou intercrescimento de poros, que limita a difusão do reagente nos microporos. Assim, o elevado rendimento em produtos de *cracking* pode ser atribuído a algumas reacções lentas e secundárias que estejam a ocorrer no interior dos poros.

Na figura 40, estão apresentados os gráficos dos rendimentos nas famílias de produtos: isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e de produtos de *cracking* (C) obtidos com os catalisadores sintetizados com diferentes quantidades de PEG e H<sub>2</sub>O e preparados com aquecimento convencional e por microondas.

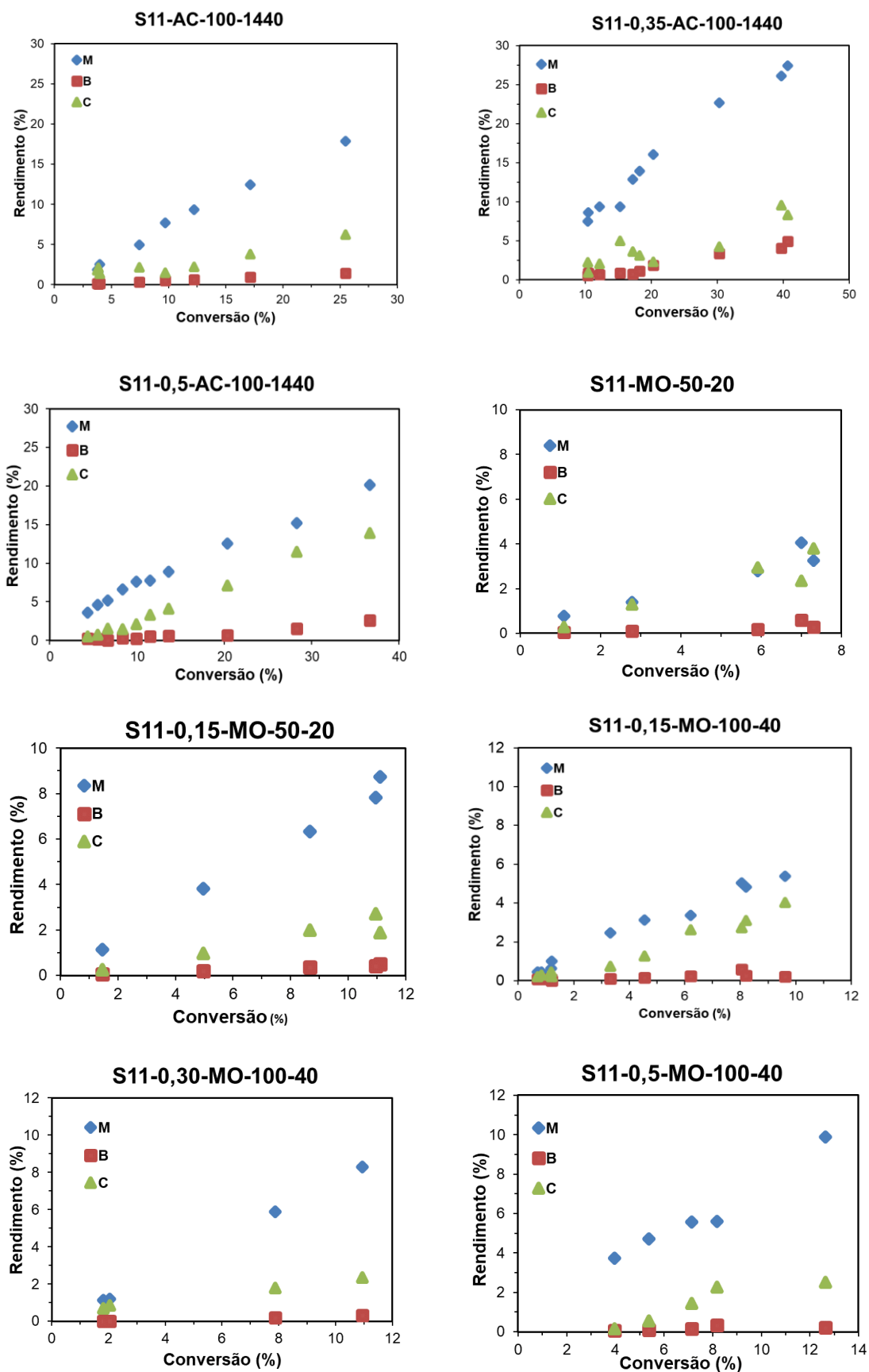


Figura 40 – Evolução do rendimento dos isômeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos de cracking (C), a 330<sup>o</sup> C para os diferentes catalisadores SAPO-11 em função da conversão da reação de hidroisomerização do n-decano.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que os catalisadores sintetizados com aquecimento convencional apresentam valores de conversão elevados, relativamente às amostras sintetizadas com aquecimento por microondas. Fazendo uma análise das famílias de produtos relativamente aos catalisadores sintetizados convencionalmente, a amostra sintetizada com 0,35 de PEG apresenta um maior rendimento de produtos mono-ramificados. As amostras sem PEG e com 0,5 de PEG têm baixo rendimento em produtos bi-ramificados, e a amostra com 0,5 de PEG tem um rendimento de produtos de *cracking* elevado, mostrando, assim, que ocorre a transformação de isómeros bi-ramificados em produtos de *cracking*.

Relativamente às amostras sintetizadas com aquecimento por microondas, os resultados obtidos mostram que, com a introdução de PEG no material SAPO-11, o rendimento dos produtos mono-ramificados aumenta, observando-se o mesmo comportamento para as amostras SAPO-11 sintetizadas com diferentes quantidades de água. Verifica-se também que o rendimento de produtos de *cracking* para as amostras MO é baixo relativamente às amostras AC, uma vez que têm uma baixa acidez, excepto para as amostras S11-MO-50-20 e S11-0,15-MO-100-40 (ver explicação referida anteriormente). Nas amostras sintetizadas com igual quantidade de PEG, mas diferentes quantidades de água, observa-se que o rendimento de isómeros mono-ramificados é superior quando for usada menor quantidade de água.

No caso das amostras SAPO-11, sintetizadas com 100 H<sub>2</sub>O, o rendimento dos produtos mono-ramificados aumenta com a introdução de PEG nos materiais, no entanto, o aumento de PEG de 0,30 para 0,50 não se reflecte num aumento do rendimento dos produtos mono-ramificados, sendo aproximadamente constante, o que leva a concluir que, tal como na síntese convencional, a quantidade de PEG óptima é de 0,30.

Em todos os catalisadores, a selectividade dos isómeros mono-ramificados aumenta, quando a selectividade dos produtos de *cracking* diminui. Estes podem surgir por duas vias: pela quebra directa das moléculas de *n*-decano (*cracking* primário) ou, em alternativa, pela quebra dos intermediários mono-ramificados ou bi-ramificados, previamente formados. Quanto aos isómeros bi-ramificados, estes formam-se através de uma segunda isomerização dos intermediários mono-ramificados nos centros ácidos do catalisador.<sup>7</sup>

Na figura 41, está apresentada a selectividade das famílias de produtos mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e de *cracking* (C) obtida com os catalisadores sintetizados com diferentes quantidades de PEG e H<sub>2</sub>O e preparados com aquecimento convencional e por microondas, para uma conversão de 10%.

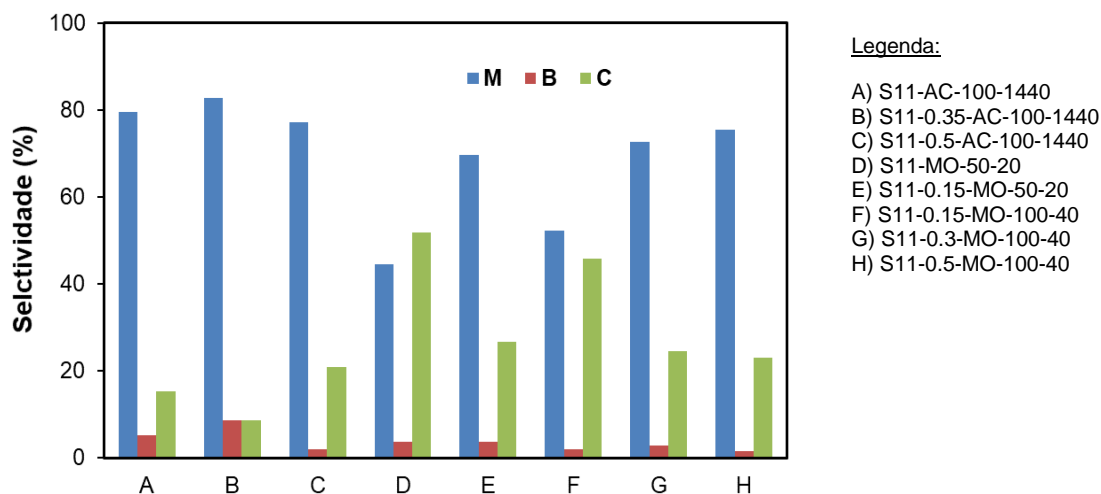


Figura 41 – Selectividade dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos de *cracking* (C), para 10% de conversão a 330° C.

Analisando a figura 41, podemos verificar que, para as amostras AC, a selectividade dos mono-ramificados é maior para amostra com 0,3 de PEG; para as amostras MO com 50 de H<sub>2</sub>O, a selectividade dos mono-ramificados é maior para a amostra com 0,15 de PEG; e para as amostras MO com 100 de H<sub>2</sub>O, a selectividade dos mono-ramificados é maior para a amostra com 0,5 de PEG. Em relação a todas as amostras, a selectividade dos isómeros mono-ramificados é aproximadamente igual, com valores de 80%, excepto para as amostras S11-MO-50-20 e S11-0,15-MO-100-40, devido às particularidades texturais que estas amostras apresentam, tal como descrito anteriormente.

Estes resultados mostram que a quantidade de PEG é o parâmetro que mais influencia as características dos materiais SAPO-11: para as amostras sintetizadas com aquecimento convencional, observa-se um aumento do volume de mesoporos e da área externa, e um aumento da selectividade em produtos mono-ramificados, para uma quantidade de 0,35 de PEG; para as amostras por microondas observa-se uma diminuição do volume de mesoporos e da área externa, e um aumento da selectividade em produtos mono-ramificados, com o aumento da quantidade de PEG.

Na síntese convencional, a amostra com melhor desempenho catalítico é S11-0,35-AC-100-1400 (0,35 PEG e 100 H<sub>2</sub>O), visto que o rendimento de produtos mono-ramificados é maior e o rendimento de produtos de *cracking* é menor. Na síntese por microondas, a amostra com melhor desempenho catalítico é S11-0,5-MO-100-40 (0,5 PEG, 100 H<sub>2</sub>O e 40 minutos de cristalização).

### 3.3.2 Influência das condições de moagem

As amostras obtidas por modificação pós-síntese com moagem, com diferentes tempos de moagem (0, 10, 20, 30, 60, 120 minutos), foram testadas cataliticamente na mesma reacção de hidroisomerização, utilizando, como molécula modelo, o *n*-decano, sendo que a série de amostras com diferentes frequências de moagem não foi testada. A amostra de referência desta primeira série foi sintetizada com aquecimento por microondas, com um gel diluído (50 de H<sub>2</sub>O) e 40 minutos de cristalização.

Na figura 42, está representada a conversão catalítica para as amostras sintetizadas, com moagem, com diferentes tempos de moagem.

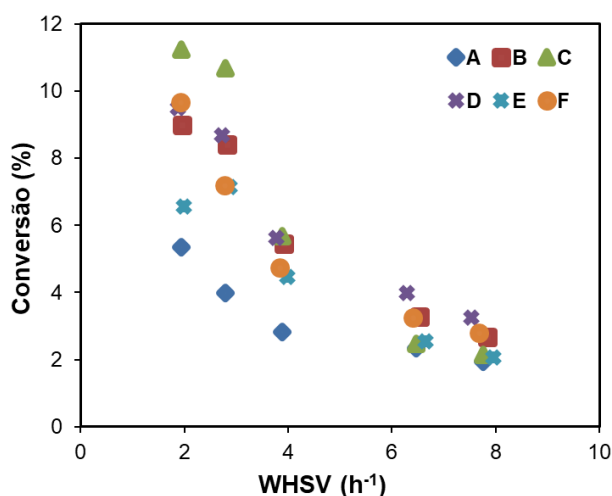


Figura 42 – Conversão catalítica (%) em função da velocidade espacial, WHSV (h<sup>-1</sup>) das amostras sintetizadas com diferentes tempos de moagem (A:S11-SM; B:S11-M-10-50; C:S11-M-20-50; D:S11-M-30-50; E:S11-M-60-50; F:S11-M-120-50).

Analisando a figura anterior, podemos verificar que a conversão para estes ensaios catalíticos diminui à medida que a velocidade espacial aumenta, como se concluiu anteriormente para as amostras com PEG. Todas as amostras sintetizadas, com aquecimento por microondas e com diferentes tempos de moagem para uma frequência de 50 Hz, têm uma baixa conversão, com valores entre os 2-12%. Estes

resultados estão de acordo com os valores obtidos na caracterização da acidez dos materiais, uma vez que as amostras sintetizadas por microondas apresentam menor densidade de centros ácidos, levando a uma menor conversão catalítica.

Relativamente à velocidade espacial das amostras, podemos verificar que, para os mesmos valores de WHSV, a moagem aumenta a conversão, em especial para baixos valores de WHSV. Não existem grandes diferenças na conversão para as amostras sujeitas a diferentes tempos de moagem, excepto para a amostra com 20 minutos de moagem em que se observa um ligeiro aumento na conversão para velocidades espaciais mais baixas. Podemos concluir que a amostra S11-M-20-50 tem uma conversão maior relativamente às restantes para baixos valores de velocidade espacial.

Na tabela 23, está representado o rendimento dos produtos obtidos na reacção de hidroisomerização do *n*-decano.

**Tabela 23** - Distribuição dos produtos da reacção de hidroisomerização do *n*-decano utilizando diferentes catalisadores, com uma conversão de aproximadamente 5% (A:S11-SM; B:S11-M-10-50; C:S11-M-20-50; D:S11-M-30-50; E:S11-M-60-50; F:S11-M-120-50).

Amostra			A	B	C	D	E	F
Conversão (%)			5,34	5,45	5,68	5,62	6,55	4,75
Rend. (%)	C	C <sub>1</sub>	0,31	0,34	0,00	0,23	0,00	0,23
		C <sub>2</sub>	0,19	0,19	0,17	0,13	0,00	0,16
		C <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		C <sub>5</sub>	0,61	0,69	0,62	0,44	0,46	0,43
		C <sub>6</sub>	0,74	0,82	0,76	0,51	0,52	0,50
		C <sub>7</sub>	0,40	0,38	0,36	0,26	0,24	0,25
		C <sub>8</sub>	0,17	0,00	0,00	0,10	0,00	0,09
		C <sub>9</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<b>Total</b>		<b>2,42</b>	<b>2,42</b>	<b>1,91</b>	<b>1,67</b>	<b>1,23</b>	<b>1,66</b>
	B	2.3-MC <sub>8</sub>	<b>0,00</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>	<b>0,15</b>	<b>0,18</b>	<b>0,15</b>
	M	5-MC <sub>9</sub>	0,35	0,35	0,50	0,51	0,76	0,38
		4-MC <sub>9</sub>	0,54	0,49	0,68	0,70	1,25	0,51
		2-MC <sub>9</sub>	0,63	0,62	0,85	0,89	1,34	0,65
		3-EC <sub>8</sub>	0,64	0,58	0,80	0,82	1,40	0,60
3-MC <sub>9</sub>		0,76	0,81	0,75	0,87	0,39	0,79	
<b>Total</b>		<b>2,92</b>	<b>2,85</b>	<b>3,58</b>	<b>3,79</b>	<b>5,15</b>	<b>2,93</b>	

Podemos observar que, para todos os catalisadores, os produtos para os quais se obteve maior rendimento foram os isómeros mono-ramificados. Desta família, os isómeros mono-ramificados, formados em maior quantidade, são o 2-metilnonano, o 3-etiloctano e o 3-metilnonano, enquanto que os isómeros 4- e 5-metilnonano são formados em menor quantidade. Os produtos de *cracking*, formados em maior quantidade, são o *n*-pentano e *n*-hexano, provenientes do *cracking* directo da molécula *n*-decano. A presença de moléculas com muito baixo peso molecular ( $C_1$  a  $C_2$ ) e a detecção de moléculas com oito átomos de carbono ( $C_8$ ) indicam a ocorrência de reacções de hidrogenólise, tal como explicado anteriormente. Este comportamento pode ser explicado porque as amostras foram preparadas pelo mesmo método (MO) e, dado a baixa acidez, ocorre o mesmo tipo de reacções.

Na figura 43, estão apresentados os gráficos dos rendimentos das famílias de produtos mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e de produtos de *cracking* (C) obtidos com os catalisadores sintetizados com diferentes tempos de moagem.

Fazendo uma análise da família de produtos relativamente aos catalisadores sintetizados com diferentes tempos de moagem, a amostra S11-M-60-50 tem maior rendimento de produtos mono-ramificados e menor rendimento de produtos de *cracking*. Para tempos de moagem mais elevados, o rendimento de mono-ramificados diminui, pelo facto de poder ter ocorrido agregação dos cristais. Verifica-se também que a amostra sem moagem S11-SM e a amostra S11-M-10-50 têm um elevado rendimento de produtos de *cracking*, relativamente as restantes amostras, o que não se pretende neste tipo de reacção. Isto pode ser explicado pelo facto de que as amostras sintetizadas com moagem permitem a desagregação e destruição parcial dos agregados, aumentando assim locais à superfície da amostra onde as reacções de hidroisomerização ocorrem e onde se formam, preferencialmente, isómeros mono-ramificados; mas para tempos muito elevados de moagem pode ocorrer agregação de cristais.

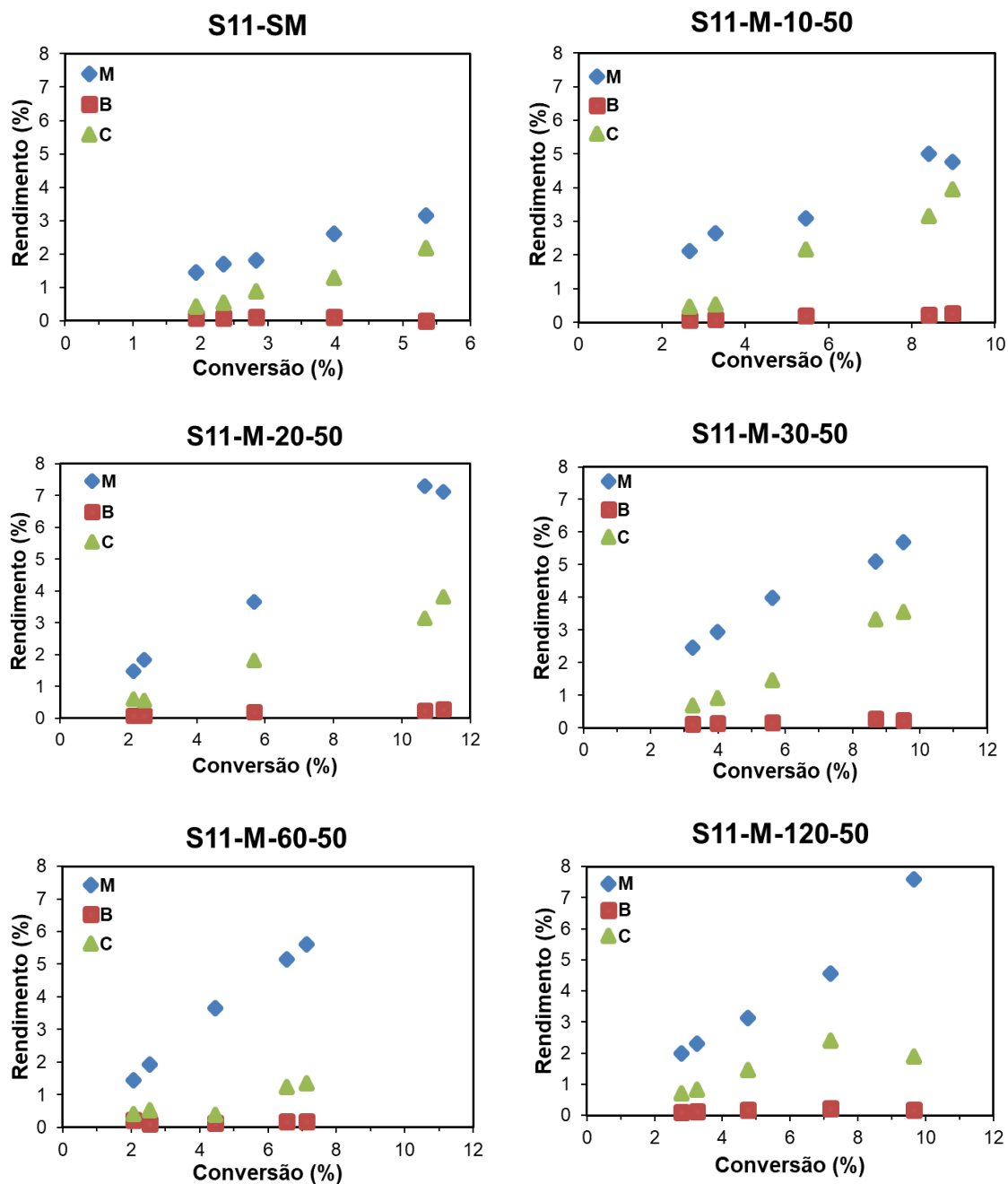


Figura 43 – Evolução do rendimento dos isômeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos cracking (C), a 330° C para as amostras SAPO-11 com diferentes tempos de moagem em função da conversão da reacção de hidroisomerização do n-decano.

Na figura 44, está apresentada a selectividade dos produtos mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e de *cracking* (C) obtidos com os catalisadores sintetizados com diferentes tempos de moagem e preparados com aquecimento por microondas, para uma conversão de 5%.

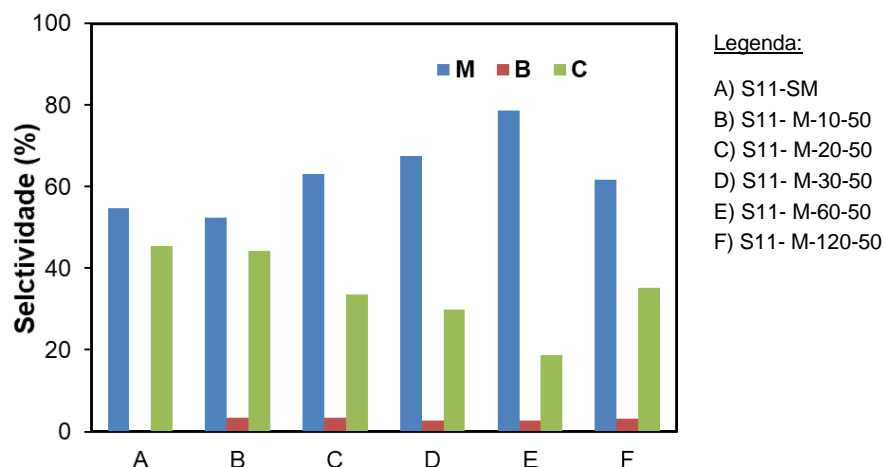


Figura 44 – Selectividade dos isómeros mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e produtos cracking (C), para 5% de conversão a 330° C.

A partir da figura 44, podemos analisar que as amostras SAPO-11, com tempo de moagem mais elevado, têm uma selectividade de isómeros mono-ramificados maior, tendo uma selectividade máxima para um tempo de moagem de 60 minutos, com uma frequência de moagem de 50 Hz, mas para tempos de moagem muito elevados (120 min) a selectividade dos mono-ramificados diminui, assim, podemos concluir que se atingiu um tempo de moagem óptimo aos 60 minutos.

Podemos observar, também, que, em todos os catalisadores, a selectividade dos isómeros mono-ramificados aumenta quando a selectividade dos produtos de *cracking* diminui, tal como as amostras sintetizadas com PEG e com aquecimento por microondas e convencional.

Estes resultados mostram que o tempo de moagem é o parâmetro que mais influencia as características dos materiais SAPO-11: para as amostras moídas durante 60 minutos observa-se um aumento da selectividade em produtos mono-ramificados.



## Conclusões e Perspectivas Futuras

Este trabalho teve como principal objectivo sintetizar silicoaluminofosfatos (SAPO-11) hierárquicos com uma estrutura AEL, para serem utilizados como catalisadores bifuncionais (Pt/SAPO-11), após introdução da função metálica por mistura mecânica, na reacção de hidroisomerização do *n*-decano. Este sistema poroso hierárquico foi criado através de duas estratégias: combinação da fonte de aquecimento convencional ou por microondas com a adição de várias quantidades de um estruturante secundário, o polietilenoglicol (PEG) na síntese de SAPO-11, e modificação pós-síntese de SAPO-11 por moagem, utilizando um moinho de bolas, tendo-se estudado o efeito da frequência e tempo de moagem.

Após a caracterização das amostras foi possível concluir, relativamente à fonte de aquecimento, que, nas amostras sujeitas a aquecimento por microondas, é favorecida a formação de cristais mais pequenos, uma área externa maior, com maior quantidade de Si e menor acidez. Relativamente às amostras com aquecimento convencional, conclui-se que as amostras obtidas com gel mais concentrado apresentam uma área maior e uma acidez menor.

Relativamente ao efeito da introdução do estruturante secundário, PEG, nas amostras SAPO-11, concluiu-se que nas amostras com aquecimento convencional, com um gel diluído, com o aumento da quantidade de PEG, obtém-se cristais maiores, com volume mesoporoso e área de superfície externa ligeiramente maior, sendo que o PEG favorece a incorporação de Si nas amostras, tendo estas menor acidez. Concluiu-se que o PEG tem a função de agente estruturante mesoporoso para as amostras com aquecimento convencional. Relativamente às amostras com aquecimento por microondas, se aumentar a quantidade de PEG, o volume mesoporoso e a área superfície externa diminuem e a acidez de Brønsted das amostras mantém-se baixa e constante. A única diferença destas amostras com diferentes teores de água, é que nas amostras com gel mais concentrado, os cristais são pequenos com forma de paralelepípedo e nas amostras com gel mais diluído, os cristais têm a forma de placas sobrepostas. Em resumo, o PEG tem a função de agente inibidor de crescimento de cristais para as amostras com aquecimento microondas.

Relativamente aos materiais SAPO-11 com moagem, concluiu-se que quanto maior for o tempo e frequência de moagem menor é a cristalinidade das amostras, pois

ocorre desagregação e destruição parcial dos agregados, obtendo-se cristais mais pequenos, onde a área superfície externa aumenta (só para frequências maiores) sendo que, quer o volume mesoporoso, quer a acidez, não são alterados.

Em relação ao comportamento catalítico das amostras Pt/SAPO-11, no conjunto de amostras com síntese convencional, a amostra com melhor desempenho catalítico é S11-0,35-AC-100-1400, ou seja, a amostra sintetizada com 0,35 de PEG e 100 de H<sub>2</sub>O, visto que o rendimento de produtos mono-ramificados é maior e o rendimento de produtos de *cracking* é menor. Em relação às amostras obtidas por microondas, a amostra com melhor desempenho catalítico é S11-0,5-MO-100-40, ou seja, a amostra sintetizada com 0,5 de PEG, 100 de H<sub>2</sub>O e 40 minutos de cristalização. Para as amostras com moagem, a que tem melhor desempenho catalítico é a amostra S11-M-60-50, ou seja, a amostra sintetizada com tempo de moagem de 60 minutos e frequência de 50Hz, visto que o rendimento de produtos mono-ramificados é maior e o rendimento de produtos de *cracking* é menor.

Em conclusão, tendo em conta os resultados apresentados nesta tese, sugere-se como trabalho futuro o estudo da influência da adição de maiores quantidades de água e de PEG. Outro parâmetro importante, que não foi estudado neste trabalho, é a realização da hidroisomerização de *n*-decano com amostras moídas com diferentes frequências de moagem. Seria também interessante alterar a quantidade de metal introduzida no catalisador bem como o método de introdução, de modo a estudar a influência destes parâmetros na conversão catalítica e na distribuição de produtos.

## Referências Bibliográficas

- 1 – R. Yadav, A. Sakthivel, *Applied Catalysis A: General*, 481 (2014) 143–160.
- 2 – H. Deldari, *Applied Catalysis A: General*, 293 (2005) 1–10.
- 3 – A. Martins, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General*, 466 (2013) 293–299.
- 4 – R. Bértolo, A. Fernandes, F. Ribeiro, J. M. Silva, A. Martins, F. R. Ribeiro, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99 (2010) 183–191.
- 5 – T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 153–161.
- 6 – A.K. Sinha, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 2208–2214.
- 7 – Raquel Bértolo, “Desenvolvimento de estratégias de síntese de SAPO-11 hierárquico aplicado à transformação de parafinas de cadeia longa”, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico (2015).
- 8 – F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, 162 (1996) 179–189.
- 9 – E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 323–331.
- 10 – A. Soualah, J.L. Lemberton, M. Chater, P. Magnoux, K. Moljord, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 91, 2, (2007) 307–313.
- 11 – M.Y. Kim, K. Lee, M. Choi, *Journal of Catalysis*, 319 (2014) 232–238.
- 12 – R.J. Taylor, R.H. Perry, *Applied Catalysis A: General*, 119 (1994) 121.
- 13 – H. Yunfeng, W. Xiangsheng, G. Xinwen, L. Silue, H. Sheng, S. Haibo, B. Liang, *Catalysis Letters*, 100, (2005) 59–65.
- 14 – P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C. Naccache, *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 55–66.
- 15 – A. Martins, J.M. Silva, F. Ramôa Ribeiro, M.F. Ribeiro, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 104 (2011) 417–428.
- 16 – J. Zečević, G. Vanbutsele, K.P. de Jong, J.A. Martens, *Nature*, 528 (2015) 245–254.
- 17 – K. Fang, W. Wei, J. Ren, Y. Sun, *Catalysis Letters*, 93 (3/4) (2004) 235.
- 18 – S.P. Elangovan, C. Bischof, M. Hartmann, *Catalysis Letters*, 80 (1/2) (2002) 35.
- 19 – S. Lin, H. Ning, S. Wan-Fu, L. Wei-Min, X. Qun-Ji, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 141 (2002) 517.
- 20 – J.A. Martens, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs, J. Denayer, R. Ocakoglu, G. Baron, J.A. Muñoz Arroyo, J. Thybaut, G.B. Marin, *Catalysis Today*, 65 (2001) 111–116.

- 21 – S. Zhang, S. Chen, P. Dong, Z. Ji, J. Zhao, K. Xu, *Chinese Journal of Catalysis*, 28, 10, (2007) 857–864.
- 22 – S. Zhang, S.L. Chen, P. Dong, *Catalysis Letters*, 136 (2010) 126–133.
- 23 – S. Zhu, S. Liu, H. Zhang, E. Lü, J. Ren, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 1676–1686.
- 24 – C.H. Geng, F. Zhang, Z.X. Gao, L.F. Zhao, J.L. Zhou, *Catalysis Today*, 93–95 (2004) 485–491.
- 25 - Murad Gharibeh, “Microwave Reactor Engineering of Zeolites Synthesis”, Tese de Doutorado de Engenharia Química, Massachusetts Amherst, 2009.
- 26 - H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annual Review of Materials Research*, 35 (2005) 351–395
- 27 – D. Barthomeuf, *Zeolites*, 14(6) (1994), 394-401.
- 28 – “International Zeolite Association”. [Online]. Disponível: <http://www.iza-online.org/>. [Consultado: 18-02-2017].
- 29 – F.M. Shalmani, S. Askari, R. Halladj, *Reviews in Chemical Engineering*, 29(2) (2013) 99–122.
- 30 – J. Cejka, H. Bekkum, A. Corma, F. Schuth, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier science, 3<sup>o</sup> edição, 2007.
- 31 – M.F. Ribeiro, A. Fernandes, *Zeólitos: O Fascínio Da Natureza E Da Ciência*, Química 134, 2014.
- 32 – Q. Sun, N. Wang, G. Guo, X. Chen, J. Yu, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 19783–19789.
- 33 – J. Pérez-Ramírez, Claus H. Christensen, K. Egeblad, Christina H. Christensen, J. C. Groen, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 2530–2542.
- 34 – M. Razavian, S. Fatemi, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640, (10), (2014) 1855–1859.
- 35 – M.Y. Kim, K. Lee, M. Choi, *Journal of Catalysis*, 319 (2014) 232–238.
- 36 – Y. Fan, H. Xiao, G. Shi, H. Liu, X. Bao, *Journal of Catalysis*, 285 (2012) 251–259.
- 37 – R. Bértolo, J.M. Silva, F. Ribeiro, F.J. Maldonado-Hódar, A. Fernandes, A. Martins, *Applied Catalysis A: General*, 485 (2014) 230–237.
- 38 – Y. Liu, W. Qu, W. Chang, S. Pan, Z. Tian, X. Meng, M. Rigutto, A.V.D. Made, L. Zhao, X. Zheng, F.S. Xiao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 418 (2014) 193-199.
- 39 - Cao et al., United States Patent, US 6,927,187 B2, 9 de Agosto, 2005.
- 40 – S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society*, 104 (1982) 1146-1 147.
- 41 – A.K. Sinha, S. Seelan, *Applied Catalysis A: General*, 270 (2004) 245–252.

- 42 – V. Nieminen, N. Kumar, T. Heikkilä, E. Laine, J. Villegas, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General*, 259 (2004) 227–234.
- 43 – H. Tian, Z. Zhu, M.E.A. Bekheet, J. Yuan, C. Li, *Journal of Colloid and interface Science*, 194 (1997) 89–94.
- 44 – M.A. Hussein, B.M. Abu-Zied, A.M. Asiri, *Article in Polymer Composites*, 35 (6) (2014) 1160–1168.
- 45 – F. Feng, K.J. Balkus, *Journal of Porous Materials*, 10 (2003) 235–242.
- 46 – H. Tao, H. Yang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013) 686–694.
- 47 – F. Xu, M. Dong, W. Gou, J. Li, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 192–200.
- 48 - G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, F. Hollway, S.W. Carr, *Zeolites*, 14 (1994) 190–197.
- 49 – R.C. Richter, D. Link, H. M. Kingston, *Microwave-enhanced, Analytical chemistry*, (2001), 31-37.
- 50 - Liberty Blue Automed Microwave Peptide Synthesizer Chemistry Supplement, Corporation CEM, Rev 4, November 2015.
- 51 – M. Gharibeh, G.A. Tompsett, W.C. Curtis Conner, K.S. Yngvesson, *ChemPhysChem*, 9 (2008) 2580 – 2591.
- 52 - M. Gharibeh, G.A. Tompsett, W.C. Conner, *Topics in Catalysis*, 49, 3–4, (2008) 157–166.
- 53 – S.H. Jhung, T. Jin, Y.K. Hwang, J. Chang, *Chemistry A European Journal*, 13 (2007) 4410-4417.
- 54 - M.D. Romero, J.M. Gomez, G. Ovejero, A. Rodriguez, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 389-400.
- 55 – R. Bértolo, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes, *Applied Catalysis A: General*, 542 (2017) 28-37.
- 56 – G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell, V. Valtchev, J.P. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 194 (2014) 106–114.
- 57 – K. Akcay, A. Sirkecioglu, M. Tatlier, O.T. Savasçi, A. Erdem-Senatalar, *Powder Technology*, 142 (2004) 121– 128.
- 58 – C. Kosanovi, J. Broni, B. Suboti, I. Smit, M. Stubicar, A. Tonejc, T. Yamamoto, *Zeolites*, 13 (1993) 261-268.
- 59 - T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, Atsushi Nakahira, *Crystal Growth Design*, 11 (2011) 5153-5158.
- 60 - “Análise Térmica (TG-DSC/DTA)”, [online]. Disponível: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. [Consultado: 23-04-2017].

- 61 – M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik*, 82, nº7 (2010).
- 62 – M. Manuela, L R. Carrott, *Catalysis From Theory to Application*, Coimbra, 83 (2008) 83 – 105.
- 63 – M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 2015.
- 64 – C.A. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- 65 - P.A. Weyrich and W.F. Hölderich, *Applied Catalysis A: General*, 158 (1997) 145.
- 66 - C.H. Kline, J. Turkevich, *The Journal of Chemical Physics*, 12 (1944) 300.
- 67 – Willem Corstjens, “Synthesis of hierarchical SAPO-11 materials using soft and hard secondary templates”, Bachelor thesis, Chemistry, Instituto Superior Técnico (2014).
- 68 – Márcia Ribeiro, “Preparação de silicoaluminofosfatos SAPO-11 hierárquicos”, Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico (2014-2015).
- 69 – “The International Centre for Diffraction Data”. [Online]. Disponível: <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>. [Consultado: 16-11-2016].
- 70 – R. Bértolo, A. Martins, J. M. Silva, F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, A. Fernandes, *Microporous Mesoporous Mater*, 143, 2–3, (2011) 284–290.
- 71 – D. Verboekend, M. Milina, J. Pérez-Ramírez, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 4552–4562.

## Anexos

### 1 - Protocolo de calcinação das amostras SAPO-11

As amostras foram calcinadas numa mufla, a 600 °C, (velocidade de aquecimento 5°C/min) durante 10 horas, de acordo com o perfil térmico da figura A.

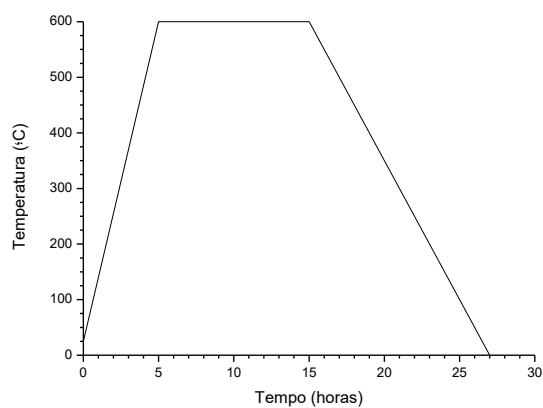


Figura A- Perfil de temperatura na calcinação de amostras SAPO-11.

### 2 – Análise Térmica



Figura BSS - Ilustração da termobalança Setsys Evo 16 utilizada para a análise térmica das amostras SAPO-11.

### 3 – Adsorção de N<sub>2</sub>



Figura C– Ilustração do Equipamento Autosorb IQ para análise de adsorção de N<sub>2</sub>.

### 4 - Adsorção de Piridina com Espectroscopia Infravermelho (IV)



Figura D– Ilustração do equipamento (linha de vácuo e espectrómetro FTIR) para análise da acidez com piridina.

## 5 – Instalação dos testes catalíticos



Figura E- Ilustração da instalação dos testes catalíticos para a reacção de hidroisomerização do n-decano.

## 6 - Protocolo de redução das amostras Pt/SAPO-11

Os catalisadores são reduzidos *in situ* sob o fluxo de  $H_2$ , 7 L/h/g, antes de se efectuarem os testes catalíticos, de acordo com o seguinte perfil térmico.

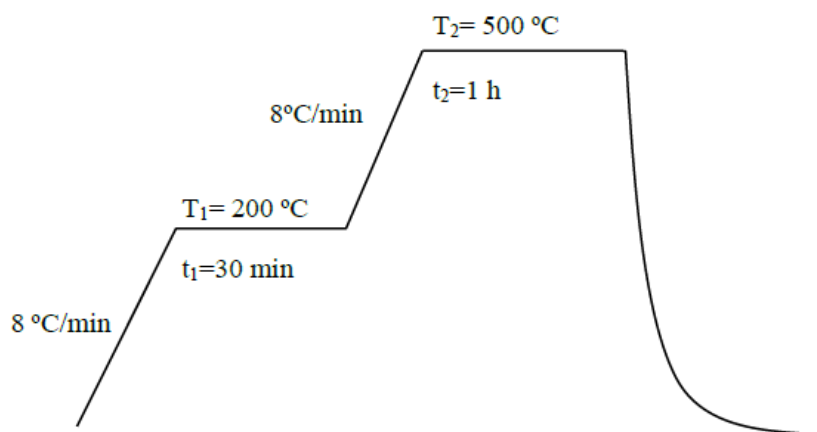


Figura F– Perfil térmico da redução de Pt/SAPO-11.

## 7 - Análise dos produtos da reacção de hidroisomerização do *n*-decano

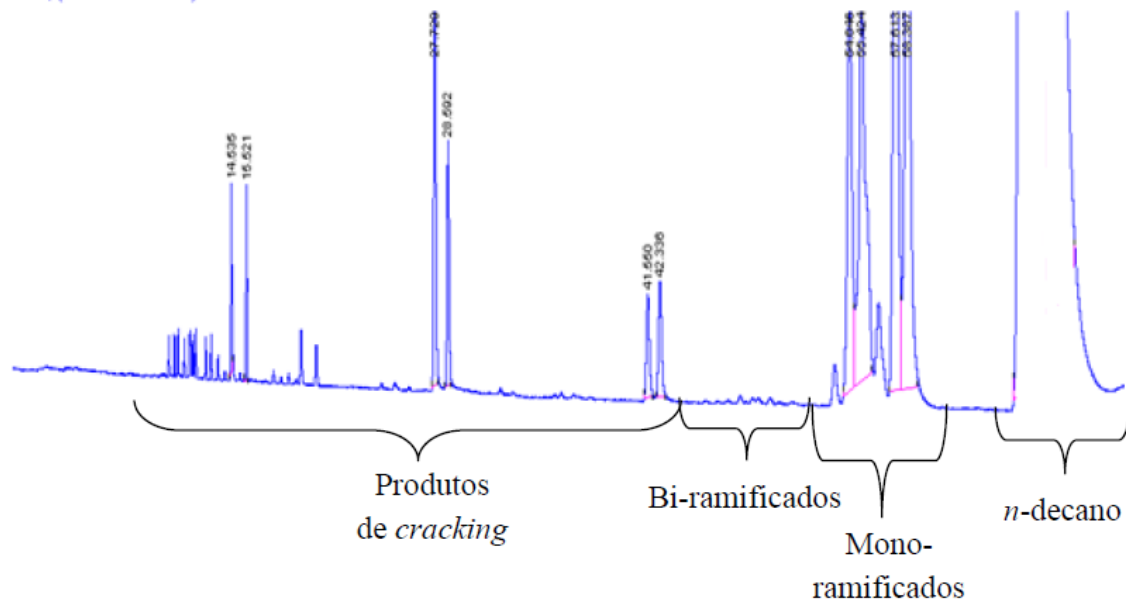


Figura G - Cromatograma característico da reacção de hidroisomerização do *n*-decano.

Na Tabela A.1, estão apresentados os tempos de retenção e para os produtos identificados por cromatografia gasosa.

Tabela A.1 - Produtos identificados e respectivos tempos de retenção.

Produtos		Tempos de Retenção (min)
<b>Metano</b>	C <sub>1</sub>	6,2
<b>Etano</b>	C <sub>2</sub>	6,4
<b>Propano</b>	C <sub>3</sub>	6,7
<b>Isobutano+ <i>n</i>-butano</b>	C <sub>4</sub>	7,3-7,7
<b>Isopentano+ <i>n</i>-pentano</b>	C <sub>5</sub>	8,9-9,6
<b>Dimetilpentano</b>	C <sub>7</sub>	10,1-10,5
<b><i>n</i>-hexano</b>	C <sub>6</sub>	11,5-12,9
<b>Dimetilpentano</b>	C <sub>7</sub>	13,2-17,8
<b>Isoheptano</b>	C <sub>7</sub>	18,8
<b>Isooctano+ <i>n</i>-octano</b>	C <sub>8</sub>	22,7-24,5
<b>iso-nonano + <i>n</i>-nonano</b>	C <sub>9</sub>	27-29,7
<b>Dimetiloctano</b>	C <sub>10</sub>	31-36,9
<b>4-etiloctano</b>	C <sub>10</sub>	37,6
<b>5-metilnonano</b>	C <sub>10</sub>	37,9
<b>4-metilnonano</b>	C <sub>10</sub>	38,1
<b>2-metilnonano</b>	C <sub>10</sub>	38,3
<b>3-etiloctano</b>	C <sub>10</sub>	38,7
<b>3-metilnonano</b>	C <sub>10</sub>	38,9
<b><i>n</i>-decano</b>	C <sub>10</sub>	41,5

8 – Comunicação em painel para XXV do Encontro Nacional da SPQ

**ISEL** **EQB** **TÉCNICO LISBOA** **CQE**

## Effect of the heating method on the catalytic properties of SAPO-11 materials synthesized with polyethylene glycol

J. Pereira<sup>1,2</sup>, M. P. Ribeiro<sup>1</sup>, A. Fernandes<sup>1</sup>, A. Martins<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Centro de Química Ambiental, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-002 Lisboa, Portugal  
<sup>2</sup> Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Saúl Fernandes, 1, 1990-007 Lisboa, Portugal  
<sup>3</sup> Centro de Química e Biologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1700-036 Lisboa, Portugal  
<sup>4</sup> 40300360@uec.pt

### Introduction

Pt-based SAPO-11 material is currently used as a heterogeneous catalyst in the hydroisomerization of long chain  $n$ -alkanes because of its moderate acidity combined with its unique 1D pore system ( $1 \times 6.5 \text{ \AA}$ ), allowing good selectivity in mono-branched isomers. [1]

Many strategies can be used to improve the catalytic properties of SAPO-11: introduction of secondary mesoporosity, double templating, use of chemical additive, etc. Polyethylene glycol (PEG) is one example among others: it allows the synthesis of SAPO-11 materials and can act as mesopore structuring agent or crystals growth inhibitor agent. Recently, it was also found that microwave radiation (MW) is a powerful heating method to obtain SAPO-11 materials with very interesting physicochemical properties. [2]

In the present work, the use of PEG as a chemical additive during the SAPO-11 synthesis, using conventional (electric) heating and MW, was studied. All the final materials were fully characterized by XRD diffraction,  $N_2$  sorption, SEM microscopy observation and adsorption of pyridine followed by FTIR. The bifunctional catalysts were obtained by introducing 0.5% (wt%) of Pt /  $Al_2O_3$  by mechanical mixing. The catalytic properties were evaluated in the  $n$ -decane hydroisomerization reaction at  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . In particular, we evaluated the impact of the heating method and how it modifies the role of PEG molecules during the SAPO-11 synthesis stage.

### Experimental

SAPO-11 material was synthesized by a hydrothermal method, using dipropylamine as main structuring agent together with PEG, with the following composition:  $Al_2O_3 / P_2O_5 / 0.48O_2 / s\text{-PEO} / 0.52SiO_2 / 2H_2O$ . These reagents are mixed together under stirring until an homogeneous gel is obtained. The crystallization of the gel is done with conventional heating ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$  and 24h) and by microwave radiation ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$  and 2h or 40 min). The final material is recovered by centrifugation and dried at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . The organic part is recovered by calcination at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h under air flow.



Table 1: Sample composition (wt%) and heating method.

Sample	wt composition	PEG (%)	Type of heating
SAPO-11-000	0.1:0.04:0.02:0.001:0.001	0.000	Conventional
SAPO-11-0.500	0.1:0.04:0.02:0.001:0.001	0.500	Conventional
SAPO-11-0.500	0.1:0.04:0.02:0.001:0.001	0.500	MW
SAPO-11-0.500	0.1:0.04:0.02:0.001:0.001	0.500	MW

#### Characterization Techniques

- Powder XRD diffraction (DR Advantec Protek)
- $N_2$  sorption (Autosorb IQ)
- Scanning Electron Microscopy (Hitachi S4800)
- Adsorption of Pyridine with FTIR (Nicolet Thermo Nicolet 670)

The hydroisomerization of  $n$ -decane was performed at atmospheric pressure in a flow reactor using the 0.5% by weight Pt /  $Al_2O_3$  / SAPO-11 catalyst at  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H_2$  (G15) = T and Z and WHSV = 1.00 to 10.00. The reaction products were analyzed by GC-FID (SP9000) using a capillary CP-EGA column.

### Results and Discussion

#### - XRD and $N_2$ sorption

Figure 1: XRD patterns of SAPO-11 samples synthesized with conventional heating and microwave radiation. The patterns show a characteristic 1D pore structure with a sharp peak at  $2\theta \approx 10^\circ$ .

Figure 2:  $N_2$  sorption isotherms of SAPO-11 samples. The curves show a typical Type IV isotherm with a hysteresis loop, indicating a mesoporous structure.

#### - SEM microscopy

Figure 3: SEM images of SAPO-11 particles. The images show spherical particles with a diameter of approximately 100 nm.

#### - $n$ -Decane hydroisomerization reaction

Figure 4: Reaction scheme for the hydroisomerization of  $n$ -decane. The reaction produces mono-branched isomers (1-decene, 2-decene, 3-decene, 4-decene, 5-decene, 6-decene, 7-decene, 8-decene, 9-decene) and  $n$ -decane.

#### - Pyridine adsorption followed by FTIR

Figure 5: FTIR spectra of SAPO-11 samples after pyridine adsorption. The spectra show characteristic bands for pyridine adsorption on Brønsted and Lewis acid sites.

### Conclusions

The introduction of PEG during hydrothermal synthesis of the gel with conventional and microwave heating allowed the production of crystalline hierarchical SAPO-11 materials with meso and mesoporosity.

In the  $n$ -decane hydroisomerization reaction, the increase of PEG has opposite effects on the selectivity into mono-branched isomers: a decrease is observed when conventional electric heating is used and an increase is noted when microwave heating is applied.

### References

- [1] G. Jacobs, Applied Catalysis in Industry, 2005, 105, 1-10.
- [2] A. Martins, J. C. Silva, M. P. Ribeiro, A. Fernandes, Applied Catalysis in Industry, 2017, 161, 10-17.

### Acknowledgments

The authors thank Portuguese FCT for financial support (PGC7/2012/11001/202014, UIDB/00111/2013/0012013/0 and NORP/2016/01107/2015).

