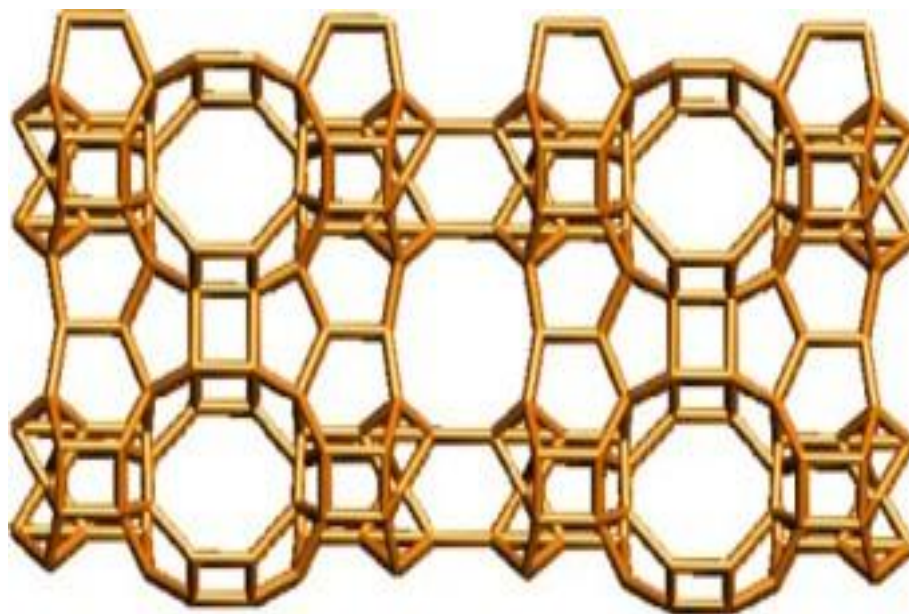




ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Estudo das alterações no comportamento catalítico do zeólito MCM-22 por modificação controlada da porosidade

VANESSA LISA JESSEN ALÍPIO MACHADO
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadoras:

Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Ana Paula Baptista Carvalho

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutora Isabel Maria de Figueiredo L. da Fonseca
Doutora Ana Paula Baptista Carvalho
Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Alexandra Isabel Paulo Costa

Novembro de 2012

O presente Trabalho Final de Mestrado foi realizado no Laboratório de Química-Física e Catálise e no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) em colaboração com o Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). Os resultados obtidos no âmbito deste trabalho encontram-se publicados num artigo científico da revista internacional, Applied Catalysis A: General, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.001> (Anexo IV).

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Doutora Angela Martins e Doutora Ana Paula Carvalho pela oportunidade, pela força e por todos os ensinamentos.

De seguida gostaria de agradecer às duas instituições onde realizei o meu trabalho final, ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Muito obrigada a todos os meus amigos e colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

E muito obrigada ao meu namorado, sem dúvida o meu melhor amigo e a toda a minha família, tios, primos e em especial aos meus pais e aos meus manos pelo apoio que me deram.

Resumo

Este trabalho experimental teve como objetivo o estudo da influência dos tratamentos de dessilicação e combinação do tratamento alcalino seguido de tratamento ácido aplicado ao zeólito MCM-22, utilizando duas concentrações diferentes de solução de NaOH.

O zeólito MCM-22 sintetizado e todas as amostras modificadas foram caracterizadas por difração de raios-X, RMN de ^{29}Si e ^{27}Al , SEM, TEM e adsorção de azoto a baixa temperatura. O estudo da acidez das amostras foi realizado por adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho e análise da região dos grupos hidroxilo. Para avaliar a influência dos tratamentos pós-síntese na acidez e porosidade recorreu-se à reação catalítica modelo de isomerização de *m*-xileno.

O desenvolvimento de mesoporosidade foi conseguido por meio de tratamento alcalino com a solução de NaOH de 0,05 M, não tendo sido obtido nenhum ganho adicional com o uso da solução de concentração 0,1 M. Observa-se contudo que nestas condições experimentais a extração de Si é realizada juntamente com a de Al da rede que fica depositado, como espécies extra-rede.

As amostras submetidas aos tratamentos alcalino e ácido sequenciais apresentam comportamentos distintos. Quando foi usada a solução alcalina de menor concentração não se observou nenhum efeito relevante nas propriedades texturais. Pelo contrário, quando o tratamento ácido foi realizado sobre a estrutura mais fragilizada, devido à dessilicação com a solução alcalina mais concentrada, a extração de Al a partir de ambos os sistemas porosos internos promoveu a sua interligação, evoluindo-se de uma estrutura 2-D para uma estrutura 3-D. Por outro lado, a deposição contínua de espécies de Al extra-rede no interior dos poros leva a um aumento de seletividade de forma, que se traduz na formação preferencial do isómero de xileno mais importante a nível comercial, o *p*-xileno.

Palavras-chave: MCM-22; Dessilicação; Tratamento ácido; Acidez; isomerização *m*-Xileno

Abstract

The main objective of this work was to study the influence of the desilication method and a combination of alkaline plus acid treatments on the properties of MCM-22 zeolite, using two different base concentrations.

The MCM-22 zeolite synthesized and the post-synthesis modified samples were characterized by powder X-ray diffraction, ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy, SEM, TEM and low temperature N_2 adsorption. The acidity of the samples was studied through pyridine adsorption followed by FTIR spectroscopy and by the analyses of the hydroxyl region. To evaluate the influence of post-synthesis treatments on the acidity and porosity of the samples we used the model reaction of *m*-xylene isomerization.

The generation of mesoporosity was achieved upon alkaline treatment with 0.05 M NaOH solution and practically no additional gain was obtained when the more concentrated solution, 0.1 M, was used. Instead, Al extraction takes place along with Si, as shown by ^{29}Si and ^{27}Al NMR data, followed by Al deposition as extraframework species.

Samples submitted to alkaline plus acid treatments present distinct behaviour. When the lowest NaOH solution was used no relevant effect was observed on the textural characteristics. Additionally, when the acid treatment was performed on an already fragilized MCM-22 structure, due to previous desilication with 0.1M NaOH solution, the extraction of Al from both internal pore systems promotes their interconnection, evolving from a 2-D to a 3-D porous structure. This transformation has a marked effect in the catalytic behaviour, allowing an increase *m*-xylene conversion as a consequence of an easier and faster molecular traffic in the 3-D structure. On the other hand, the continuous deposition of extraframework Al species inside the pores leads to a shape selective effect that privileges the formation of the more important commercial isomer *p*-xylene.

Keywords: MCM-22; Desilication; Acid treatment; Acidity; *m*-Xylene isomerization

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Glossário de abreviaturas e símbolos	xv
Introdução.....	1
Capítulo I – Estudo bibliográfico	3
I.1. Zeólitos.....	3
I.1.1. Generalidades	3
I.1.2. Acidez dos zeólitos.....	4
I.1.3. Zeólito MCM-22	7
I.2. Modificação controlada da porosidade de estruturas zeolíticas por tratamentos pós-síntese	10
I.3. Caracterização de catalisadores zeolíticos	17
I.3.1. Difração de raios-X.....	17
I.3.2. Isotérmicas de adsorção	19
I.3.3. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho.....	24
I.3.4. Reação modelo de isomerização de <i>m</i> -xileno	29
Capítulo II – Síntese e preparação das amostras do zeólito MCM-22	35
II.1. Síntese do zeólito MCM-22	35
II.2. Preparação das amostras por tratamento alcalino	36
II.3. Preparação das amostras por tratamento ácido	36
II.4. Preparação das amostras por ação de radiação de microondas.....	37
Capítulo III – Técnicas de caracterização, apresentação e discussão dos resultados.....	39
III.1. Técnicas de caracterização das amostras.....	39
III.2. Apresentação e discussão dos resultados.....	41
III.2.1. Caracterização físico-química	41

III.2.1.1. Difração de raios-X	41
III.2.1.2. Análise elementar	46
III.2.1.3. Espectroscopia de RMN de ²⁹ Si e ²⁷ Al.....	46
III.2.1.4. Microscopia eletrónica de varrimento e transmissão	50
II.2.1.5. Isotérmicas de adsorção	52
II. 2.1.6. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho	57
III.2.2. Reação modelo de isomerização de <i>m</i> -xileno.....	62
 Capítulo IV – Conclusões e perspetivas futuras.....	 69
 Bibliografia.....	 71
 Anexos.....	 77
 Anexo I – Preparação das amostras	 77
I.1. Reagentes utilizados.....	77
I.2. Montagem usada na síntese do zeólito MCM-22.....	77
I.3. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 (P)	78
I.4. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 na forma amónio.....	78
I.5. Montagem usada na dessilicação por aquecimento convencional e no tratamento ácido	79
I.6. Reator de microondas.....	79
 Anexo II – Técnicas experimentais de caraterização das amostras.....	 80
II.1. Isotérmicas de adsorção	80
II.2. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho	81
 Anexo III – Unidade de ensaios catalíticos – reação de isomerização de <i>m</i> -xileno.....	 84
III.1. Descrição da instalação de testes catalíticos.....	84
III.2. Procedimento experimental	85
III.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa	86
III.4. Tratamento dos cromatogramas.....	87
 Anexo IV – Artigo científico.....	 89

Índice de figuras

Figura 1. Formação dos centros de Brönsted num zeólito por permuta iónica com NH_4NO_3 [6].	6
Figura 2. Formação dos centros ácidos de Lewis por tratamentos térmicos [6].	7
Figura 3. Representação esquemática da estrutura do zeólito MCM-22. A supercavidade é realçada. A região sombreada mostra duas cavidades de anéis de 12 átomos de oxigénio ligadas por um anel duplo de seis átomos de oxigénio (prisma hexagonal), adaptado de [9].	8
Figura 4. Representação esquemática de um cristal do zeólito MCM-22, evidenciando-se a localização das cavidades externas e os canais sinusoidais, adaptado de [12].	9
Figura 5. Condensação das camadas do precursor MCM-22 (P) durante a calcinação originando a estrutura MCM-22, adaptado de [13].	9
Figura 6. Desaluminação por intermédio de tratamento ácido, adaptado de [33, 34].	11
Figura 7. Representação esquemática do processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino, adaptado de [37].	12
Figura 8. Esquema representativo da influência da razão Si/Al na dessilicação do zeólito ZSM-5, adaptado de [44].	14
Figura 9. Representação esquemática da influência do tratamento de dessilicação em meio alcalino (NaOH) e subsequente tratamento ácido (HCl), adaptado de [45].	15
Figura 10. Representação das interação de radiação X com um sólido cristalino [37].	18
Figura 11. Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação da IUPAC. Ponto B: indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada [51].	20
Figura 12. Tipos de histerese [51].	21
Figura 13. Representação das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes [53].	24
Figura 14. Espectro de infravermelho característico das estruturas zeolíticas, apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T (2) e dos grupos OH (3) [37].	25
Figura 15. Interação dos centros de Brönsted e de Lewis com piridina [59].	27
Figura 16. Representação dos isómeros do xileno [62].	30
Figura 17. Mecanismo monomolecular de isomerização de xilenos [2].	31
Figura 18. Mecanismo bimolecular de isomerização de xilenos [2].	32

Figura 19. Difratrogramas relativos ao precursor do zeólito MCM-22 (amostra MCM-22 (P)) e ao zeólito após calcinação (MCM-22).....	41
Figura 20. Difratrogramas da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.	42
Figura 21. Difratrogramas da amostra MCM-22 e das amostras dessilicadas por ação de radiação microondas.	45
Figura 22. Espetros de RMN ²⁹ Si (A) e ²⁷ Al (B) das amostras (a) MCM-22; (b) MCM-22/0,05; (c) MCM-22/0,05/TA; (d) MCM-22/0,1; (e) MCM-22/0,1/TA.....	47
Figura 23. Representação esquemática do zeólito MCM-22 com indicação das 8 posições cristalográficas dos átomos T, adaptado de [46].....	48
Figura 24. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento do zeólito MCM-22	50
Figura 25. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.	51
Figura 26. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra MCM-22 e das amostras tratadas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.	52
Figura 27. Determinação do volume ultramicroporoso (a) e do volume microporoso (b) para a amostra MCM-22 pelo método α_s	54
Figura 28. Distribuição do tamanho de mesoporos para a amostra MCM-22 e amostras tratadas.....	57
Figura 29. Espetros de infravermelho para a amostra: MCM-22, MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA, (a) antes, (b) após adsorção de piridina e (c) diferença dos espectros [(a) -(b)].	58
Figura 30. Espetros de infravermelho de adsorção de piridina para as amostras: (a) MCM-22; (b) MCM-22/0,05; (c) MCM-22/0,05/TA; (d) MCM-22/0,1; (e) MCM-22/0,1/TA.....	60
Figura 31. Variação da conversão de <i>m</i> -xileno (em % molar) em função do tempo de reação para a amostra MCM-22 e amostras tratadas.	63
Figura 32. Montagem usada na síntese do zeólito MCM-22.	77
Figura 33. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 (P).....	78
Figura 34. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 na forma amônio.....	78
Figura 35. Montagem usada para a dessilicção por aquecimento convencional e no tratamento ácido das amostras.....	79
Figura 36. Reator microondas	80

Figura 37. Instalação volumétrica ASAP 2010 Micrometics	81
Figura 38. Apresentação geral da instalação de adsorção de piridina.	82
Figura 39. Aparelho de espectroscopia de infravermelho.	83
Figura 40. Instalação de testes catalíticos usada para a reação de isomerização de <i>m</i> -xileno.	84
Figura 41. Perfil térmico do pré-tratamento das amostras, antes de ocorrer a reação de isomerização de <i>m</i> -xileno.	86
Figura 42. Cromatograma tipo da reação modelo de isomerização de <i>m</i> -xileno.	87

Índice de tabelas

Tabela 1. Valores das diversas bandas características do espectro infravermelho referentes aos quatro modos de vibração da piridina ligada aos centros ácidos.	28
Tabela 2. Percentagem de cristalinidade das amostras tratadas.	43
Tabela 3. Registo do valor das massas ao longo dos tratamentos.	44
Tabela 4. Razão Si/Al da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.	46
Tabela 5. Parâmetros texturais para a amostra MCM-22 e para as amostras tratadas. .	55
Tabela 6. Concentração dos centros ácidos de Brønsted e de Lewis.	61
Tabela 7. Avaliação da percentagem de conversão, razão P/O, razão I/D e percentagem de isomerização relativos aos tempos de reação de 1min (catalisador fresco) e 60 min (catalisador desativado).	64
Tabela 8. Produtos obtidos da reação de isomerização de <i>m</i> -xileno e respetivos tempos de retenção.	87

Glossário de abreviaturas e símbolos

HCl – Ácido clorídrico

B.D.D.T. – Brunauer, Deming, Deming, Teller

B.E.T. – Brunauer, Emmett, Teller

BEA – Zeólito beta, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

DRX – Difração de raios-X

EFAL – Espécies de Al extra-rede (do acrónimo inglês para extra framework aluminium)

FAU – Zeólito faujasite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

FCUL – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

FER – Zeólito ferrierite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

FID – Detector de ionização de chama

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do acrónimo inglês Fourier transform infrared spectroscopy)

ICP – Espectroscopia de emissão com plasma (do acrónimo inglês para induced coupled plasma)

ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do acrónimo inglês para International Union of Pure and Applied Chemistry)

IZA – International Zeolite Association

NaOH – Hidróxido de sódio

MFI – Mordenite framework inverted, denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica ZSM-5

MOR – Zeólito mordenite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

PyH⁺ – Iões piridínio

PyL – Moléculas de piridina coordenadas aos centros ácidos de Lewis

RMN – Ressonância magnética nuclear

SEM – Microscopia electrónica de varrimento (do acrónimo inglês para scanning electron microscopy)

TEM – Microscopia electrónica de transmissão (do acrónimo inglês para transmission electron microscopy)

TMBs – Trimetilbenzenos

WHSV – Velocidade espacial

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

% iso – Percentagem de isomerização

Δ Conv. – Variação da conversão

σ – Espessura média de uma única camada adsorvida

A_{ext} – Área externa

A_{BET} – Área superficial aparente, determinada pelo método BET

a_m – Área ocupada por uma molécula em monocamada

c – Constante da equação B.E.T.

Conv. % – Percentagem de conversão

E_1 – Calor de adsorção relativa a primeira camada

E_L – Calor de condensação de vapor

I/D – Razão entre os produtos de isomerização/ dismutação

N_A – Número de Avogadro

n^{ads} – Quantidade adsorvida

n_m^a – Quantidade adsorvida numa monocamada

n_s – Quantidade adsorvida a $(p/p^0)_s = 0,4$

p/p^0 – Pressão relativa

p^0 – Pressão de saturação do adsorvato

P/O – Razão parafinas/ olefinas

$p/o-X$ – Razão entre os isómeros para/ orto-xileno

V_{meso} – Volume mesoporoso

V_{micro} – Volume microporoso

V_T – Volume total

$V_{\text{supermicro}}$ – Volume supermicroporoso

$V_{\text{ultramicro}}$ – Volume ultramicroporoso

X – Conversão da reação

Introdução

Os zeólitos são uma classe de aluminossilicatos microporosos cristalinos, com poros bem definidos de dimensões moleculares, amplamente utilizados como catalisadores heterogéneos e adsorventes, em vários processos de refinação de petróleo, petroquímica e química fina. As vastas aplicações industriais e comerciais destes materiais devem-se à combinação de uma série de propriedades, como por exemplo, elevada área superficial específica, acidez, capacidade de permuta iónica e seletividade de forma. A maioria destas propriedades surge devido à sua rede cristalina (constituída por canais, cavidades e intersecção de canais) que possui microporos geralmente com diâmetros na ordem de 0,25-1 nm.

Contudo, o carácter puramente microporoso dos zeólitos resulta frequentemente em dificuldades de acesso aos centros ativos e causa limitações significativas no transporte molecular de reagentes e produtos, causando impactos negativos na atividade global do catalisador. Um desempenho mais eficiente dos zeólitos como catalisadores pode ser alcançado com o aumento da acessibilidade aos centros ativos e/ou redução do percurso de difusão nos microporos.

Atualmente umas das metodologias mais usadas para melhorar a eficácia dos catalisadores zeolíticos é a introdução de uma rede secundária de mesoporos conectados com os microporos da estrutura original do zeólito. O material resultante, denominado de zeólito com porosidade hierárquica, com designação inglesa comum de “hierarchical zeolite”, exibe melhoria no acesso molecular aos centros ativos e transporte para dentro e fora dos cristais. Existe uma grande variedade de tratamentos para preparar zeólitos mesoporosos. A extração controlada de silício da rede do zeólito em meio alcalino é um tratamento pós-síntese simples, de baixo custo e eficiente, que tem sido utilizado para a conceção de catalisadores com melhor desempenho catalítico.

O presente trabalho teve como objetivo a síntese do zeólito MCM-22 e estudo das alterações estruturais e texturais, bem como da acidez e do comportamento catalítico deste zeólito por modificação controlada da porosidade por combinação sucessiva dos métodos de dessilicação (desenvolvimento de mesoporosidade) e tratamento ácido (remoção das espécies de alumínio extra-rede formadas durante o

tratamento alcalino). O método de dessilicação foi realizado recorrendo a tratamento alcalino com NaOH e a lavagem ácida foi efetuada usando uma solução de HCl.

O Capítulo I refere-se ao estudo bibliográfico onde se apresenta a estrutura do zeólito MCM-22, bem como os tratamentos pós-síntese para a criação de mesoporosidade, em particular o tratamento de dessilicação. Além disso são também descritas as técnicas utilizadas para caracterização estrutural, textural e da acidez, nomeadamente difração de raios-X, adsorção de azoto a baixa temperatura e adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho. Por último descreve-se a reação modelo escolhida para a caracterização das amostras, reação de isomerização de *m*-xileno.

No Capítulo II apresenta-se, num primeiro ponto, a síntese do zeólito MCM-22, a preparação das amostras dessilicadas por reação com NaOH usando um método de aquecimento convencional, e posterior tratamento ácido. Apresenta-se também a preparação de amostras do zeólito MCM-22 dessilicadas onde o aquecimento da mistura reacional foi obtido por ação de radiação microondas.

No Capítulo III apresentam-se as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras tendo-se recorrido a várias técnicas, como a difração de raios-X, a microscopia eletrónica de transmissão e de varrimento, análise química elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Al e Si (^{27}Al e ^{29}Si MAS NMR), e a adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. A acidez das amostras do zeólito MCM-22 foi caracterizada por adsorção de piridina nos centros ácidos, acompanhada por espectroscopia de infravermelho (FTIR). O comportamento catalítico das amostras foi estudado através da reação modelo de isomerização de *m*-xileno a fim de avaliar a influência dos tratamentos na acidez e porosidade das amostras.

Por último, no Capítulo IV são apresentadas as conclusões deste trabalho, bem como as perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo I – Estudo bibliográfico

I.1. Zeólitos

I.1.1. Generalidades

A história dos zeólitos começou em 1756, com a descoberta, pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Crönsted, de um mineral, a estilbite, que intumescia quando aquecido por uma chama [1]. A esta nova família de cristais (aluminossilicatos hidratados), Crönsted deu o nome de zeólitos, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos*, que significa “pedra que ferve”. Durante cerca de 200 anos, os zeólitos foram essencialmente usados em joalheria devido à beleza dos cristais. O surgimento dos zeólitos sintéticos e a descoberta de grandes bacias sedimentares veio, todavia, alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações.

Os primeiros zeólitos sintéticos (X, Y e A) encontraram rapidamente aplicações em três grandes áreas: (i) adsorção: inicialmente utilizados na secagem de gases refrigerantes e de gás natural e, posteriormente, na separação de *n*-isobutano sobre zeólito A (Processo ISOSIV, 1959); (ii) catálise: utilização dos zeólitos X e Y em isomerização (1959) e *cracking* (1962); e (iii) permuta iónica: substituição, nos detergentes, de polifosfatos poluentes pelo zeólito A (1974).

Estruturalmente, os zeólitos são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , onde T representa os átomos de silício ou alumínio (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si através de átomos de oxigénio comuns para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (as malhas elementares). A fórmula estrutural dos zeólitos, isto é, a composição das malhas elementares é $M_{x/n} (AlO_2)_x (SiO_2)_y$, onde *n* é a valência do catião M, *x* + *y* o número total de tetraédricos SiO_4 ou AlO_4^- por malha elementar e *y/x* a razão atómica Si/Al, que pode variar desde o valor mínimo de 1 (regra de Loewenstein) até infinito.

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por catiões (Na^+ , Ca^{2+} , H^+ , entre outros), sendo designados como catiões de compensação, que podem ser substituídos por outros por permuta iónica [2]. A posição, o tamanho e o número de catiões pode alterar significativamente as propriedades dos zeólitos. Quando os catiões

são prótons (H^+), significa que são criados centros ácidos de Brønsted no zeólito. Os zeólitos com este tipo de cátions são ácidos e catalisam reações de *cracking*, alquilação, acilação, desidratação e reações de isomerização [3].

A maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T (em que T é Al ou Si), com 8, 10 ou 12 átomos, presentes nas aberturas dos poros mais largos:

- Zeólitos de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;

- Zeólitos de poros intermédios – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm;

- Zeólitos de poros largos – aberturas com 12 átomos T e de diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

Para designar as estruturas zeolíticas, a Comissão da “International Zeolite Association” (IZA) definiu um código composto por três letras maiúsculas, que se baseia na unicidade da estrutura dos zeólitos, por exemplo, FAU corresponde à estrutura da Faujasite, à qual pertencem os zeólitos X e Y [2].

No presente trabalho utilizou-se o zeólito MCM-22, cuja estrutura se apresenta adiante.

I.1.2. Acidez dos zeólitos

Os catalisadores zeolíticos podem ser utilizados como catalisadores ácidos, básicos, ácido–básicos, redox, ou ainda bifuncionais. A sua maior utilização é no campo da catálise ácida e bifuncional [2].

As reações de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por centros ácidos protônicos. Os centros de Lewis do catalisador não intervêm diretamente nas reações, embora possam aumentar a força ácida dos centros protônicos circundantes. Em catálise ácida, a atividade dos zeólitos depende da concentração e da atividade dos centros ácidos protônicos. A atividade pode depender bastante da localização dos centros ativos. Evidentemente, os centros

localizados em microporos demasiado pequenos para serem acessíveis às moléculas de reagente são inativos. No entanto, mesmo para os centros acessíveis, a atividade pode ser significativamente afetada quer por limitações difusionais, quer por impedimentos estereoquímicos à formação de intermediários reacionais e/ou estados de transição, ou aumentada pelo confinamento das moléculas de reagente nos microporos [4].

Para descrever a acidez dos zeólitos é necessário distinguir a natureza dos centros ácidos, os quais podem ser centros de Brønsted ou centros de Lewis. Os primeiros são capazes de ceder protões a espécies básicas, pelo que também são designados por centros protónicos. Os centros de Lewis, são capazes de aceitar pares eletrónicos de espécies básicas de Lewis.

Os centros ácidos de Brønsted têm origem na substituição de um átomo de Si no tetraédrico SiO_4 , por um alumínio trivalente, originando um tetraédrico AlO_4^- . Esta substituição origina um excesso de carga negativa que terá de ser neutralizada por um ião positivo, geralmente sódio [5].

Um modo fácil de colocar o zeólito na forma ácida consiste no tratamento com sais de amónio, seguido de calcinação a temperaturas superiores a 315 °C para decompor os iões NH_4^+ em NH_3 e H^+ , não ocorrendo alteração da estrutura zeolítica. Os protões ficam ligados aos átomos de oxigénio da malha formando os grupos OH^- . Desta forma, os centros ativos formados são conhecidos como centros ácidos de Brønsted e o zeólito fica com a capacidade de ceder protões a um reagente adsorvido, como se pode verificar pelo esquema da Figura 1 [6].

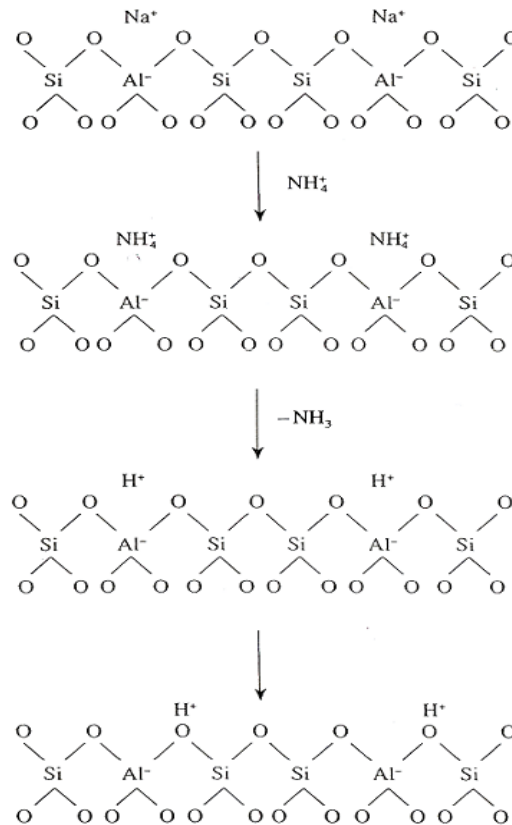


Figura 1. Formação dos centros de Brønsted num zeólito por permuta iónica com NH_4NO_3 [6].

A acidez protónica dos zeólitos provém sobretudo dos grupos hidroxilo em ponte $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$. A atividade destes centros ácidos está relacionada com o seu número (densidade de centros ácidos), com a sua localização na rede cristalina (acessibilidade) e com a sua força. O número e a força dos centros ácidos dependem de fatores como a razão Si/Al e a distribuição topológica dos átomos de alumínio e de silício na rede estrutural do zeólito. A modificação dos zeólitos por desaluminação permite aumentar o carácter ácido dos centros protónicos. A força ácida atinge assim um máximo a partir de uma determinada razão Si/Al que é característica de cada zeólito [3].

Os centros ácidos de Brønsted podem ser desidroxilados a temperaturas superiores a 400 °C para formar os centros ácidos de Lewis, como mostra a Figura 2.

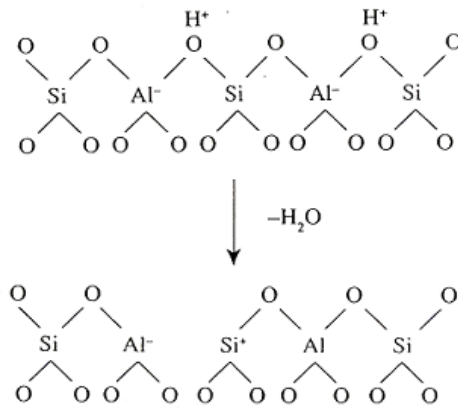


Figura 2. Formação dos centros ácidos de Lewis por tratamentos térmicos [6].

I.1.3. Zeólito MCM-22

O zeólito MCM-22 (Mobil Crystalline Material 22) é um zeólito de poros intermédios, que pertence à classe dos zeólitos ricos em silício de topologia MWW. Foi sintetizado pela primeira vez em 1990 nos laboratórios da Mobil Oil Corporation [7, 8]. Na figura seguinte encontra-se um esquema que ilustra a estrutura do zeólito MCM-22.

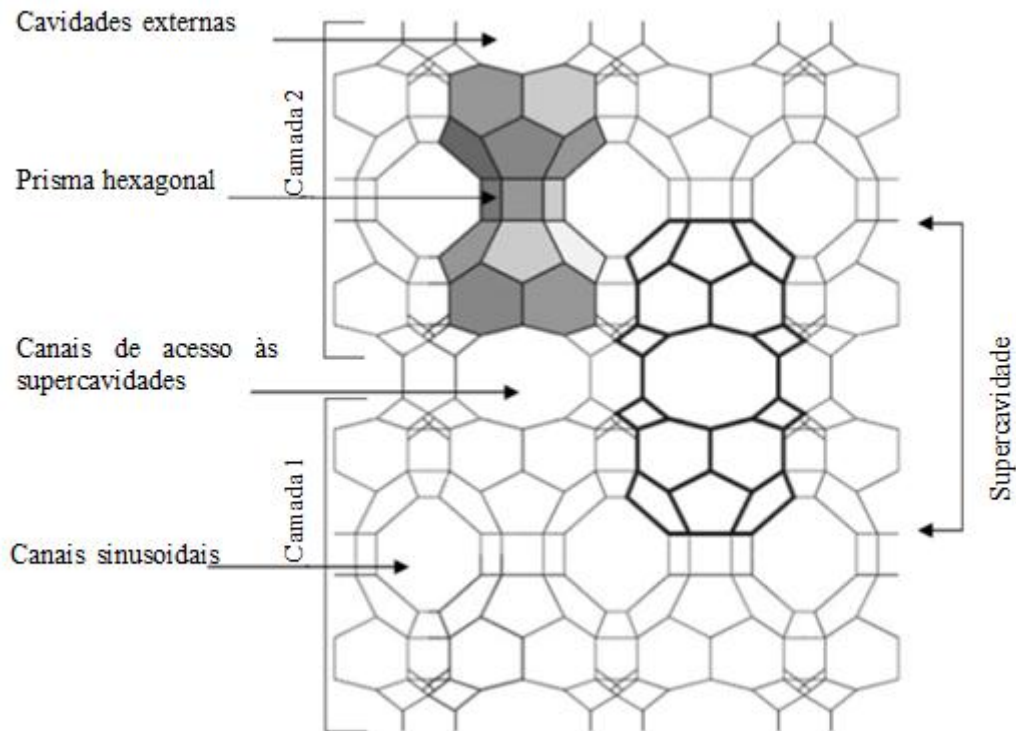


Figura 3. Representação esquemática da estrutura do zeólito MCM-22. A supercavidade é realçada. A região sombreada mostra duas cavidades de anéis de 12 átomos de oxigênio ligadas por um anel duplo de seis átomos de oxigênio (prisma hexagonal), adaptado de [9].

O zeólito MCM-22 possui uma estrutura constituída por dois sistemas porosos independentes. O primeiro sistema poroso, bidimensional, é constituído por canais sinusoidais com 10 átomos de oxigênio, com dimensões de 0,41 por 0,51 nm. Ao longo destes canais existem pequenas cavidades, de 0,64 por 0,69 nm. O segundo sistema de poros, bidimensional que está entre camadas, é constituído por grandes cavidades cilíndricas (supercavidades), definidas por um diâmetro interno livre de 0,71 nm circunscritas por anéis de 12 átomos de oxigênio com 1,82 nm de altura. O acesso às supercavidades faz-se através de aberturas de 0,4 nm por 0,55 nm (anéis de 10 átomos de oxigênio). As supercavidades estão empilhadas umas sobre as outras por anéis de 6 átomos de oxigênio (prisma hexagonal) [10]. Adicionalmente este zeólito possui também cavidades na superfície externa dos cristais correspondentes às meias-supercavidades, constituídas por 12 átomos de oxigênio, definidas por um diâmetro interno livre de 0,70 nm e 0,71 nm de altura, a Figura 4 evidencia as cavidades externas e os canais sinusoidais num cristal de zeólito MCM-22 [11].

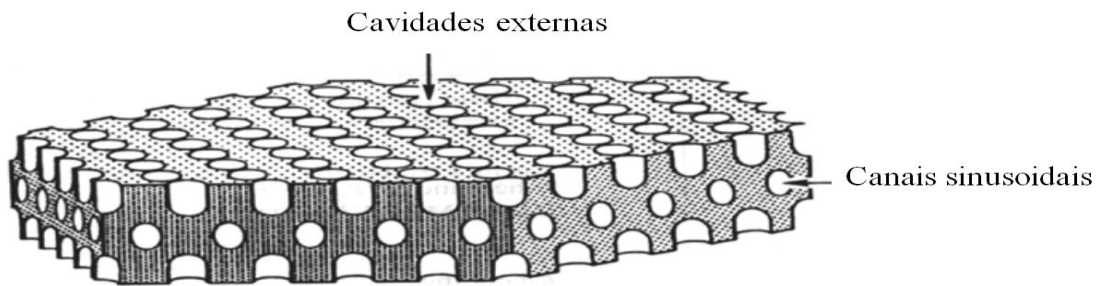


Figura 4. Representação esquemática de um cristal do zeólito MCM-22, evidenciando-se a localização das cavidades externas e os canais sinusoidais, adaptado de [12].

Para a obtenção deste zeólito primeiramente prepara-se um precursor, designado geralmente por MCM-22 (P), que se apresenta sob a forma laminar, sendo as camadas constituídas pelos canais sinusoidais e pelas cavidades externas. A condensação dos grupos silanóis terminais, localizados ao nível das cavidades externas, conduz à formação das supercavidades durante a etapa de calcinação originando assim a estrutura do zeólito MCM-22, como está representado na figura seguinte [13].

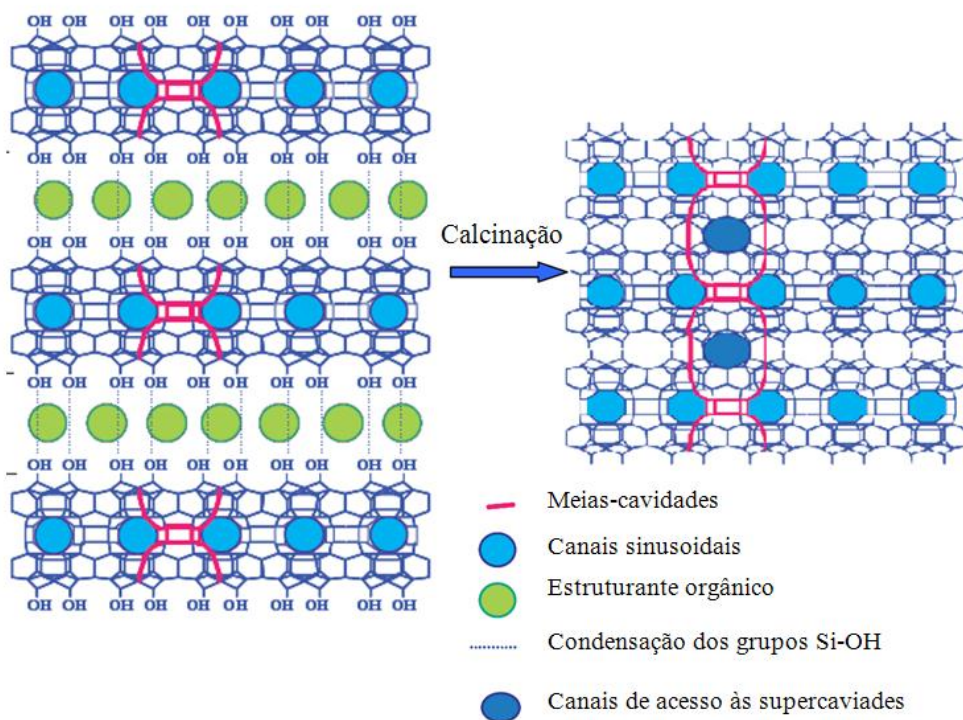


Figura 5. Condensação das camadas do precursor MCM-22 (P) durante a calcinação originando a estrutura MCM-22, adaptado de [13].

O zeólito MCM-22 é utilizado em processos industriais pela Mobil na alquilação em fase líquida de benzeno com eteno, para produzir etilbenzeno (Mobil/Raytheon EBMax) e produção de cumeno através da alquilação direta do benzeno com propeno (Mobil Badger cumene processes) [14]. Devido à sua estrutura porosa, este material combina as características dos zeólitos com anéis de 10 e 12 átomos de oxigénio o que o torna muito promissor para reações catalíticas [15], tais como *cracking* catalítico de alcanos [16] e alcenos [17], isomerização de alcenos [18], isomerização de xilenos [8, 19], alquilação de aromáticos [20], dismutação de aromáticos [21], etc.

I.2. Modificação controlada da porosidade de estruturas zeolíticas por tratamentos pós-síntese

Para um dado material zeolítico, as estratégias elementares para melhorar o percurso difusional são: redução do comprimento de difusão dos canais microporosos ou aumento do diâmetro dos poros. Em zeólitos, isto pode ser conseguido, diminuindo o tamanho do cristal ou através da criação de um sistema poroso adicional (mesoporos) em simultâneo com a microporosidade intrínseca do zeólito, isto é, pelo estabelecimento de um sistema poroso hierárquico [22].

Existem diversos métodos que possibilitam a modificação e ajuste das propriedades texturais de estruturas zeolíticas que permitem aumentar o seu desempenho catalítico. Estes métodos podem ser divididos em modificações durante a síntese e pós-síntese. Nos métodos de modificação da porosidade de estruturas zeolíticas por tratamentos pós-síntese que provocam o aparecimento de mesoporos incluem-se os métodos de dessilicação e de desaluminação [23].

O processo de desaluminação consiste na remoção seletiva de alumínio da rede do zeólito. Este processo pode ser efetuado através de, por exemplo, um tratamento térmico de *steaming*, por intermédio de tratamento ácido, ou a utilização de agentes complexantes.

O tratamento de *steaming* é um tratamento térmico efetuado sob fluxo de vapor de água a temperaturas elevadas [24-26]. Durante o contacto com o vapor de água, a

ligação Al-O-Si é hidrolisada e o alumínio é removido da rede zeolítica originando uma lacuna na rede e material amorfo. Este material amorfo é uma fonte de átomos de silício, que pode posteriormente preencher os locais deixados pelos átomos de alumínio. A principal desvantagem deste método é a amorfização de uma parte da estrutura cristalina o que leva a uma diminuição da cristalinidade e conseqüentemente uma redução da quantidade de fase ativa. Parte da porosidade fica preenchida com material amorfo originando igualmente o bloqueio parcial dos centros ativos. Por outro lado, o número e a natureza dos centros ácidos são alterados pela extração do alumínio. Todas estas mudanças têm conseqüências diretas na atividade catalítica e na desativação do catalisador [27].

A desaluminação por tratamentos ácidos é realizada com soluções mais ou menos diluídas de ácido clorídrico, nítrico ou oxálico [28, 29]. A natureza do ácido usado tem grande influência na formação de mesoporos. Esta técnica foi primeiramente descrita por Barrer e Makki na década de 1960, os quais observaram um aumento da razão Si/Al do zeólito natural clinoptilonite ao submetê-lo a tratamento ácido [30]. Recentemente a clinoptilonite desaluminada em meio ácido tem sido aplicada à adsorção e separação de n-parafinas [31]. O tratamento ácido para além da formação de mesoporos é também usado para remover o material extra-rede criado pelo tratamento de *steaming* [32]. Na figura seguinte está esquematizado o processo de desaluminação por tratamento ácido.

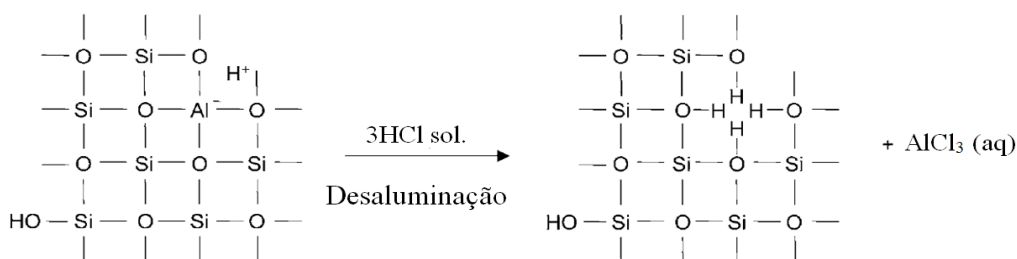


Figura 6. Desaluminação por intermédio de tratamento ácido, adaptado de [33, 34].

A remoção de alumínio da rede para posições extra-rede tem incidência direta nas propriedades ácidas do zeólito, mais concretamente nos centros de Brönsted [27]. Além disso, para zeólitos com elevado teor em silício, como no caso das estruturas do tipo MFI os tratamentos de desaluminação dificilmente promovem a formação de

mesoporos, uma vez que não são criados defeitos em número significativo na rede do zeólito devido à concentração relativamente baixa de alumínio [2]. A mesoporosidade criada por este processo é essencialmente eficaz para zeólitos com uma concentração relativamente elevada de alumínio, como é o caso do zeólito Y e da mordenite [35].

O tratamento com soluções alcalinas em condições controladas permite a criação de mesoporos, através da remoção seletiva de silício da rede do zeólito, preservando não só a cristalinidade das estruturas zeolíticas mas também as propriedades ácidas. Este método é designado por dessilicação [36]. A Figura 7 esquematiza o processo de dessilicação, através da hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al mediante tratamento com uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio (NaOH).

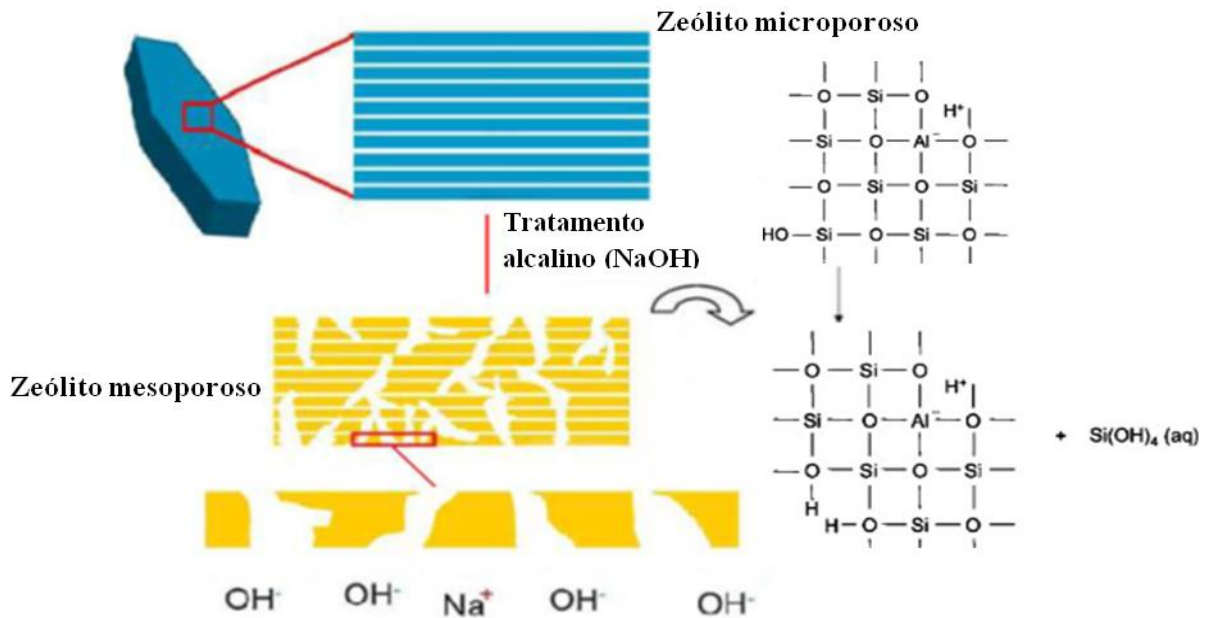


Figura 7. Representação esquemática do processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino, adaptado de [37].

Os primeiros estudos sistemáticos do método de dessilicação foram realizados por Le Van Mao *et al.*[38], que reportaram a remoção seletiva de silício a partir de estruturas zeolíticas, utilizando carbonato de sódio (Na_2CO_3). Ogura *et al.* [39] descreveram a melhoria das propriedades catalíticas do zeólito ZSM-5 após tratamento alcalino com NaOH, e atribuíram as suas observações à melhoria das propriedades de difusão do material devido à mesoporosidade. Junge *et al.* [40] estudaram o *cracking* catalítico do n-octano usando o zeólito MFI tratado com NaOH e observaram uma

melhoria na produção de propeno devido à rápida difusão dos produtos primários. Estudos posteriores em torno da otimização das condições de dessilicação não apenas na estrutura ZSM-5 mas também sobre o efeito do tratamento alcalino em outros zeólitos, como o zeólito BEA [41], FER [22] e MOR [42, 43], comprovaram que a dessilicação é um método eficaz, simples e versátil de criar mesoporosidade sem alterar significativamente as propriedades ácidas das estruturas zeolíticas.

Existem vários parâmetros que influenciam a dessilicação dos zeólitos, nomeadamente a razão Si/Al, a duração do tratamento, a temperatura, bem como o tipo e concentração da base utilizada. Estes parâmetros dependem das características das estruturas zeolíticas.

O desenvolvimento de mesoporosidade, através da extração de Si é determinada fundamentalmente pela razão de Si/Al do zeólito. Com efeito, devido a presença da carga negativa dos tetraedros AlO_4^- a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH^- é prejudicada em comparação com a clivagem relativamente fácil da ligação Si-O-Si na ausência de alumínio vizinhos. O número de alumínio da rede é determinante para o processo de extração de Si e, conseqüentemente, para a formação de mesoporos [37]. Gröen *et al.* [44] demonstraram que a razão Si/Al óptima que conduz à obtenção de uma maior área de mesoporos para o zeólito ZSM-5 situa-se entre 25-30, como se esquematiza na figura seguinte.

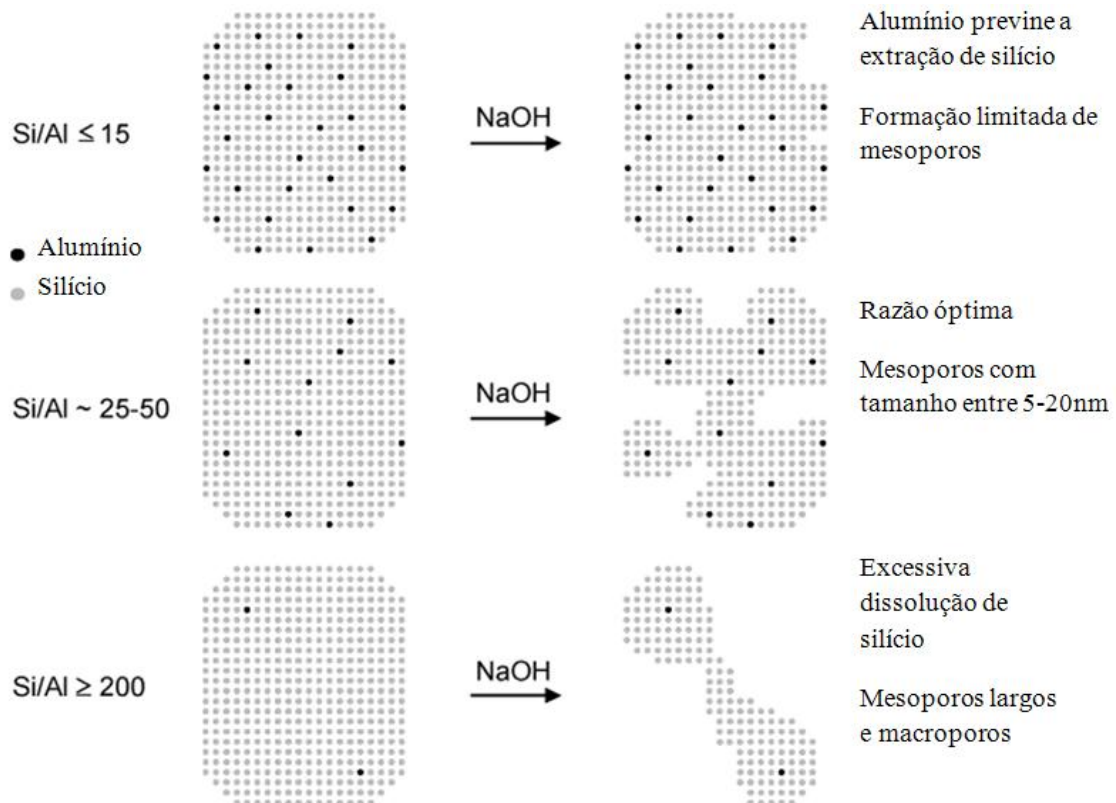


Figura 8. Esquema representativo da influência da razão Si/Al na dessilicação do zeólito ZSM-5, adaptado de [44].

A combinação dos métodos de dessilicação e posterior tratamento ácido foi investigada por Verboekend *et al.* [45] a fim de estudar a influência dos tratamentos alcalino e ácido sequenciais sobre o zeólito ZSM-22. Na Figura 9 apresenta-se um esquema da influência dos tratamentos sequenciais alcalino e ácido.

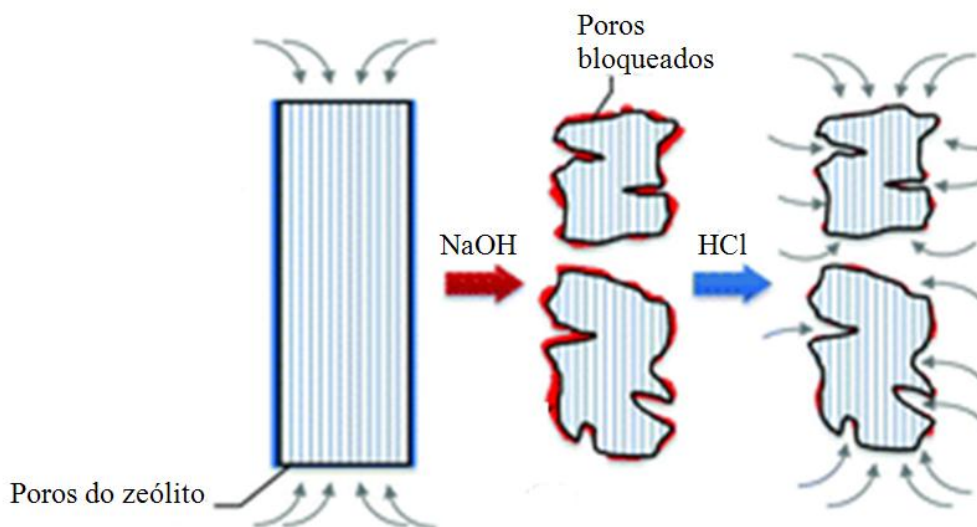


Figura 9. Representação esquemática da influência do tratamento de dessilicação em meio alcalino (NaOH) e subsequente tratamento ácido (HCl), adaptado de [45].

Através da figura anterior pode-se verificar que na amostra de partida o Al (indicado a azul) está localizado principalmente na superfície externa do zeólito, por isso os microporos são apenas acessíveis a partir da parte superior e inferior das cristalites. Após tratamento alcalino, é introduzida mesoporosidade intra e intercristalina e os cristais apresentam-se mais finos e fragmentados. Os cristais da amostra dessilicada apresentam uma cobertura significativa de depósitos de Al na superfície exterior (indicado a vermelho), o que conduz a um bloqueio de poros. Após subsequente tratamento ácido, uma grande quantidade desses depósitos de Al é extraída da superfície externa, resultando numa maior acessibilidade através da mesoporosidade anteriormente adquirida. A mesoporosidade desenvolvida neste método traz novas perspectivas para aplicações catalíticas deste zeólito devido à estrutura hierárquica obtida após os tratamentos [45].

O zeólito MCM-22 é considerado um zeólito com grande potencial de aplicação, devido à sua estrutura porosa particular com três sistemas porosos independentes (meias supercavidades na superfície externa, canais sinusoidais e supercavidades internas). van Miltenburg e Pawlesa [46] demonstraram que a dessilicação da estrutura MCM-22 resultou na formação de mesoporos mas também na destruição parcial da estrutura do zeólito, o que mostra que se trata de uma estrutura sensível. Noutro estudo desenvolvido

por van Miltenburg, Menorval e Stocker [47] sobre a dessilicação do mesmo zeólito o tratamento alcalino com NaOH em condições controladas resultou na conexão entre os dois sistemas de poros internos, passando assim de uma estrutura bidimensional para tridimensional. No presente estudo pretende-se estudar a influência dos tratamentos sequenciais de dessilicação e tratamento ácido na modificação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e na acidez do zeólito MCM-22, bem como o efeito destes tratamentos no comportamento catalítico recorrendo à reação modelo de isomerização de *m*-xileno.

Dessilicação sob o efeito da radiação por microondas

A radiação microondas é uma forma de radiação eletromagnética de baixa frequência do espectro eletromagnético (desde 300 até 300 000 MHz). Nesta gama de energia apenas a rotação molecular sofre alterações, não sendo afetada a estrutura molecular; assim o efeito de absorção de radiação microondas é puramente cinético. O aquecimento por microondas é geralmente utilizado em reações lentas onde é requerida elevada energia de ativação para a reação. Com a elevada energia molecular produzida através da transferência de energia de microondas, as reações que exigiam muitas horas ou até mesmo dias para estarem completas podem ser realizadas em minutos. [48]

A síntese de zeólitos mediada por ação de radiação microondas tem sido largamente estudada desde há mais de 15 anos. As principais vantagens do aquecimento por microondas, em comparação com o aquecimento convencional, estão relacionadas com os tempos de cristalização que são muito curtos, e por outro lado é conseguido um melhor controlo e distribuição tanto a nível granulométrico como em termos morfológicos. Estes efeitos estão relacionados com o facto do tempo de aquecimento induzido pela radiação de microondas ser rápido e uniforme e haver uma interação seletiva com determinados reagentes ou solventes.

Abelló e Pérez-Ramírez [49], descreveram pela primeira vez o efeito do tratamento alcalino por ação de radiação microondas na formação de mesoporosidade no zeólito ZSM-5, comparando este tratamento com o convencional, constatando que se trata de uma técnica promissora, porque em comparação com o aquecimento convencional, permite gerar mesoporosidade de uma forma rápida, simples e utilizando energia de modo mais eficiente.

Este método de tratamento alcalino foi também já ensaiado com sucesso no caso da estrutura da mordenite [48] e pode ser alargado e aplicado a outros zeólitos. Assim, um dos objetivos do estudo foi confrontar o processo de dessilicação do zeólito MCM-22 com solução de NaOH sob aquecimento convencional e radiação microondas.

I.3. Caracterização de catalisadores zeolíticos

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas propriedades, como a atividade, seletividade e estabilidade [4].

As propriedades catalíticas dos zeólitos dependem das condições operatórias escolhidas para levar a cabo as transformações desejadas e também das propriedades físico-químicas dos próprios zeólitos [2]. O objetivo deste capítulo é fazer uma breve descrição de como estas propriedades podem ser caracterizadas, tendo em conta as propriedades dos catalisadores que são mais relevantes para o estudo da estrutura zeolítica no trabalho em questão.

De seguida são apresentadas algumas das técnicas de caracterização empregues neste trabalho. A caracterização estrutural foi efetuada a partir da análise dos difractogramas de raios-X, enquanto que a caracterização textural foi feita através dos resultados de adsorção de azoto a -196 °C. Relativamente à acidez as amostras foram caracterizadas por adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho. Foi ainda usada a reação catalítica modelo de transformação do *m*-xileno com o objetivo de estudar o efeito dos tratamentos efectuados na acidez e porosidade das amostras.

I.3.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é o método mais utilizado na identificação de estruturas cristalinas. Os difratogramas resultam da interferência entre as ondas associadas aos raios-X, radiação eletromagnética da mesma natureza da luz, fortemente energética devido ao seu pequeno comprimento de onda, e a nuvem eletrónica dos constituintes da rede cristalina. A análise dos difratogramas permite assim deduzir a distribuição dos átomos, iões ou moléculas numa rede cristalina [50].

Nos sólidos cristalinos, existem planos compostos pelas camadas de átomos dispostos segundo o arranjo estrutural próprio. Estes planos apresentam uma elevada densidade atômica e conseqüentemente eletrônica. Este facto leva a que a quantidade de fotões difratados por colisão elástica com os eletrões seja elevada, promovendo um fenómeno de interferência dos fotões difratados. Se a geometria formada pela disposição dos planos cristalinos com o ângulo de incidência da radiação permitir que os vários fotões difratados pelos diferentes planos se encontrem em fase, a interferência é construtiva e será observada a difração. A Figura 10 ilustra o fenómeno de difração de raios-X pelos planos atômicos de um sólido cristalino. Como se pode verificar, é possível que haja mais do que um plano a contribuir para a difração de um dado ângulo, o que origina uma maior intensidade da radiação difratada [37].

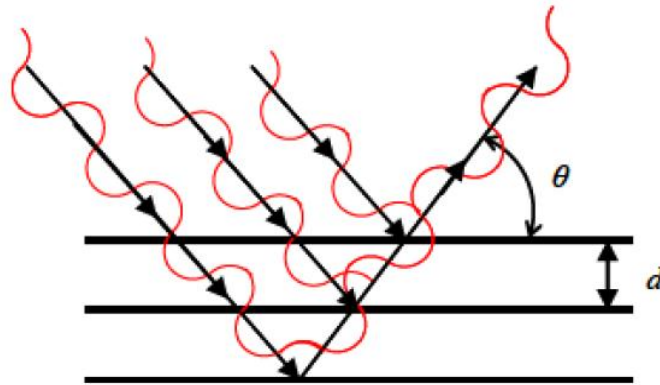


Figura 10. Representação das interação de radiação X com um sólido cristalino [37].

Na difração de raios-X pelo método dos pó a amostra é constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalites que estão em posição para que uma dada família de planos hkl , cumpra a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d(hkl) \text{ sen}\theta$) para um dado ângulo de incidência θ . Na expressão da Lei de Bragg n representa o número inteiro de comprimentos de onda, θ é o ângulo de *Bragg*, d a distância entre os planos inter-reticulares e hkl os índices de *Miller* da família de planos hkl . Os índices de *Miller* hkl são números inteiros que correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a , b e c e as distâncias de intersecção dos respetivos planos nos eixos cristalográficos [50].

I.3.2. Isotérmicas de adsorção

Sendo a catálise um fenómeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição da dimensão dos poros de um catalisador é uma ferramenta essencial na interpretação dos resultados catalíticos dado que os centros ativos se encontram maioritariamente no interior dos poros do catalisador. A adsorção de gases, como o azoto, é uma aproximação convencional e clássica usada para caracterizar a micro ($L < 2$ nm) e mesoporosidade ($2 \text{ nm} < L < 50$ nm) nos materiais porosos. Neste trabalho recorreu-se ao traçado das isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C.

Uma isotérmica de adsorção representa a relação entre a pressão parcial de adsorvato (aquele que está a ser adsorvido no processo) e a quantidade adsorvida a temperatura constante. A determinação experimental das isotérmicas de adsorção pode ser feita recorrendo a métodos dinâmicos ou estáticos. Em ambos os casos tem que se proceder à degasificação prévia do sólido por aquecimento com evacuação, de modo a remover os gases ou vapores que se encontrem adsorvidos à superfície dos sólidos.

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos, estando associado um determinado mecanismo de adsorção a cada um dos tipos. Assim, através da observação das isotérmicas experimentais é desde logo possível concluir acerca da textura porosa do material. Na Figura 11 estão representados os seis tipos de isotérmicas consideradas na classificação da IUPAC [51].

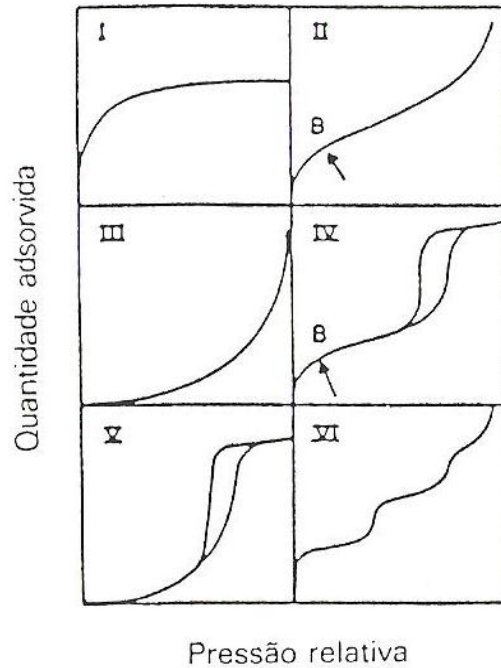


Figura 11. Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação da IUPAC. Ponto B: indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada [51].

Nas isotérmicas do tipo I, ou isotérmicas de Langmuir, verifica-se a existência de um patamar que começa a pressões relativas baixas, esta isotérmica é característica de sólidos microporosos. O patamar está associado ao preenchimento completo dos poros sendo por isso a sua altura proporcional ao volume de microporos.

As isotérmicas do tipo II e III são características da adsorção em multicamadas. Estas podem ocorrer em sólidos não porosos (adsorção na superfície geométrica das partículas do material), em sólidos macroporosos ou ainda em sólidos mesoporosos que possuam uma geometria tal que a condensação só ocorre à pressão de saturação. O ponto B assinalado na Figura 11, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada

As isotérmicas do tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao preenchimento de todos os poros com adsorvato no estado líquido. Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

Por sua vez, a isotérmica de adsorção do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, a adsorção ocorre de camada em camada (tipo degrau).

Como pode ser observado na figura anterior, em isotérmicas do tipo IV e V verifica-se um efeito de histerese, que está associado às diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e evaporação do líquido nos poros. Segundo a IUPAC, podem ser identificados quatro tipos de histerese, estando cada tipo associado a uma dada geometria de poros.

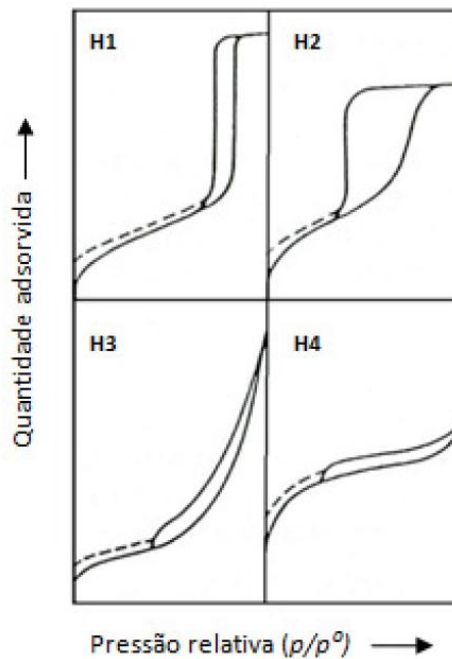


Figura 12. Tipos de histerese [51].

No caso da histerese tipo H1, verifica-se a existência de dois ramos da isotérmica quase paralelos. Este tipo de histerese é característico de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, dispostas de forma regular. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos em ambas as extremidades. De salientar que os ramos da isotérmica são tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho dos mesoporos.

Na histerese tipo H2, em que o ramo de desadsorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida.

Para histerese tipo H3, tem-se os dois ramos da isotérmica a tender assintoticamente para a vertical para $p/p^0=1$. Este tipo de histerese ocorre no caso da

existência de agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros em fenda.

Por último, na histerese tipo H4, os dois ramos da isotérmica apresentam-se quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está associado a poros estreitos em fenda, o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporos [4, 5].

Existem vários métodos para analisar as isotérmicas de adsorção, de modo a obter os diversos parâmetros texturais. É usual utilizar-se o modelo BET, proposto por Brunauer, Emmet e Teller para a determinação da área superficial específica. Contudo para amostras microporosas o significado da área BET é pouco preciso, sendo considerada uma área superficial aparente [52].

O modelo BET baseia-se no modelo cinético proposto por Langmuir, mas admite adsorção em multicamada. Após vários pressupostos obtém-se a equação de BET na forma linearizada [37].

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m^a c} (p/p^0)$$

Em que, n^{ads} representa a quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T , p^0 é a pressão de saturação do vapor, n_m^a é a quantidade adsorvida necessária para preencher a monocamada e c é a constante de BET $c = \exp \frac{(E_1 - E_L)}{RT}$, onde E_1 é o calor de adsorção relativo à primeira camada e E_L o calor de condensação de vapor.

Representando $p/n^a (p^0-p)$ em função de p/p^0 obtém-se uma reta de declive $\alpha = \frac{c-1}{n_m^a c}$ e ordenada na origem $i=1/(n_m^a c)$, Logo, $n_m^a = 1/(\alpha+i)$. Uma vez que n_m^a representa a quantidade de adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada, a área específica do sólido A_{BET} define-se por:

$$A_{BET} = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m$$

sendo, N_A o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m a área ocupada por uma molécula de azoto adsorvido na monocamada. A zona de validade da equação de BET é restrita à parte inicial da isotérmica, geralmente para valores de p/p^0 entre 0,05 e 0,30 [4].

Além da área BET é também importante determinar o volume poroso. Os métodos de determinação do volume poroso baseiam-se numa comparação entre a isotérmica experimental e isotérmicas de referência obtidas em sólidos não porosos, sendo eles o método t e o método α_s .

No método t , considera-se que a espessura estatística do filme adsorvido, t , pode ser estimada coma seguinte relação:

$$t = (n^{ads} / n_m^a) \sigma$$

sendo n^{ads} a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, n_m^a a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e σ a espessura média de uma única camada adsorvida. Para o cálculo do parâmetro t utiliza-se a equação de Harkins-Jura [53,54]:

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

A curva t obtêm-se representando a quantidade adsorvida, n^{ads} , em função de t .

No método α_s também se utilizam isotérmicas de referência, este método torna-se mais eficiente devido à possibilidade de se poder escolher o material onde se determina a curva de referência. Sendo assim, pode-se selecionar o material de referência cujas caraterísticas químicas mais se assemelham ao material em estudo.

Na curva α_s , n_m^a é substituído por n_s que representa a quantidade adsorvida a $(p/p^0) = 0,4$, de forma a garantir o preenchimento dos microporos. Assim, a isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso (curva α_s) é obtida pelo gráfico de α_s versus p/p^0 , sem ser necessário determinar a capacidade da monocamada.

Na Figura 13 estão representados três tipos caraterísticos de representações t ou α_s .

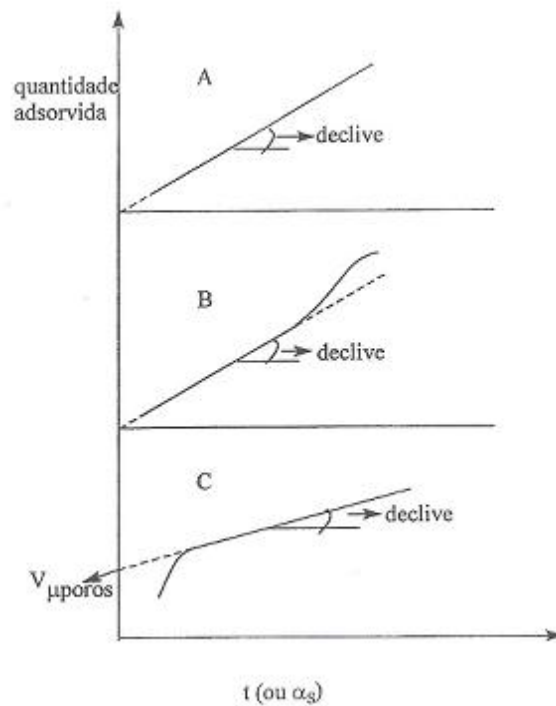


Figura 13. Representação das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes [53].

No caso A, a representação é linear desde a origem, o que traduz um sólido sem porosidade. No caso B, observa-se um desvio positivo para valores elevados de t ou α_s , que revela efeitos de capilaridade e mostra que o sólido é mesoporoso. Por último, no caso C, os desvios negativos para baixos valores de t ou α_s indicam a existência no de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas [53].

I.3.3. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho

A avaliação das características ácidas de um catalisador implica o conhecimento da natureza e força dos centros ácidos e também da densidade desses mesmos centros [4]. O método empregue neste trabalho para a determinação da acidez do zeólito MCM-22 foi o de adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito útil em análise estrutural de compostos. Por ser um método simples é a técnica qualitativa ideal para uma caracterização preliminar [55]. Esta técnica baseia-se nas interações da matéria com

radiação eletromagnética, na região do infravermelho. Esta radiação é absorvida pela molécula e o relaxamento é efetuado por variação de estados vibracionais. O tipo de estados vibracionais e os respectivos comprimentos de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula. Por este motivo, o espectro de absorção de infravermelho de uma dada molécula é característico da mesma, o que confere a esta técnica uma aplicabilidade qualitativa útil.

O espectro de infravermelho pode ser apresentado sob a forma de percentagem de transmitância ou absorvância em função do número de onda. A relação entre a absorvância e a transmitância pode ser expressa pela lei de Beer-Lambert através da equação $A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log(I_0/I_t)$, sendo $T = I_0/I_t$, logo $A = -\log T$. ε representa a absorvidade molar, c a concentração molar, l a espessura da célula (percurso óptico), I_0 a intensidade da luz incidente e I_t a intensidade da luz transmitida. Pode-se ainda dizer, que se a radiação atravessa um meio sem haver absorção, então a absorvância desta é zero e a percentagem de transmitância é 100% [56]. A Figura 14 apresenta o espectro de infravermelho característico de um zeólito com as diferentes regiões assinaladas.

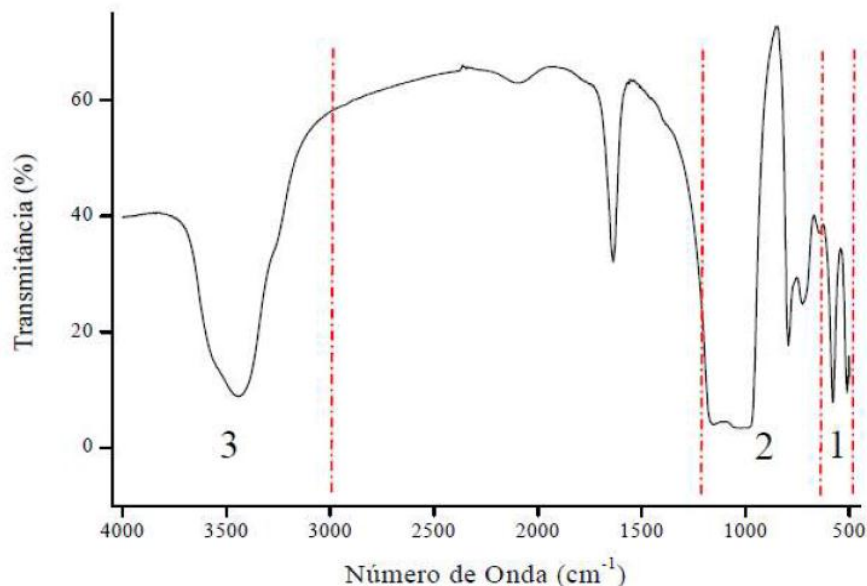


Figura 14. Espectro de infravermelho característico das estruturas zeolíticas, apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T (2) e dos grupos OH (3) [37].

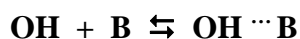
Um espectro de infravermelho típico de um zeólito compreende essencialmente três zonas características. A primeira, entre 500 e 650 cm^{-1} refere-se às vibrações do anel duplo. Entre 650 e 1200 cm^{-1} encontram-se as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T–O–T. As vibrações a frequências superiores a 3000 cm^{-1} são referentes aos grupos T-OH. A presença de água na estrutura zeolítica origina uma banda de absorção na região 1600 a 1650 cm^{-1} [57].

A adsorção de moléculas-sonda seguida por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem-se revelado de grande importância na obtenção de informações sobre a acidez. Esta técnica permite a caracterização direta da acidez através da análise dos espectro na região dos grupos hidroxilo e indireta da acidez através do estudo da interação de uma molécula sonda básica (por exemplo piridina) com os centros ácidos da amostra.

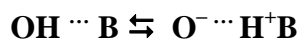
A realização experimental consiste num tratamento térmico inicial do catalisador sob vácuo, para limpar o mais completamente possível a superfície de quaisquer espécies que possam estar adsorvidas. Em seguida a amostra é posta em contacto com uma molécula sonda (base) à temperatura ambiente e em seguida submetida a um tratamento em vácuo à temperatura de 150 °C, registando-se o espectro de infravermelho [4].

A molécula sonda interage com os centros hidroxilos (centros de Brönsted) de duas maneiras distintas consoante a sua força ácida e com os centros apróticos (centros de Lewis).

Se os centros de Brönsted forem pouco ácidos, a base B interatua com o grupo hidroxilo por ponte de hidrogénio:



Se forem centros de Brönsted fortes, a afinidade entre o protão e a base é elevada ocorrendo transferência do mesmo:



Nos centros apróticos, L, a base cede um par de eletrões ao centro de Lewis, deficiente em eletrões, formando um aducto:



As moléculas sonda mais utilizadas neste tipo de estudos são as aminas, amónio e piridina, existindo também trabalhos onde se recorre a outras bases como nitrilos, éteres, cetonas e aldeídos, alcenos, monóxido de carbono, alcanos, água e metanol, onde a sua basicidade diminui pela ordem apresentada. Algumas destas bases têm algumas limitações, como a baixa basicidade, não ocorrendo uma interação suficientemente forte, impedimentos estereoquímicos e elevada reatividade [52].

A piridina é uma base mais fraca que o amoníaco mas foi demonstrado por Parillo *et al.* [58] que em fase gasosa é mais facilmente protonada que o amoníaco, e o ião formado (piridínio) é termicamente mais estável que o ião amónio. A sua interação com os centros ácidos revela diversas bandas de acordo com os centros ácidos presentes na amostra. A piridina pode estabelecer ligações por coordenação (em centros de Lewis – PyL), por ligações de hidrogénio (em centros de Brønsted fracos – Py \cdots H) ou por protonação com formação de uma espécie iónica (em centros de Brønsted de acidez moderada ou forte – PyH⁺) como se pode verificar na figura seguinte [27].

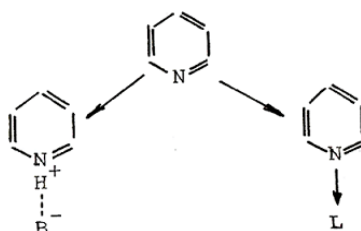


Figura 15. Interação dos centros de Brønsted e de Lewis com piridina [59].

Os modos de vibração do espectro de adsorção da piridina nos centros ácidos do zeólito são 8a, 8b, 19a e 19b [27]. Na Tabela 1 estão apresentados os valores das bandas correspondentes do espectro de infravermelho.

Tabela 1. Valores das diversas bandas características do espectro infravermelho referentes aos quatro modos de vibração da piridina ligada aos centros ácidos.

Modo de vibração	Tipo de interação		
	PyL (cm ⁻¹)	Py ... H (cm ⁻¹)	PyH ⁺ (cm ⁻¹)
8a	1620	1614	1638
8b	1575	1593	1627
19a	1490	1490	1490
19b	1455	1438	1545

Os modos de vibração mais usados para distinguir os centros ácidos de Brönsted dos de Lewis são os 8a e 19b, podendo ambos ser usados de forma quantitativa para a determinação da concentração de centros ácidos nas amostras. Desta forma, a concentração de ácidos de Brönsted e de Lewis é proporcional às áreas das bandas correspondentes aos modos de vibração.

Assim, a concentração de centros ácidos de Brönsted e de Lewis é geralmente estimada através da área das bandas características das espécies PyH⁺ e PyL, localizadas a 1545 e 1455 cm⁻¹, respetivamente, recorrendo ao uso de coeficientes de extinção previamente determinados. A concentração de piridina adsorvida nos centros ácidos (C) expressa em mmol g⁻¹ amostra pode ser obtida pela seguinte relação:

$$C = \frac{A \times S}{\varepsilon \times m} \times 1000$$

Em que A é a área integrada da banda (cm⁻¹), S é a área da pastilha (cm²), ε é o coeficiente de extinção molar (cm μmol⁻¹) e m a massa da pastilha (mg).

O uso de coeficientes de extinção na quantificação de centros ácidos apresenta algumas limitações pois os valores que se encontram na bibliografia foram determinados para uma gama reduzida de materiais, sendo no entanto usados de forma genérica, não estando consideradas as especificidades de cada material. Por outro lado, os valores encontrados na bibliografia diferem significativamente consoante os autores que os apresentam. Assim, os coeficientes determinados por Emeis [60] apresentam os valores de 1,67 cm μmol⁻¹ relativos à interação da piridina com os centros de Brönsted e de 2,22 cm μmol⁻¹ correspondentes à interação com os centros de Lewis.

I.3.4. Reação modelo de isomerização de *m*-xileno

Um dos métodos mais usados na caracterização de catalisadores é o uso de reações modelo. A principal vantagem deste método é o facto de permitir a caracterização dos materiais em condições reacionais idênticas às usadas em possíveis aplicações industriais verificando assim o seu potencial como catalisadores [61].

O objetivo da utilização de reações modelo na caracterização de catalisadores é avaliar a sua atividade, seletividade e estabilidade. Além disso, as reações modelo são também uma ferramenta muito eficiente para a caracterização dos centros ativos e do meio que os circunda nomeadamente a porosidade.

Como qualquer outro método a escolha da reação modelo deve ser cuidadosa e obedecer a certos requisitos, tais como

- A reação deve ser tão simples quanto possível para uma análise completa da mistura reacional.
- A reação deve ser catalisada por um só tipo de centros ativos.
- As condições operatórias devem ser escolhidas para que a reação não esteja limitada pelos fenómenos de transporte de massa e de calor [4].

Neste trabalho foi usada a reação modelo de isomerização de *m*-xileno, que se efetua por catálise ácida e é usada como reação modelo de forma a caracterizar a acidez e a porosidade do catalisador. Pretende-se assim verificar qual a influência dos tratamentos pós-síntese na acidez dos catalisadores e por outro lado averiguar se há alterações na porosidade dado que a distribuição dos produtos depende da seletividade de forma aos produtos de reação e aos estados de transição.

Os xilenos referem-se ao grupo de três derivados do benzeno, que engloba o *orto*-, *meta*- e *para*-xileno, todos isómeros do dimetilbenzeno. A fração C₈ aromática (xilenos e etilbenzeno) provém essencialmente do *reforming* catalítico (> 80%). Nesta corrente a mistura de xilenos encontra-se em equilíbrio termodinâmico (cerca de 25% de *p*-xileno, 50% de *m*-xileno e 25% de *o*-xileno) e contém aproximadamente 20% de etilbenzeno. Os xilenos são utilizados em grande escala, não só como solventes industriais mas também como moléculas precursoras dos intermediários que intervêm na produção de vários polímeros. A nível industrial a reação de isomerização de xilenos

tem como principal objetivo produzir *p*-xileno, dado ser este o isómero mais importante a nível comercial devido ao facto de ser usado na fabricação de fibras, resinas e filmes de PET (politereftalato de etileno) [4, 37]. Na Figura 16 apresentam-se as estruturas moleculares dos isómeros do xileno.

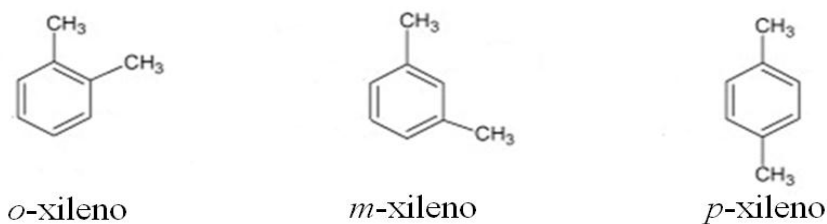


Figura 16. Representação dos isómeros do xileno [62].

Este tipo de reação apresenta um mecanismo monomolecular (intramolecular) e bimolecular (intermolecular) [2].

A temperatura a que se processa este tipo de reação depende diretamente da acidez do catalisador. No caso de estruturas zeolíticas a temperatura de reação deve situar-se entre 250 °C e 450 °C, enquanto que para catalisadores de possuam centros ácidos de força média, como e o caso da sílica-alumina, as temperaturas de trabalho já se situam entre 380-500 °C [63].

Acima de 300 °C ocorre essencialmente isomerização intramolecular, enquanto que abaixo de 200 °C o processo predominante é intermolecular. Seja qual for a temperatura, o processo intermolecular é mais favorecido com zeólitos do que com sílica-alumina. Esta observação pode estar relacionada com: 1) as diferenças na natureza dos centros activos - os centros de Brönsted para a isomerização intramolecular, enquanto que os centros de Lewis ou o par de centros Brönsted-Lewis para o mecanismo intermolecular; 2) as diferenças no número de centros ácidos envolvidos na isomerização intramolecular (apenas um) e no mecanismo biomolecular (dois centros adjacentes); 3) maior concentração de reagentes nos poros do zeólito, favorecendo a reação bimolecular [52].

O processo monomolecular tem como etapa cineticamente limitante a transposição 1,2 de metilo nos iões benzénio intermediários como mostra a Figura 17.

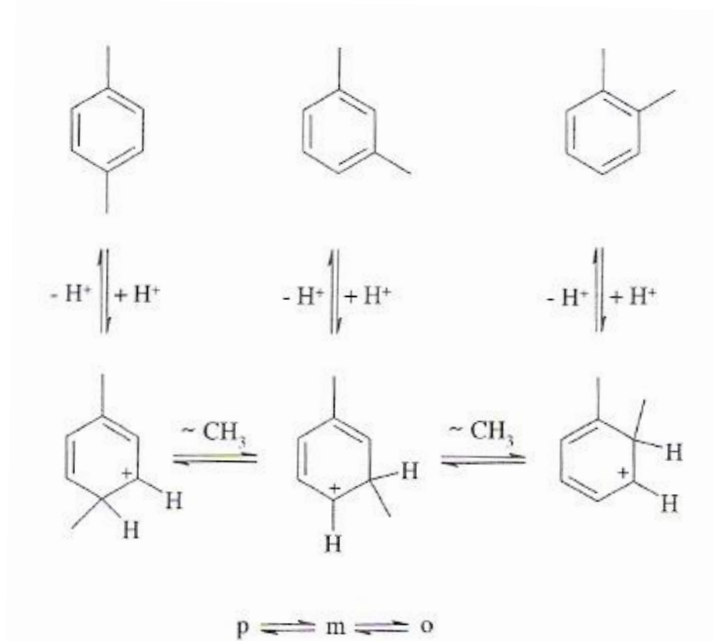


Figura 17. Mecanismo monomolecular de isomerização de xilenos [2].

Este mecanismo permite explicar que sobre vários catalisadores (zeolíticos ou não) e na ausência de limitações difusionais se observe o esquema sucessivo *orto* \rightleftharpoons *meta* \rightleftharpoons *para*, e que as velocidades de isomerização do *m*-xileno em *o*- e *p*-xileno sejam bastante semelhantes.

Dos três isómeros do xileno o *p*-xileno é o mais pequeno, por esse facto a sua produção pode ser significativamente favorecida a partir da reação do *m*-xileno, no caso de zeólitos de tamanho de poros intermédios, como o MFI. Neste caso, a saída preferencial do *p*-xileno está relacionada com a seletividade de forma ao produto, verificando-se que este isómero difunde-se com mais facilidade nos poros estreitos do zeólito MFI.

A isomerização de xilenos por um mecanismo bimolecular envolve uma primeira etapa (1) de dismutação dos xilenos (etapa cineticamente limitante) em trimetilbenzenos e tolueno, seguida de uma série de etapas (2) de transalquilação, dando lugar à formação dos isómeros de xileno e à regeneração dos trimetilbenzenos, como é ilustrado na figura seguinte.

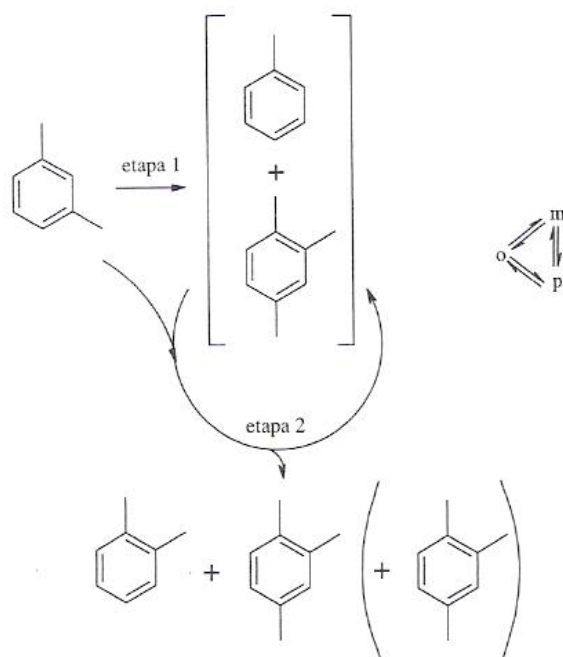


Figura 18. Mecanismo bimolecular de isomerização de xilenos [2].

A importância da isomerização bimolecular e o número de etapas do tipo 2 envolvidas dependem da acidez e da porosidade do catalisador. Assim, o mecanismo bimolecular será favorecido sobre catalisadores cujos poros sejam suficientemente largos para que a formação dos intermediários da transmetilação (etapa 2) não sofra impedimentos estereoquímicos, mas no entanto suficientemente estreitos para que a reação seja favorecida por confinamento em relação à isomerização monomolecular. É também importante que o catalisador tenha apenas centros protônicos fracos, uma vez que os centros fortes conduzem à transformação rápida dos intermediários da transmetilação em produtos secundários pesados (coque), responsáveis pela desativação do catalisador [2].

Estudos realizados por Laforge *et al.* [64] utilizando a reação de isomerização do *m*-xileno contribuíram para distinguir a contribuição de cada sistema poroso (canais sinusoidais, supercavidades e cavidades externas) do zeólito MCM-22. Assim, estes autores concluíram que a transformação de *m*-xileno se encontra repartida pelos diferentes sistemas: 42% nas supercavidades, 22% nas supercavidades externas e os restantes 36% nos canais sinusoidais. Nas supercavidades, cujo acesso é feito por pequenas aberturas, a isomerização do *m*-xileno é acompanhada pela reação de

dismutação. No entanto, a maioria das moléculas, nomeadamente os trimetilbenzenos ficam aprisionados no interior das supercavidades, sofrendo posteriores transformações no sentido da formação de moléculas mais pequenas ou de coque. Nas cavidades externas o *m*-xileno transforma-se, sem restrições, nos isómeros *orto* e *para*-xileno, tolueno e trimetilbenzenos. Nos canais sinusoidais a transformação do *m*-xileno limita-se à isomerização em *p*-xileno.

Capítulo II – Síntese e preparação das amostras do zeólito MCM-22

Neste capítulo descreve-se a síntese do zeólito MCM-22, bem como os tratamentos pós-síntese realizados sobre as amostras.

II.1. Síntese do zeólito MCM-22

A síntese do zeólito MCM-22 foi realizada em condições estáticas, de acordo com o protocolo descrito por I. Güray *et al.* [65]. Preparou-se uma solução juntando 1,552 g de hidróxido de sódio e 1,870 g de aluminato de sódio a 120 g de água ultra pura numa garrafa de polietileno. Depois de se agitar esta solução, adicionou-se 23,380 g de ácido silícico e 11,876 g de hexametilnamida (HMI). Após agitação durante 24 horas a 45 °C num banho de água, obteve-se um gel fluido. Este foi distribuído por seis autoclaves de aço inox revestidas interiormente com teflon (PTFE), as quais foram colocadas numa estufa em modo estático, a uma temperatura de 150 °C, durante 9 dias. Após este período, as autoclaves foram retiradas da estufa e arrefecidas em água fria. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com água desionizada até pH de 7. O produto húmido foi seco na estufa durante a noite a 80 °C e calcinado a 500 °C durante 8 h, com uma velocidade de aquecimento de 2 °C min⁻¹, sob fluxo de gases de 10 dm³ h⁻¹ g⁻¹, inicialmente com azoto até 450°C e, posteriormente, com ar seco até final da calcinação. Para a obtenção do zeólito na forma protónica, realizou-se sobre a amostra calcinada uma permuta iónica utilizando uma solução de nitrato de amónio (NH₄NO₃) de concentração 1,5 M, à temperatura de 80°C, com a duração de 8h e usando a proporção de 25 cm³ de solução/g de zeólito. Após secagem na estufa a 80 °C durante a noite, efetuou-se uma calcinação a 500 °C durante 3h, sob fluxo de ar seco de 6 dm³ h⁻¹ g⁻¹. A amostra obtida é o material de partida e será designado por MCM-22. No Anexo I.1 encontram-se as especificações dos reagentes utilizados, o Anexo I.2 mostra o equipamento utilizado durante a execução da síntese e o protocolo de calcinação usado encontra-se descrito no Anexo I.3.

II.2. Preparação das amostras por tratamento alcalino

O zeólito MCM-22 foi submetido a tratamento alcalino com NaOH usando uma placa de aquecimento convencional com controlo *in situ* de temperatura, seguindo a metodologia proposta por van Milterburg *et al.* [46]. Preparou-se uma suspensão usando a razão de 1g de zeólito / 90 cm³ de solução de hidróxido de sódio de concentração 0,05 M ou 0,1 M, de seguida aqueceu-se a mistura durante 45 minutos à temperatura de 50 °C, com agitação vigorosa (250 rpm). Após o tratamento, arrefeceu-se a suspensão adicionando água gelada e a colocou-se num banho de gelo. O sólido foi recuperado por centrifugação, intercalada com três lavagens, e colocado numa estufa a secar durante uma noite à temperatura de 80 °C. Depois do zeólito estar seco realizou-se uma permuta iónica, com a duração de 6 horas à temperatura de 80 °C, usando uma solução de NH₄NO₃ de concentração 2 M, com a proporção de 25 cm³/g de zeólito, seguindo-se a centrifugação e secagem na estufa a 80°C. Por fim, de modo a obter o zeólito na forma protónica efetuou-se uma calcinação, de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo I.4.

II.3. Preparação das amostras por tratamento ácido

As amostras tratadas por tratamento alcalino com aquecimento convencional foram submetidas posteriormente a tratamento ácido de acordo com o procedimento descrito por Fernandez *et al.* [66]. Juntou-se 17 cm³ de uma solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração de 0,1 M a 0,55 g de zeólito dessilicado, à temperatura de 70 °C durante 6 h. Seguidamente recuperou-se o sólido por centrifugação, colocou-se na estufa a secar durante a noite à temperatura de 80 °C e procedeu-se à sua calcinação executando o mesmo perfil térmico que foi aplicado ao tratamento alcalino. O Anexo I.5 apresenta a montagem que foi usada nos tratamentos de dessilicação e ácido aplicados ao zeólito MCM-22.

II.4. Preparação das amostras por ação de radiação de microondas

O tratamento alcalino por ação de radiação microondas, como fonte de aquecimento, foi realizado num reator de microondas *CEM Discover single-mode*, com uma potência máxima de 300 W, cuja descrição se encontra no Anexo I.6. No tubo do reator foi colocado 0,33 g de zeólito na forma protónica e 30 cm³ de uma solução de NaOH 0,1 M. O *software (Discover_PC)* associado ao reator mostrava em contínuo o perfil de temperatura, tendo sido imposta a temperatura fixa de 50 °C, sob agitação. Quando a suspensão contendo o zeólito alcançou a temperatura pretendida a potência foi ajustada automaticamente de forma a manter a temperatura desejada durante 2 minutos. No final do tratamento a radiação de microondas foi desligada e o reator arrefecido. Duas outras amostras foram submetidas ao mesmo procedimento mas alterando o tempo de tratamento para 5 e 10 minutos. Após o tratamento, as amostras foram submetidas à mesma sequência de procedimentos aplicados às amostras dessilicadas com aquecimento convencional.

Nomenclatura atribuída aos catalisadores utilizados no presente estudo

De forma a facilitar a identificação das amostras de acordo com as condições experimentais a que foram sujeitas, optou-se pelo seguinte código de nomenclatura: MCM-22/concentração da solução de NaOH (M). Nas amostras com tratamento ácido “TA” complementarà a designação. No caso das amostras dessilicadas por ação de radiação microondas, será indicada a duração do tratamento alcalino (em minutos) e acrescentar-se-á “*”.

Capítulo III – Técnicas de caracterização, apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas bem como os respetivos resultados e discussão.

III.1. Técnicas de caracterização das amostras

O zeólito MCM-22 de partida e as amostras obtidas pelos tratamentos pós-síntese foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento, SEM (do acrónimo inglês *scanning electron microscopy*) e de transmissão, TEM (do acrónimo inglês *transmission electron microscopy*), isotérmicas de adsorção de azoto a baixa temperatura e adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. São ainda apresentados resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si bem como a análise elementar por intermédio de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado por indução, ICP-OES (do acrónimo inglês para *induced coupled plasma - optical emission spectrometry*). A influência do método de dessilicação na evolução da acidez e da porosidade foi avaliada pela reação modelo de isomerização de *m*-xileno.

A caracterização estrutural da amostra de partida e modificadas, foi realizada recorrendo à técnica de difração de raios-X usando o método dos pó. Os difractogramas foram obtidos à temperatura ambiente num difratómetro *Pan'Analytical PW3050/60X'Pert PRO* ($\theta/2\theta$) equipado com detetor *X'Celerator* e com aquisição automática de dados (*software X'Pert Data Collector* (v2.0b)) utilizando uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ como feixe incidente, operando a 40 kV e 30 mA. Os varrimentos foram efetuados entre $5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 2θ , com tamanho do passo de $0,017^\circ 2\theta$ e tempo por passo de 0,6 s.

A razão Si/Al foi determinada pelo método ICP-OES, as análises foram realizadas no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, num espectrofotómetro *Jubin Yvon Activa M*. Os resultados de espectroscopia de RMN ^{29}Si e ^{27}Al , foram realizados na Universidade de Aveiro (CICECO) num espectrómetro de RMN-MAS (Ressonância Magnética Nuclear com Rotação segundo o Ângulo Mágico)

com a designação *Bruker Avance III 400 NMR* ($B_0 = 9,4$ T), 104,2 e 79,5 MHz, usando pulsos de 9° e 45° rf, com atrasos de 1 e 60 s, respetivamente.

A imagem de SEM da amostra de partida foi obtida num equipamento FEG-SEM, modelo JEOL JSM-7001F. As análises de TEM foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrónica (ICEMS) do Instituto Superior Técnico. A análise foi efetuada num microscópio eletrónico de transmissão *Hitachi* H8100, operando a 200 kV. Antes de cada análise, as amostras foram dispersas em etanol, depositadas num porta-amostras de rede de cobre revestido a grafite.

As isotérmicas de adsorção foram realizadas numa instalação automática *Micromeritics* ASAP 2010, por adsorção de azoto a temperatura de -196 °C. Antes de cada ensaio, as amostras com aproximadamente 50 mg foram degaseificadas durante 2 h a 300 °C, sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa. A instalação e o esquema representativo do equipamento ASAP 2010 encontram-se no Anexo II.1.

A caracterização da acidez das amostras foi realizada por adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotómetro *Nicolet* 6700 com transformada de Fourier, acumulando 60 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} . A imagem do espectrofotómetro utilizado, bem como a descrição da técnica de adsorção de piridina, e a instalação utilizada encontram-se no Anexo II.2.

De seguida, são apresentados e discutidos os resultados obtidos de cada uma das técnicas de caracterização descritas anteriormente.

III.2. Apresentação e discussão dos resultados

III.2.1. Caracterização físico-química

III.2.1.1. Difração de raios-X

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a estrutura cristalina da amostra de partida após a síntese e após cada etapa de modificação a fim de verificar se os tratamentos a que foram sujeitas as amostras provocaram alterações na sua estrutura cristalina.

Na Figura 19 mostram-se os difratogramas relativos ao zeólito MCM-22 antes da calcinação (precursor do zeólito MCM-22) e após a calcinação.

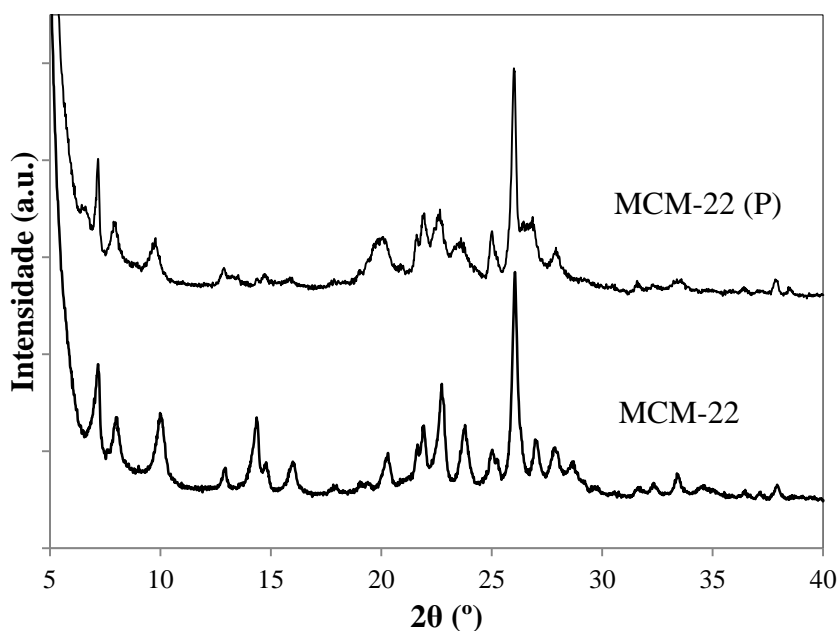


Figura 19. Difratogramas relativos ao precursor do zeólito MCM-22 (amostra MCM-22 (P)) e ao zeólito após calcinação (MCM-22).

Como se pode observar pela figura, não há diferenças muito significativas entre os difratogramas. No caso do difratograma do precursor do zeólito MCM-22 os picos de difração são, de um modo geral, menos intensos e menos definidos, encontrando-se alguns deles sobrepostos, devido à presença do estruturante. Após a calcinação os picos têm uma melhor definição e, ao comparar o difratograma obtido com os dados da

literatura [68], verifica-se que a posição e intensidades relativas dos picos são concordantes, o que permite identificar o produto sintetizado como MCM-22 cristalino.

Na Figura 20 apresentam-se os difratogramas da amostra de partida MCM-22, das amostras sujeitas a tratamento de dessilicação e as amostras submetidas aos tratamentos sucessivos dessilicação e tratamento ácido.

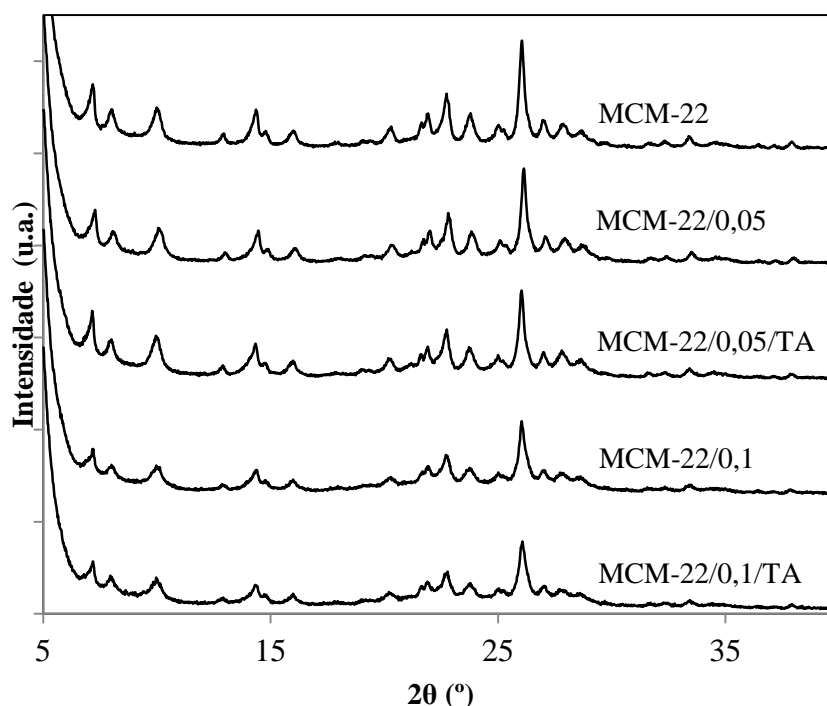


Figura 20. Difratogramas da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.

Pela análise dos difratogramas anteriores, verifica-se que os tratamentos efectuados não afetam a estrutura do zeólito MCM-22, uma vez que não se observam alterações nas posições dos picos. Por outro lado, o decréscimo de intensidade dos picos denota a perda de cristalinidade resultante dos tratamentos a que a estrutura foi submetida. A perda de cristalinidade é mais evidente a amostra sujeita a tratamento com a solução de NaOH com concentração 0,1 M, pois há um decréscimo mais acentuado de intensidade dos picos. Este decréscimo não é tão notório quando a concentração da solução de NaOH é 0,05 M, para a qual a intensidade dos picos de difração parece ser muito semelhante à da amostra de partida. Nos difratogramas das amostras sujeitas a

posterior tratamento ácido observa-se uma diminuição adicional de cristalinidade, principalmente a amostra MCM-22/0,1/TA.

Os resultados obtidos mostram que a estrutura do zeólito MCM-22 é muito sensível a soluções alcalinas, tal como já foi demonstrado em estudos anteriores, onde se observaram também perdas de cristalinidades importantes como consequências de tratamentos alcalinos [67, 46].

Na Tabela 2 encontram-se os valores da percentagem de cristalinidade, calculados utilizando a seguinte expressão:

$$\%Cristalinidade = \frac{\sum \text{área picos da amostra}}{\sum \text{área picos amostra mãe}} \times 100$$

Para fazer esta estimativa consideraram-se os picos de difração no intervalo compreendido entre 10 e 30 °2θ, tendo os valores das áreas sido determinados por integração recorrendo ao programa *Peak fit*®.

Tabela 2. Percentagem de cristalinidade das amostras tratadas.

Amostra	% Cristalinidade
MCM-22/0,05	95
MCM-22/0,05/TA	89
MCM-22/0,1	71
MCM-22/0,1/TA	65

Analisando os resultados pode-se confirmar as considerações feitas anteriormente. Com efeito, nota-se o decréscimo acentuado da percentagem de cristalinidade para as amostras tratadas com NaOH 0,1 M, isto é, perde-se 29 % da cristalinidade para a amostra MCM-22/0,1 e 35 % para a amostra MCM-22/0,1/TA. Para as restantes amostras onde a concentração de NaOH foi 0,05 M verifica-se uma diminuição ligeira de perda de cristalinidade, principalmente para a amostra MCM-22/0,05, como já se tinha detetado nos difratogramas.

A Tabela 3 apresenta o registo das massas das amostras no início e após os tratamentos de dessilicação e dos tratamentos sucessivos de dessilicação e tratamento ácido.

Tabela 3. Registo do valor das massas ao longo dos tratamentos.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa após tratamento (g)	Perda de massa (%)
MCM-22/0,05	1,50	1,33	11,2
MCM-22/0,05/TA	0,93	0,81	12,2
MCM-22/0,1	0,76	0,69	8,4
MCM-22/0,1/TA	1,00	0,79	21,3

Analisando os valores da tabela anterior constata-se que a amostra MCM-22/0,1/TA é a que apresenta a maior perda de massa. Esta perda de massa significativa, comparativamente com as outras amostras, vai ao encontro do que se observou na análise de DRX, traduzindo a maior sensibilidade e fragilidade do zeólito MCM-22 ao tratamento alcalino com concentração 0,1 M e subsequente tratamento ácido, de tal forma que, à medida que ocorrem estes processos, a estrutura da amostra é tão sensível que ocorre a dissolução/mineralização parcial da estrutura o que justifica a perda de massa que é observada.

No presente trabalho procedeu-se à tentativa de modificação de porosidade da estrutura do zeólito MCM-22 por ação de radiação microondas, de modo a estudar a influência deste tipo de radiação no processo de dessilicação da estrutura. Na Figura 21 são apresentados os difratogramas da amostra de partida e das amostras dessilicadas recorrendo a tratamento alcalino com uma solução de NaOH de concentração 0,1 M, por ação de radiação microondas para três tempos diferentes: 2, 5 e 10 minutos.

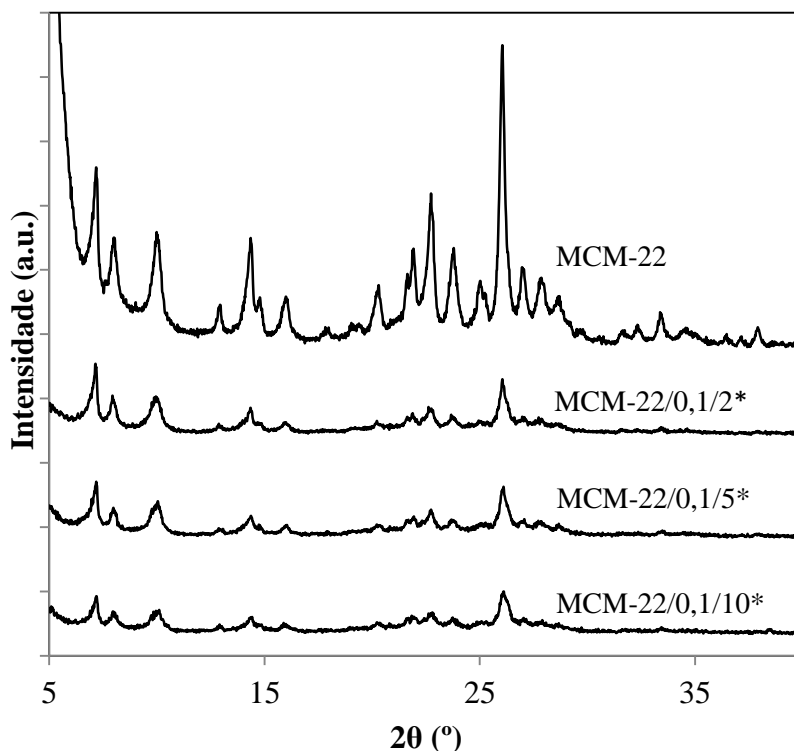


Figura 21. Difratomogramas da amostra MCM-22 e das amostras dessilicadas por ação de radiação microondas.

Através dos difratogramas pode observar-se que, independentemente do tempo utilizado na dessilicção por ação da radiação de microondas, as amostras apresentam difratogramas muito idênticos e com acentuada diminuição da intensidade dos picos característicos, o que se deve à ocorrência, durante a dessilicção, de alterações na estrutura com passagem de uma estrutura cristalina a uma praticamente amorfa. Supõe-se que a razão para a acentuada perda de cristalinidade esteja relacionada com a já referida sensibilidade da estrutura que é acentuada na presença da radiação microondas. Devido a estes resultados as amostras não foram consideradas na continuação do trabalho.

III.2.1.2. Análise elementar

A análise elementar permitiu quantificar a quantidade total de silício e de alumínio. A razão Si/Al da amostra de partida e das amostras modificadas apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4. Razão Si/Al da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.

Amostra	Si/Al
MCM-22	13,8
MCM-22/0,05	12,9
MCM-22/0,05/TA	14,9
MCM-22/0,1	10,7
MCM-22/0,1/TA	13,2

A análise elementar mostra que os átomos de Si foram retirados da estrutura do zeólito MCM-22, o que pode ser comprovado pela diminuição da razão Si/Al durante o tratamento alcalino, que se torna mais evidente para a concentração 0,1 M. Por outro lado, nas amostras sujeitas a dessilicação seguida de tratamento ácido observou-se um aumento da razão Si/Al, o que indicia a remoção de Al.

III.2.1.3. Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al

A Figura 22 apresenta os espectros de RMN ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da amostra de partida e das amostras modificadas.

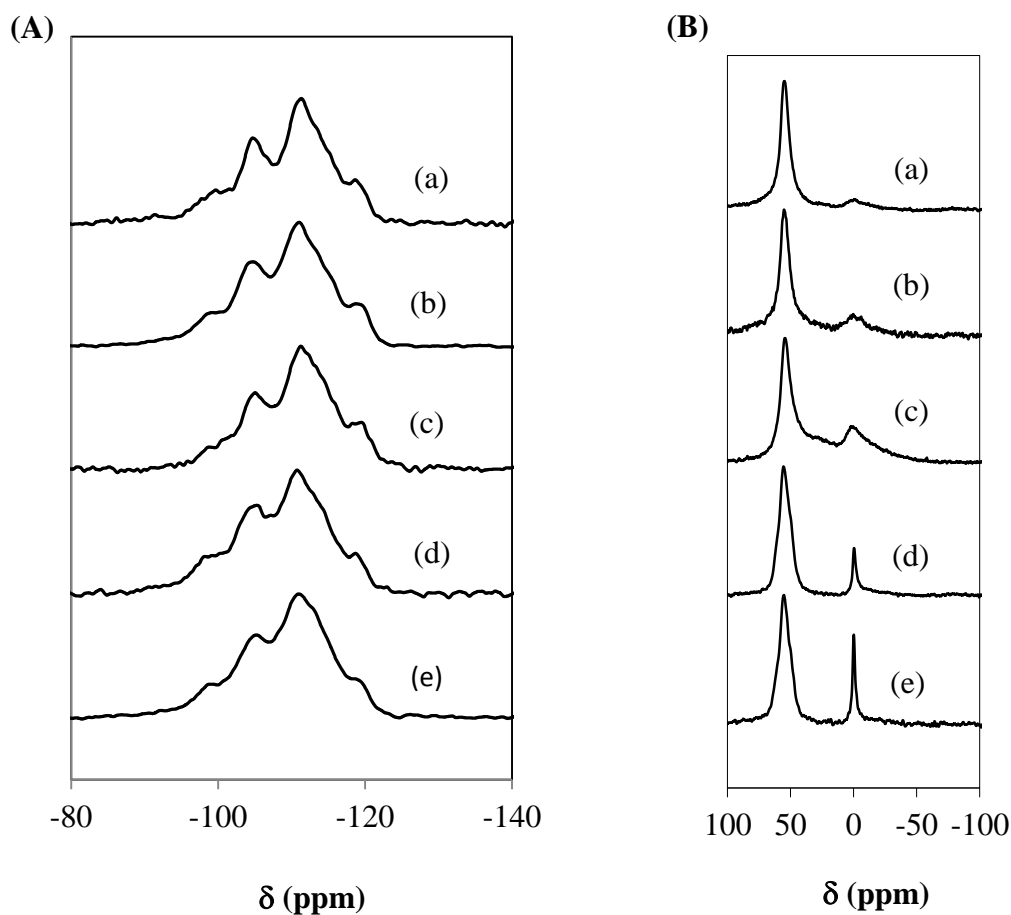


Figura 22. Espectros de RMN ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) das amostras (a) MCM-22; (b) MCM-22/0,05; (c) MCM-22/0,05/TA; (d) MCM-22/0,1; (e) MCM-22/0,1/TA.

De acordo com a literatura, a estrutura do MCM-22 possui 8 átomos T em posições cristalográficas diferentes [46], tal como está representado na Figura 23, originando igual número de ressonâncias.

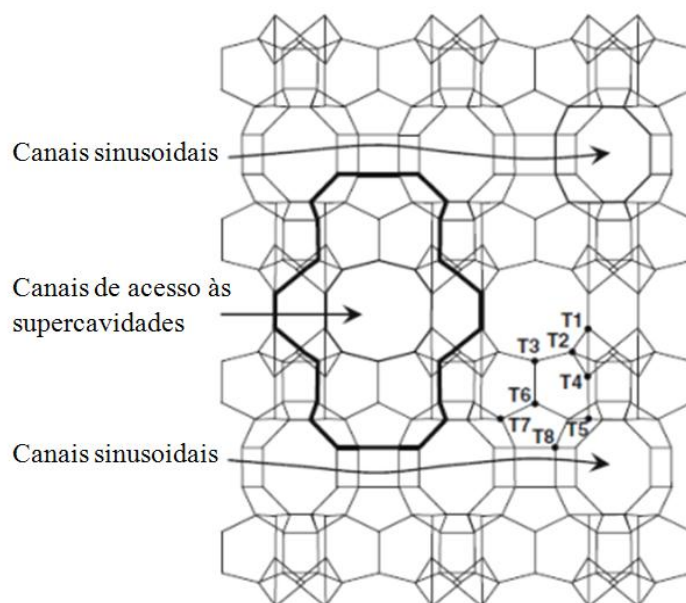


Figura 23. Representação esquemática do zeólito MCM-22 com indicação das 8 posições cristalográficas dos átomos T, adaptado de [46].

As espécies Q^4 , correspondentes aos grupos $T(TO)_4$, originando picos de ressonância a cerca de -105, -110, -111, -112, -114, -115 e -119,5 ppm, ao passo que as espécies Q^3 , correspondentes aos grupos $T(TO)_3(OH)$ e originam picos de ressonância a -104 e -100 ppm [46, 68, 69]. Na prática, vários picos sobrepõem-se e por isso no espectro de RMN ^{29}Si são observados menos picos.

Nos espectro de RMN ^{29}Si do zeólito MCM-22 e das amostras tratadas apresentados na Figura 22 (A) são visíveis picos de ressonância localizados a -100, -105, -112 e -119 ppm. Estes picos estão sempre presentes embora a sua intensidade relativa seja moderadamente modificada como consequência dos tratamentos pós-síntese.

De acordo com a literatura [68, 69], o pico de ressonância a -100 ppm é atribuído às espécies Q^3 , os picos -112 e -119 ppm são atribuídos às espécies Q^4 e o pico a -105 ppm tem contribuição de ambas as espécies Q^3 e Q^4 . Um pequeno ombro é também observado a cerca de -115 ppm na amostra de partida, este é atribuído às espécies Q^3 .

No estudo efectuado por van Miltenburg *et al.* [46], relativo a tratamentos alcalinos sobre no zeólito MCM-22, as amostras modificadas apresentam uma diminuição da intensidade dos picos de ressonância de Q^4 , em comparação com a intensidade dos picos de ressonância Q^3 . Estes autores interpretam a diminuição dos

sinais a -119 e -115 ppm, como uma consequência da remoção preferencial de átomos de Si localizados nas posições T6 e T7. Estas posições correspondem a átomos de Si dos anéis com 5 membros localizados nos acessos às supercavidades que separam as duas estruturas internas de poros (supercavidades e canais sinusoidais). A remoção de átomos nestas duas posições permite a interligação dos dois sistemas porosos internos.

A análise dos espectros de RMN ^{29}Si das amostras MCM-22 tratadas parece indicar a ocorrência de uma evolução estrutural idêntica à do trabalho anteriormente referido, isto é, remoção preferencial de átomos de Si localizados nas posições T6 e T7. No entanto a falta de definição dos espectros não permitiu tirar conclusões definitivas. Assim, recorreu-se aos espectros de RMN ^{27}Al que se encontram na Figura 22 (B), onde se verifica que todas as amostras exibem dois picos de ressonância. O primeiro, a cerca de 55 ppm, correspondente aos átomos de alumínio na rede do zeólito (coordenação tetraédrica), e o segundo, a 0 ppm, é atribuído ao alumínio de coordenação octaédrica, correspondente às espécies de Al extra-rede (EFAL, do acrónimo inglês para *extra framework aluminium*).

Como seria de esperar o pico a 55 ppm, que corresponde aos átomos de alumínio da rede do zeólito, é observado em todas as amostras e a sua intensidade mantém-se praticamente inalterada após os tratamentos.

Na amostra MCM-22 verifica-se que o sinal em 0 ppm é fraco, o que indica que a síntese foi realizada com sucesso, tal como já tinha sido indicado pelos resultados de difração e raios-X. Pelo contrário, os espectros todas as amostras sujeitas a tratamento alcalino e tratamentos alcalino + ácido exibem picos bem definidos a 0 ppm, o que especialmente evidente no caso das amostras com concentração 0,1 M. Este resultado parece indicar a remoção de Al de posições da rede estrutural do zeólito.

A razão das intensidades dos sinais correspondentes aos Al de coordenação octaédrica/tetraédrica permite estimar a extensão das alterações promovidas por cada tipo de tratamento.

Considerando apenas o tratamento alcalino, amostras MCM-22/0,05 e MCM-22/0,1, observa-se que a razão aumenta de 0,18 para 0,37, indicando que o aumento da concentração de NaOH leva a um aumento significativo das espécies EFAL.

O tratamento ácido tem efeito adicional sobre a estrutura que se traduz no aumento das intensidades dos picos correspondentes às espécies EFAL, o que é

especialmente notado na amostra MCM-22/0,1/TA. A razão entre a intensidade dos picos correspondentes à coordenação octaédrica/tetraédrica aumenta de 0,37 para 0,70 após o tratamento ácido, indicando a ocorrência do processo de desaluminação, isto é, remoção de espécies de alumínio em posições estruturais da rede cristalina do zeólito.

Por outro lado, os espectros das amostras submetidas a tratamento alcalino+ ácido mostram características distintas consoante a concentração de NaOH usada. No caso da amostra MCM-22/0,1/TA apenas os picos de ressonância a 0 e 55 ppm são observados, no entanto no espectro da amostra MCM-22/0,05/TA observa-se também um pico a 21 ppm. A presença deste sinal está descrita na literatura [43, 70, 71] e é atribuído a alumínio extra-rede de coordenação pentaédrica.

Os picos de ressonância a 0 ppm observados nos espectros das amostras MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA são mais estreitos do que os das amostras tratadas com solução de NaOH menos concentrada. Este comportamento tem sido citado na literatura em relação a amostras desaluminaadas e é atribuído à hidratação, associado ao movimento de Al livre octaédrico, não removido pelo tratamento ácido [72].

III.2.1.4. Microscopia eletrónica de varrimento e transmissão

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) foram as técnicas utilizadas para a caracterização morfológica dos zeólitos. Na Figura 24 apresenta-se a imagem de SEM relativa ao zeólito MCM-22, revelando agregados constituídos por pequenas partículas laminares, típicos da síntese estática [65].



Figura 24. Imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento do zeólito MCM-22

Na Figura 25 são apresentadas as imagens de TEM da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.

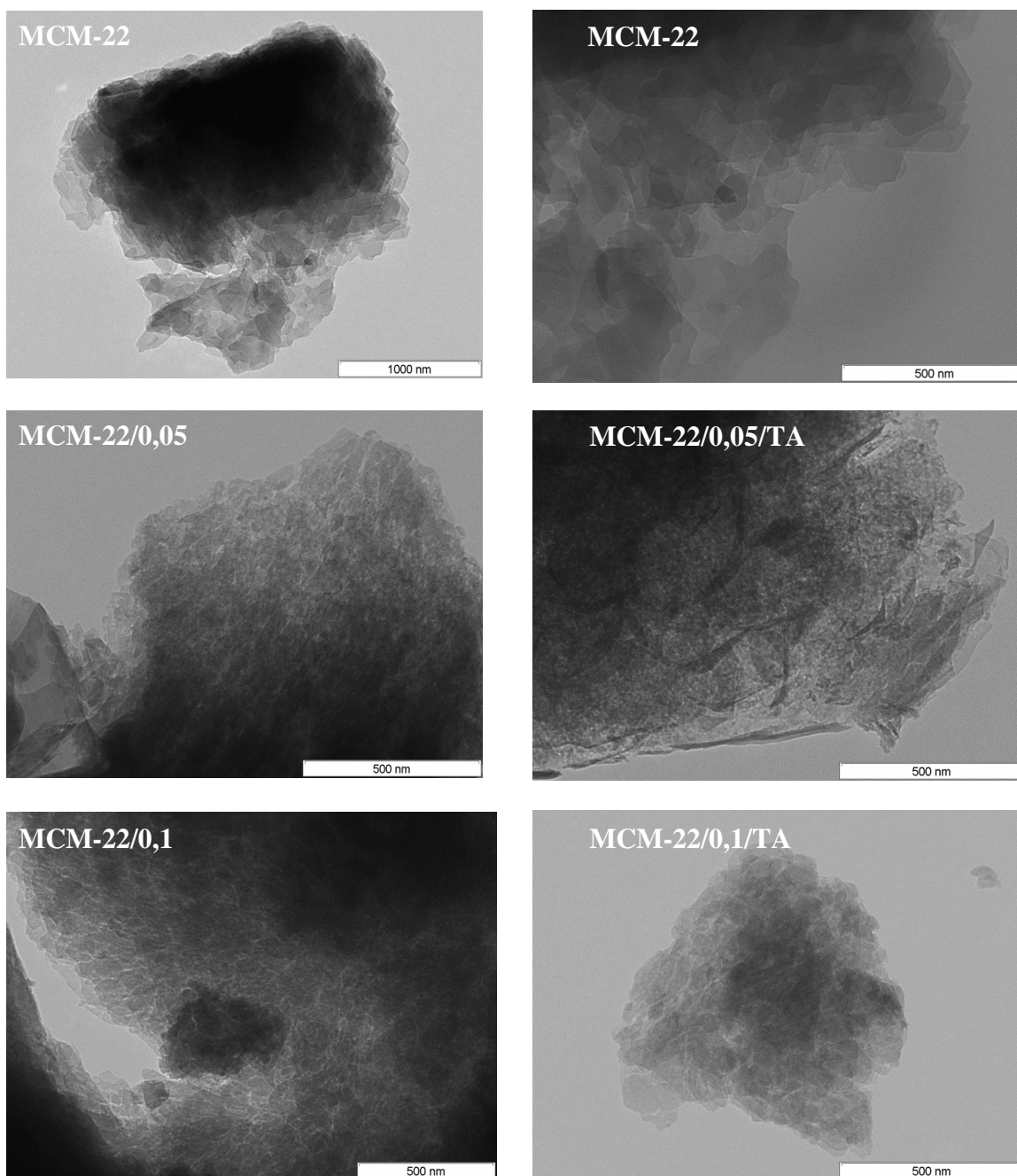


Figura 25. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra MCM-22 e das amostras tratadas.

A influência dos tratamentos na morfologia dos cristais é evidenciada pela observação das extremidades dos cristais que, no caso das amostras tratadas são menos regulares do que é observado na amostra de partida, como consequência do processo de corrosão, indicando alguma desagregação e dissolução de cristais. O aumento da

concentração da solução de NaOH de 0,05 para 0,1 M aparenta acentuar o efeito da corrosão. As imagens das amostras obtidas após tratamento ácido, em particular a amostra MCM-22/0,1/TA evidenciam regiões ainda mais corroídas, o que pode ser resultado da desaluminação parcial da estrutura, como foi previamente discutido.

II.2.1.5. Isotérmicas de adsorção

De forma a avaliar a influência do tratamento de dessilicação e dos sucessivos tratamentos alcalino e ácido na textura do zeólito MCM-22, foram traçadas isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determinou-se o volume microporoso (V_{micro}), os volumes ultra e supermicroporoso ($V_{\text{ultramicro}}$ e $V_{\text{supermicro}}$), o volume mesoporoso (V_{meso}), o volume total (V_{T}), e a área externa (A_{ext}). Estudou-se ainda a distribuição de tamanho de mesoporos para avaliar a influência dos tratamentos nas dimensões dos poros formados. Na Figura 26 apresentam-se as isotérmicas do zeólito de partida e das amostras tratadas.

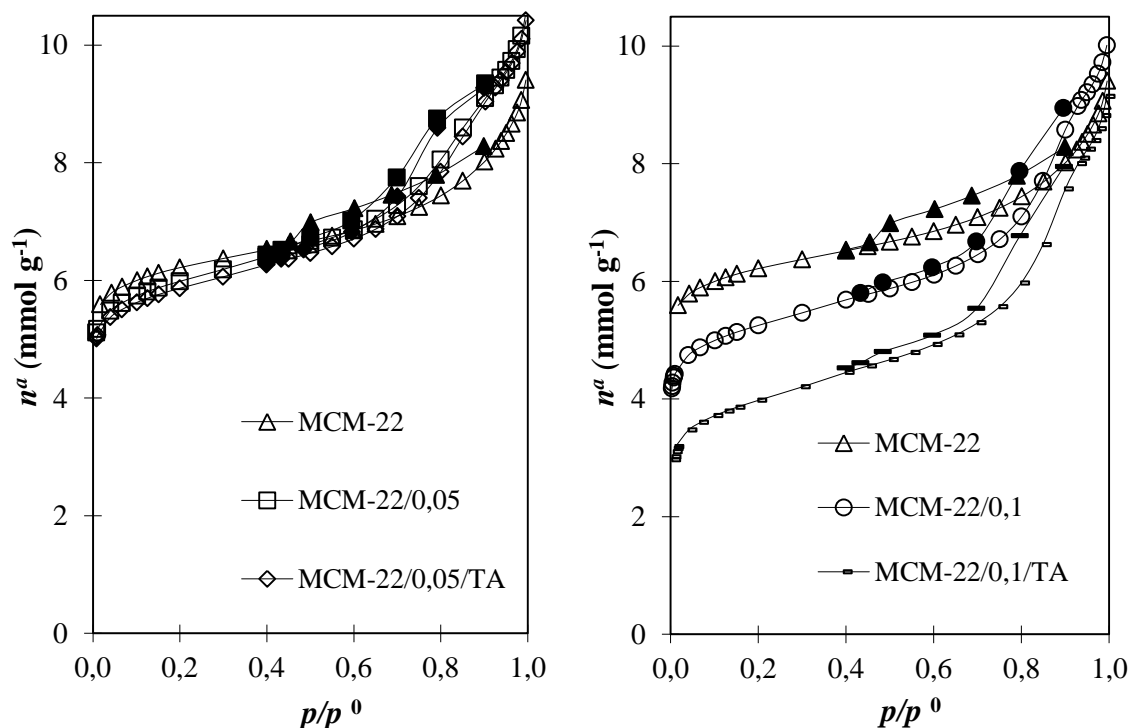


Figura 26. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra MCM-22 e das amostras tratadas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

A amostra de partida e as amostras tratadas apresentam isotérmicas que são uma mistura de curvas do tipo I e do tipo IV, de acordo com a classificação de B.D.D.T., o que indica a presença de microporosidade intrínseca do zeólito bem como alguma mais ou menos extensa estrutura mesoporosa. No caso da amostra de partida a mesoporosidade é originada pela agregação das partículas laminares, o que está de acordo com as imagens de SEM e TEM mostradas nas Figuras 24 e 25.

Observando a parte inicial das isotérmicas, isto é, para a zona correspondente a valores baixos de p/p^0 , constata-se que as curvas correspondentes às amostras tratadas em condições mais agressivas (NaOH 0,1M) estão todas por baixo da curva da amostra de partida, o que significa que os tratamentos conduziram a uma perda de volume microporoso. No caso das amostras tratadas com NaOH 0,05 M as curvas das amostras tratadas são praticamente coincidentes com a isotérmica da amostra de partida denotando que nestas condições não se promoveu destruição do volume microporoso.

A pressões relativas elevadas ($p/p^0 \approx 1$) observa-se que todas as amostras tratadas apresentam um volume de azoto adsorvido superior ao que se tem no caso da amostra de partida, o que demonstra que em qualquer caso os tratamentos levaram ao desenvolvimento da mesoporosidade. Confrontando agora as curvas das isotérmicas após o tratamento de dessilicação e depois de terem sido submetidas a tratamento ácido, constata-se que as amostras MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA apresentam isotérmicas coincidentes, o que significa que o tratamento ácido não promoveu qualquer alteração textual após o tratamento alcalino. No caso das amostras MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA o tratamento ácido levará a um desenvolvimento adicional da mesoporosidade dado que o decréscimo da quantidade de azoto adsorvido na parte inicial da isotérmica (decréscimo de volume microporoso) não se verifica para a parte final da isotérmica. Para os valores mais elevados de pressão relativa os resultados das duas amostras são muito próximos.

Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s

De forma a avaliar quantitativamente as propriedades texturais das amostras, os dados da adsorção de azoto a -196°C foram analisados recorrendo ao método α_s . Tomou-se como material de referência a isotérmica obtida numa sílica não porosa [53].

A aplicação deste método permitiu estimar o V_{micro} , o $V_{\text{ultramicro}}$ e a A_{ext} . O V_{meso} foi calculado pela subtração do volume microporoso ao volume total, o qual corresponde à quantidade adsorvida a p/p^0 de 0,99.

Na Figura 27 apresenta-se um exemplo da aplicação do método α_s aos dados de adsorção de azoto na amostra MCM-22.

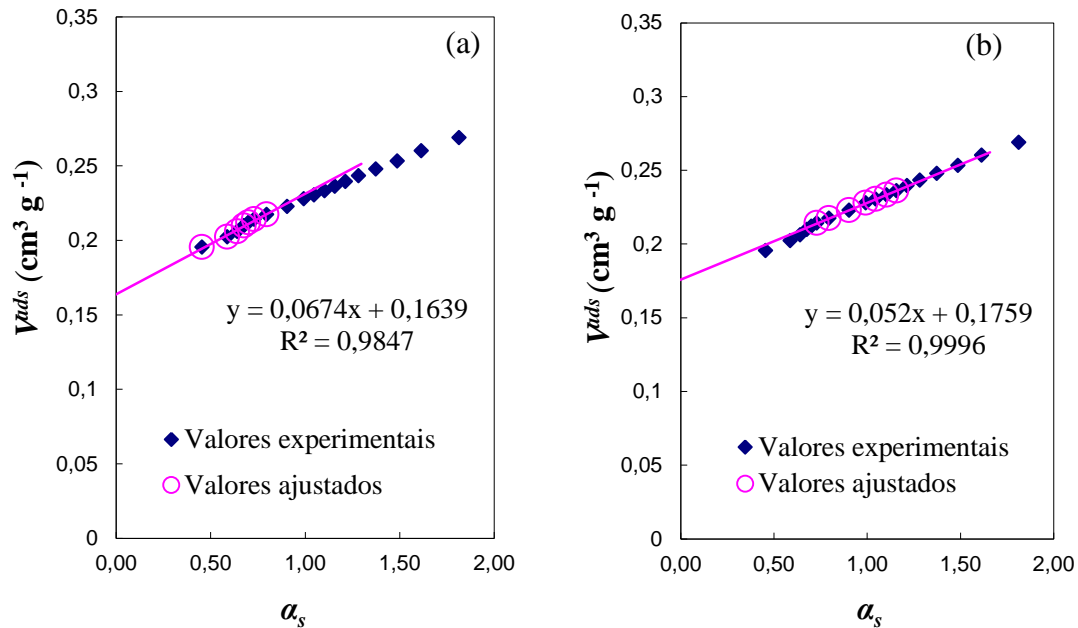


Figura 27. Determinação do volume ultramicroporoso (a) e do volume microporoso (b) para a amostra MCM-22 pelo método α_s .

Os microporos dividem-se em ultramicroporos (largura inferior a 0,7 nm) que são preenchidos a pressões relativas da ordem de 0,01 (microporosidade primária) e os supermicroporos (largura entre 0,7 nm e 2,0 nm) que se preenchem a pressões relativas superiores a 0,02.

Analisando a Figura 27, observa-se que a curva α_s apresenta duas regiões lineares bem definidas. A primeira zona é definida pelos pontos experimentais determinados no intervalo de pressões relativas entre 0,02 e 0,04, a segunda corresponde a pressões relativas superiores a 0,04. Nenhuma das retas passa pela origem sendo o valor da ordenada na origem sempre positivo, tal facto era espectável uma vez que a amostra em estudo é do tipo zeolítico e portanto microporosa.

O $V_{\text{ultramicro}}$ corresponde ao ajuste dos primeiros valores numa representação gráfica de α_s vs quantidade adsorvida, como demonstrado na Figura 27 (a), uma vez que nas condições de pressão relativa a que correspondem os pontos desta região linear

todos os ultramicroporos já se encontram preenchidos. O V_{micro} determinou-se do mesmo modo que o anterior, mas considerando a segunda região linear, Figura 27 (b). O $V_{\text{supermicro}}$, é calculado pela diferença entre o volume total de microporos e o volume de ultramicroporos.

Na Tabela 5 estão os dados relativos aos parâmetros texturais para a amostra de partida e para as amostras tratadas.

Tabela 5. Parâmetros texturais para a amostra MCM-22 e para as amostras tratadas.

Amostra	V_{micro} (cm^3g^{-1})	$V_{\text{ultramicro}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{supermicro}}$ (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_{T} (cm^3g^{-1})	A_{ext} (m^2g^{-1})
HMCM-22	0,18	0,16	0,02	0,15	0,33	97
MCM/0,05	0,15	0,15	0,00	0,22	0,37	145
MCM/0,05/TA	0,15	0,14	0,01	0,22	0,37	137
MCM/0,1	0,12	0,12	0,00	0,23	0,35	137
MCM/0,1/TA	0,08	0,07	0,01	0,23	0,31	143

Um primeira análise dos resultados apresentados na tabela anterior permite constatar que, em qualquer caso os valores de $V_{\text{ultramicro}}$ são praticamente coincidentes com os valores de V_{micro} , o que por outras palavras significa que a microporosidade mais larga não tem expressão. Assim, na sequência serão apenas consideradas para a discussão os valores de V_{micro}

Os valores de V_{micro} mostram que o aumento da concentração da solução de NaOH de 0,05 para 0,1 M têm efeito significativo sobre este parâmetro textural, de acordo com a evolução dos valores das percentagens de cristalinidade.

No caso das amostras com tratamento ácido observa-se dois comportamentos distintos: a amostra MCM-22/0,05/TA mantém o mesmo valor de V_{micro} relativamente à amostra MCM-22/0,05, o que significa que o tratamento ácido não produziu qualquer efeito na microporosidade da amostra. Por outro lado, na amostra MCM-22/0,1/TA o tratamento ácido originou uma diminuição importante no volume microporoso (33,4 % em relação ao valor da amostra só com tratamento alcalino). Estes resultados parecem indicar que no caso da amostra MCM-22/0,05/TA o tratamento ácido não foi suficiente para o aumento de V_{micro} , como seria de se esperar como consequência da remoção das espécies extra-rede formadas durante o tratamento de dessilicação e que estavam a bloquear o acesso aos sistemas porosos. No entanto, considerando os resultados dos espectros de RNM ²⁹Al uma possível explicação é a de que o tratamento ácido terá promovido a desaluminação da rede estrutural que conduz à formação de espécies extra-

rede. Assim, durante o tratamento ácido, provavelmente a amostra MCM-22/0,05 sofreu dois processos com impacto oposto na microporosidade: remoção de espécies extra-rede formadas durante a dessilicação (aumento de V_{micro}) e, simultaneamente, formação de espécies extra-rede devido ao processo de desaluminação (diminuição de V_{micro}). De qualquer forma, o processo geral não promoveu qualquer alteração nas características texturais. A diferente evolução (evidente decréscimo de V_{micro}) observada após tratamento ácido da amostra MCM-22/0,1 reflete a maior extensão do processo de desaluminação que ocorreu neste caso, como demonstrado pelos resultados de RMN ^{29}Al e em concordância com a diminuição da cristalinidade observada anteriormente.

O desenvolvimento de mesoporosidade foi conseguido depois de qualquer dos tratamentos alcalinos, e praticamente nenhum ganho adicional foi obtido quando foi usada a solução de NaOH mais concentrada. Os resultados também mostram que o tratamento ácido não teve qualquer efeito sobre este tipo de porosidade, uma vez que os valores de V_{meso} para as amostras antes e depois do tratamento ácido são exatamente as mesmas.

Distribuição do tamanho de mesoporos

A distribuição de tamanho de mesoporos foi realizada de acordo com o método de Broekhoff-de Boer [73] em uma versão simplificada com a equação de Frenkel-Halsey-Hill (BdB-FHH). Na Figura 28 estão representadas as distribuições de mesoporos para a amostra MCM-22 e amostras tratadas.

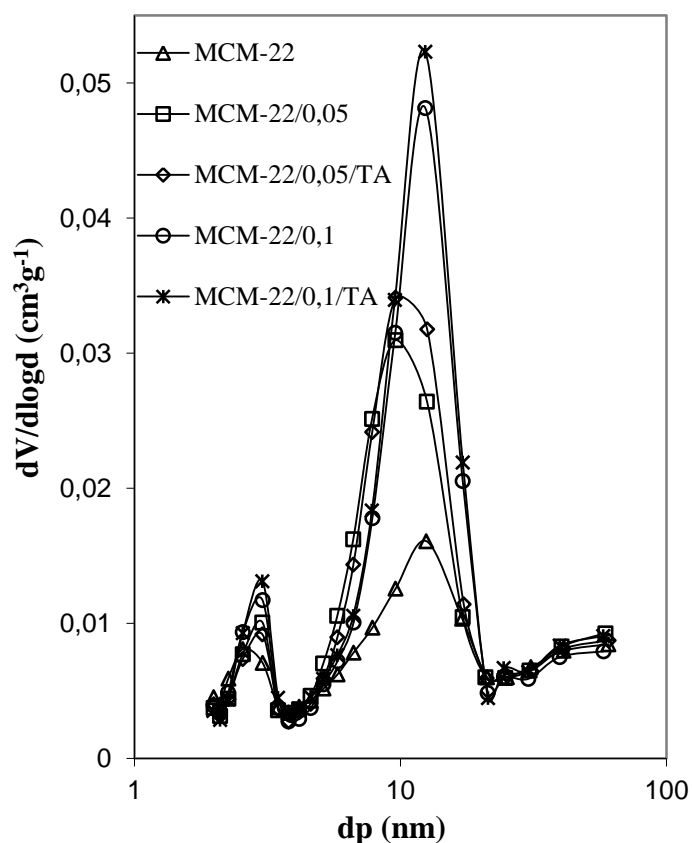


Figura 28. Distribuição do tamanho de mesoporos para a amostra MCM-22 e amostras tratadas.

A amostra de partida MCM-22, assim como as amostras tratadas apresentam uma distribuição larga com dois máximos. Um dos máximos está centrado a 2,5 nm para a amostra MCM-22 e a 3,0 nm para as amostras tratadas, correspondendo a uma pequena fração de poros, o outro máximo perto de 9,6-12,0 nm, corresponde a uma elevada fração de mesoporos, onde não se observa qualquer influência dos tratamentos aplicados às amostras.

II. 2.1.6. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho

A acidez do zeólito de partida e das amostras tratadas foi investigada inicialmente através da análise dos modos vibração relativos ao estiramento dos grupos hidroxilo correspondentes à região compreendida entre 3400 e 3900 cm^{-1} . Posteriormente procedeu-se à análise da região compreendida entre 1300 e 1700 cm^{-1} , correspondente às vibrações do anel da piridina como consequência da sua interação com os centros ácidos de Brönsted e Lewis, após adsorção.

A Figura 29 apresenta os espectros de infravermelho na região dos grupos hidroxilo antes e após adsorção de piridina a 150 °C, bem como o espectro correspondente à diferença (antes e após adsorção de piridina). Os espectros relativos às amostras de concentração 0,05 M apresentaram resultados incoerentes, pelo que se optou por considerar apenas os espectros de referentes à amostra de partida (MCM-22) e amostras tratadas com NaOH com concentração de 0,1 M.

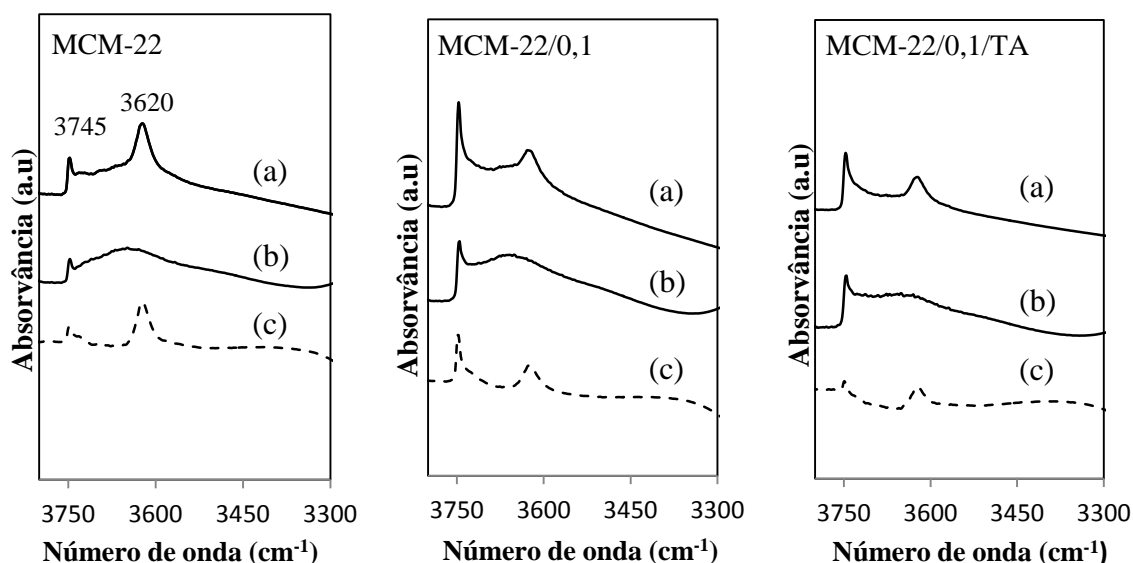


Figura 29. Espectros de infravermelho para a amostra: MCM-22, MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA, (a) antes, (b) após adsorção de piridina e (c) diferença dos espectros [(a)-(b)].

Como se pode verificar pela figura anterior, todas as amostras apresentam duas bandas principais localizadas a cerca de 3745 e 3620 cm⁻¹. A primeira corresponde à presença de grupos silanol isolados (Si-OH) localizados na superfície externa das cristalites do zeólito e a segunda é atribuída a grupos hidroxilo em ponte Si(OH)Al [74, 75]. A cerca de 3662 cm⁻¹ observa-se, especialmente na amostra de partida, uma banda larga, composta por vários picos. Esta banda encontra-se na região normalmente associada a grupos hidroxilo ligados a espécies de Al extra-rede, (EFAL)OH [74]. No entanto, de acordo com Wang *et al.* [76] esta banda larga também pode ser atribuída aos grupos OH em ponte.

Os espectros registados após adsorção de piridina mostram que a banda larga, referida anteriormente, a cerca de 3662 cm⁻¹ é ainda assim, bastante visível em todas as amostras. Considerando os resultados de RMN ²⁷Al pode admitir-se que a contribuição

mais importante para esta banda são os grupos OH em ponte, no caso da amostra MCM-22, e os grupos OH ligados a espécies de Al extra-rede para a amostra MCM-22/0,1/TA.

Em todas as amostras sujeitas a tratamento observa-se uma diminuição na intensidade da banda localizada a 3620 cm^{-1} , o que indica o decréscimo do número de grupos Si(OH)Al como consequência do tratamento alcalino.

A intensidade da banda atribuída aos grupos silanol, localizada na superfície externa dos cristais do zeólito, aumenta para as amostras tratadas. Este comportamento, já referido por van Miltenburg *et al.* [46] foi explicado pela criação de novos grupos SiOH como consequência da extração de Si (e também algum Al) da rede do zeólito. Estes autores observaram este comportamento só para amostras submetidas a tratamento alcalino para concentrações de NaOH acima de 0,20 M. No caso das amostras preparadas no presente estudo, este comportamento é observado para amostras tratadas a concentrações baixas de base (0,05 e 0,1 M), o que pode ser atribuído às condições experimentais da síntese do zeólito, que levou a tamanhos diferentes de cristal e a diferente razão Si/Al.

Na Figura 30 mostram-se os espectros de infravermelho relativos à adsorção de piridina nos centros ácidos de Brønsted e de Lewis sobre as amostras do zeólito MCM-22. Os espectros foram registados após adsorção da piridina à temperatura ambiente e posterior tratamento térmico a 150°C durante 90 min sob vácuo.

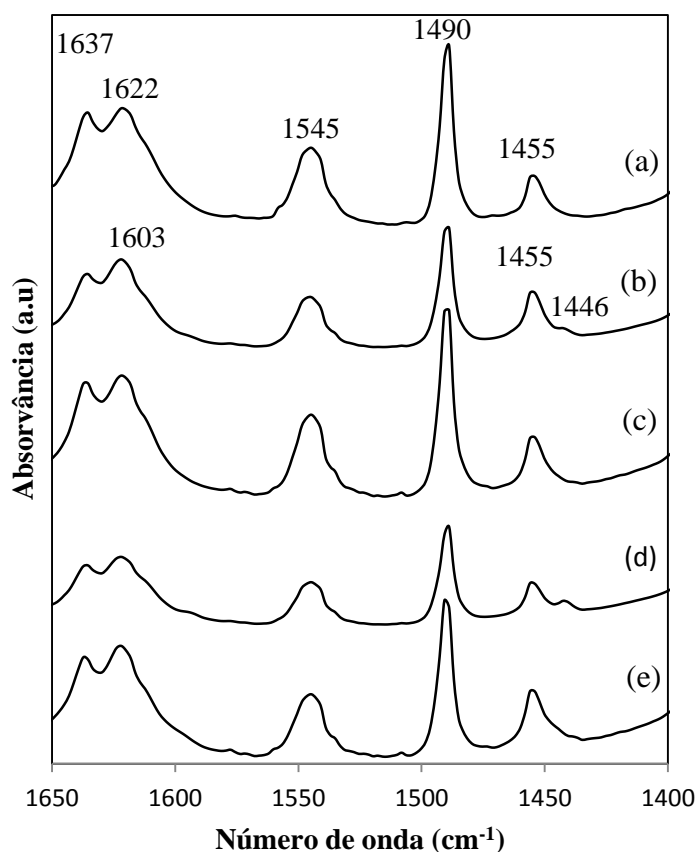


Figura 30. Espetros de infravermelho de adsorção de piridina para as amostras: (a) MCM-22; (b) MCM-22/0,05; (c) MCM-22/0,05/TA; (d) MCM-22/0,1; (e) MCM-22/0,1/TA.

Todos os espectros de infravermelho revelam a presença das bandas características da piridina adsorvida nos centros de Brønsted, com a formação de íões piridínio, PyH^+ , localizadas a 1545 e 1637 cm^{-1} e bandas relativas às moléculas de piridina coordenadas aos centros de Lewis, PyL , centradas a 1455 e 1622 cm^{-1} . Observa-se ainda a presença de uma banda intensa a 1490 cm^{-1} , atribuída à piridina adsorvida indistintamente em centros de Brønsted e Lewis.

As amostras tratadas mostram duas bandas adicionais a cerca de 1446 e 1603 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às moléculas de piridina coordenadas em centros de Lewis em posições extra-rede e, também, em interação com os centros ácidos de Brønsted fracos ($\text{Py} \cdots \text{H}$), causando o deslocamento da banda para números de onda mais baixos [77]. Estas bandas, particularmente, a localizada a 1446 cm^{-1} , são mais intensas nas amostras dessilicadas, especialmente a amostra MCM-22/0,1, denotando uma quantidade mais elevada de espécies extra-rede devido às condições de dessilicação mais severas. Estes resultados podem ser interpretados com base na

extração localizada de Al como consequência dos tratamentos pós-síntese nos dois sistemas internos porosos: as primeiras espécies de Al a serem afetadas são as localizadas nas meias-cavidades externas seguidas pelas supercavidades internas. Quando são aplicadas condições mais severas, as espécies de Al localizadas nos canais sinusoidais são removidas e, devido a limitações difusionais, são depositadas como espécies residuais EFAL [88].

Estimativa da densidade dos centros ácidos de Brönsted e de Lewis

A Tabela 6 mostra a concentração relativa dos centros ácidos para a amostra de partida e as amostras modificadas, calculadas a partir da integração das áreas das bandas PyH⁺ e PyL utilizando os valores de coeficiente de extinção molar das bandas a 1545 e 1455 cm⁻¹ (1,67 e 2,22 cm μmol⁻¹, respetivamente), determinado por Emeis [60].

Tabela 6. Concentração dos centros ácidos de Brönsted e de Lewis.

Amostra	[BS] (mmol g ⁻¹)	[LS] (mmol g ⁻¹)	[BS]/[LS]
MCM-22	0,153	0,198	0,77
MCM-22/0,05	0,116	0,147	0,79
MCM-22/0,05/TA	0,174	0,201	0,87
MCM-22/0,1	0,105	0,097	1,08
MCM-22/0,1/TA	0,139	0,205	0,68

Após o tratamento de dessilicação verifica-se uma diminuição das concentrações dos centros ácidos, de acordo com o decréscimo da intensidade das bandas que se observa nos espectros de infravermelho. Este efeito é mais evidente quando a concentração de NaOH aumenta de 0,05 para 0,1 M, o que pode ser explicado pela perda de alguns centros ácidos durante o tratamento alcalino, causado pela extração de Si, mas também de alguns átomos de Al, como discutido anteriormente. Por outro lado, o processo de corrosão, que é inerente ao processo de dessilicação, leva ao bloqueamento dos poros em consequência da acumulação de espécies EFAL nos acessos aos poros [66].

As amostras submetidas a tratamento ácido mostram um aumento da concentração dos centros de Brönsted e Lewis. Por exemplo na amostra MCM-22/0,05/TA a concentração dos centros de Brönsted é ainda maior do que a estimada no material de partida, o que indica alguma sub-avaliação da concentração de

centros ácidos na amostra MCM-22 de partida, considerando que nem todos os sítios são acessíveis à piridina devido a restrições de carácter estereoquímico [46].

O objetivo da realização do tratamento ácido é a remoção de espécies extra-rede, permitindo a interação de moléculas de piridina com um maior número de sítios ácidos, no entanto, ocorreu igualmente a extração de Al da estrutura do zeólito. Tal foi especialmente evidente no caso da amostra MCM-22/0,1/TA, uma vez que esta amostra já se encontrava fragilizada como consequência das condições mais severas usadas na dessilicação. Este facto pode assim explicar o aumento na acidez de Lewis na amostra, observado após tratamento ácido (duas vezes mais quando comparado com a amostra MCM-22/0,1) devido à redistribuição de Al extraído como espécies extra-rede [77].

III.2.2. Reação modelo de isomerização de *m*-xileno

A reação de isomerização de *m*-xileno foi usada como reação modelo para avaliar a influência do tratamento de dessilicação e dos tratamentos sucessivos alcalino+ ácido nas propriedades intrínsecas das estruturas, tais como a dimensão dos poros, atividade e seletividade.

Os ensaios catalíticos foram efetuados na instalação descrita no Anexo III.1, onde se encontra também a descrição pormenorizada do protocolo experimental seguido. Antes de efetuar a reação, as amostras sofreram um pré-tratamento *in situ* sob fluxo de N₂ com um débito 36 dm³ h⁻¹g⁻¹ a 500 °C durante aproximadamente 10 h, de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo III.2.

Para cada ensaio foi utilizada uma massa de 25 mg de catalisador, e as condições operatórias em que a reação foi realizada foram as seguintes:

- Temperatura da reação: 350 °C;
- Pressão: 1 atm;
- Razão molar N₂/*m*-xileno: 13;
- Velocidade espacial (WHSV): 26 h⁻¹;
- Débito de *m*-xileno: 3 cm³ h⁻¹.

Foi utilizada uma válvula *multiloop* com possibilidade de efetuar até 12 amostragens (VALCO), permitindo assim a recolha do efluente do reator em tempos de reação muito curtos. Na fase inicial da reação fizeram-se colheitas a 0,5; 1; 2; 3 e em seguida a 5, 10, 15, 30 e 60 min. Os produtos de reação foram analisados *on-line* por cromatografia gasosa (*Perkin Elmer, AutoSystem Gas Chromatograph*) com detetor de ionização de chama (FID), utilizando uma coluna capilar do tipo DB-1 (dimetilpolisiloxano) de 50 m de comprimento. A análise dos resultados foi realizada através de um *software* (*Chromatography Station CSW32*) que faz a integração dos picos obtidos. No Anexo III.3 encontra-se um cromatograma tipo e a respetiva identificação de produtos de reação e reagente não convertido. Após a identificação e integração das áreas dos respetivos picos, determinou-se a conversão e as seletividades das amostras, recorrendo às expressões que se encontram no Anexo III.4.

A Figura 31 mostra a variação do grau de conversão (% molar) em função do tempo de reação para a amostra de partida e amostras tratadas.

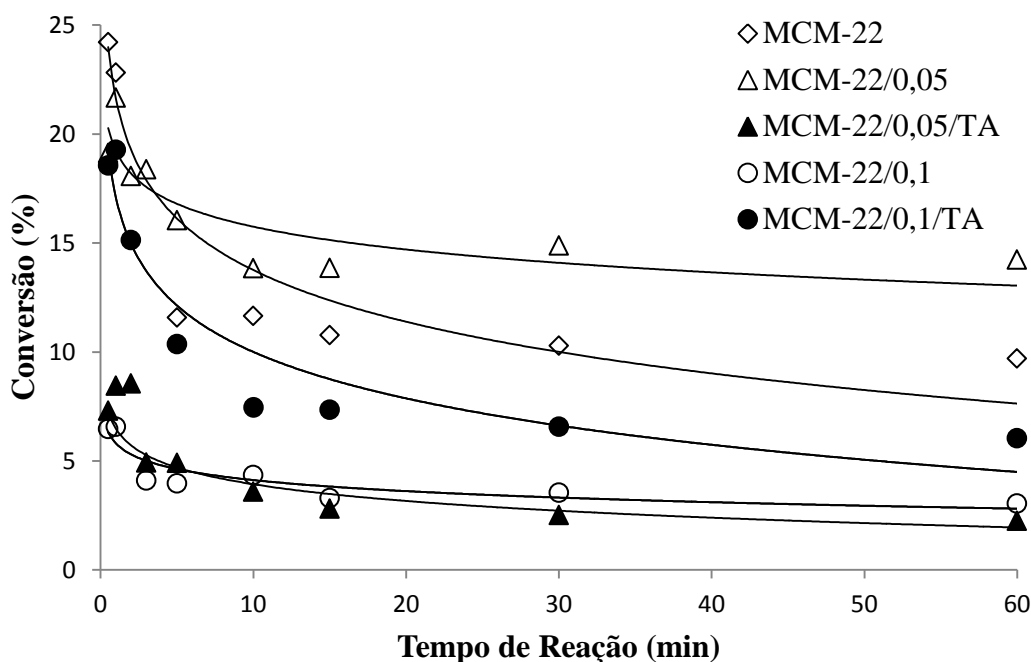


Figura 31. Variação da conversão de *m*-xileno (em % molar) em função do tempo de reação para a amostra MCM-22 e amostras tratadas.

Todas as amostras apresentam uma conversão inicial que varia entre 24%, para a amostra de partida, e cerca de 6%, para MCM-22/0,1. Durante os primeiros 5 min de

reação observa-se uma desativação pronunciada, registrando-se depois um decréscimo menos acentuado até aos 60 min.

Todas as amostras apresentam como produtos principais da reacção modelo de isomerização de *m*-xileno os isómeros *orto* e *para*-xileno resultantes da reacção de isomerização, o tolueno (T) e os isómeros do trimetilbenzeno (TMBs) resultantes da reacção de dismutação entre duas moléculas de *m*-xileno.

Na Tabela 7 apresenta-se a percentagem de conversão (Conv. %) e respetiva variação da conversão (Δ Conv.) para valores para tempos de reacção de 1 min correspondente ao catalisador na fase inicial da reacção (catalisador fresco) e 60 min correspondente ao catalisador após desactivação, para a amostra MCM-22 e para as estruturas sujeitas a tratamento, apresentando-se também a razão *para orto*-xileno (*p/o*-X), razão isomerização dismutação (I/D) e percentagem de isomerização (% iso).

Tabela 7. Avaliação da percentagem de conversão, razão P/O, razão I/D e percentagem de isomerização relativos aos tempos de reacção de 1 min (catalisador fresco) e 60 min (catalisador desativado).

Amostra	Tempo (min)	Conv. (%)	Δ Conv.	<i>p/o</i> -X	I/D	% iso
MCM-22	1	22,8	13,1	3,4	1,9	48,6
	60	9,7		2,4	41,9	89,6
MCM-22/0,05	1	22,0	7,8	3,7	8,9	75,5
	60	14,2		3,7	45,9	89,6
MCM-22/0,05/TA	1	8,4	6,2	5,5	15,3	68,0
	60	2,2		1,8	25,8	88,6
MCM-22/0,1	1	6,6	3,6	5,3	11,1	53,8
	60	3,0		1,9	18,2	85,0
MCM-22/0,1/TA	1	18,7	12,7	6,4	2,2	55,6
	60	6,0		4,5	26,6	78,9

Nos instantes iniciais observa-se uma quantidade significativa de produtos de dismutação. Estes produtos, resultantes de uma reacção bimolecular, formam-se maioritariamente sobre os centros ativos localizados no interior das supercavidades, onde há espaço suficiente para a formação de intermediários reacionais volumosos. Ao longo do tempo de reacção verifica-se uma diminuição significativa dos produtos de dismutação devido ao efeito de bloqueio que ocorre nas supercavidades, em virtude de estas possuírem acessos de dimensão reduzida, aprisionando no seu interior os

intermediários reacionais de maiores dimensões, o que levou à denominação deste tipo de cavidade de “trap cages”, de acordo com a classificação de Guisnet *et al.* [79] Assim, o tempo de residência no interior das “trap cages” é longo o suficiente para permitir a transformação das moléculas de TMB em moléculas mais pequenas (produtos C₂-C₄) e produtos mais pesados que permanecem presos (coque), o que conduz à desactivação acentuada deste sistema poroso. Deste modo, os restantes produtos de dismutação são formados maioritariamente nos centros ativos localizados nas meias-supercavidades externas [78].

Os produtos de isomerização, *p* e *o*-xileno, formam-se nos três sistemas de poros, dentro das supercavidades, nos canais sinusoidais e nas meias-cavidades externas. Nas supercavidades a reação de isomerização compete com a reação de dismutação. Contudo, devido ao pequeno tamanho das aberturas dos poros, a seletividade de forma ao produto é responsável pela formação preferencial do isómero *p*-xileno [19].

Relativamente aos canais sinusoidais, estudos de adsorção mostraram que as moléculas de *m*-xileno podem aceder ao interior deste sistema poroso, sendo que a única reação que ocorre é a isomerização monomolecular e, mais uma vez, será a seletividade de forma ao produto que irá promover a formação de *p*-xileno, uma vez que o *o*-xileno não consegue difundir-se nos estreitos canais sinusoidais [80, 81].

Finalmente, nas meias-cavidades externas, a isomerização de *m*-xileno também ocorre embora não se verifiquem efeitos de seletividade de forma [19].

Os tratamentos pós-síntese têm efeitos diferentes na conversão e distribuição de produtos na transformação do *m*-xileno. Na amostra MCM-22/0,05, com tratamento menos agressivo, observa-se um aumento na conversão e a menor desativação. Este comportamento pode ser atribuído à rápida difusão de moléculas de reagente no interior dos sistemas porosos do zeólito devido à extração de Si que gera alguma mesoporosidade intracristalina, principalmente na entrada das supercavidades. Além disso, o processo de corrosão que tem lugar na superfície exterior dos cristais (como visualizado nas imagens de TEM) contribui para o aumento da conversão catalítica.

A distribuição dos produtos para os catalisadores modificados mostra um aumento da razão I/D. O aumento da seletividade nos produtos de isomerização, quando comparado com o catalisador de partida, pode ser atribuída a alguma perda de centros ácidos de Brønsted, durante o tratamento alcalino, de acordo com os resultados de

adsorção de piridina, o que privilegia a ocorrência de reações de isomerização monomoleculares em vez da dismutação biomolecular. Além disso, a contribuição das reações de isomerização que ocorrem na superfície externa contribui para o aumento da razão I/D.

Após tratamento ácido, na amostra MCM-22/0,05/TA observa-se uma diminuição intensa na conversão. Este comportamento pode ser compreendido pela ocorrência de extração de Al da rede, seguido da re-deposição de alguns átomos de Al como espécies EFAL nos acessos das supercavidades como consequência da dificuldade na remoção destas espécies EFAL dos poros [78]. Apesar de ter sido notado um aumento na concentração de centros ácidos de Brønsted para a amostra MCM-22/0,05/TA como consequência do efeito de lavagem ácida, a reposição das espécies EFAL nas entradas das supercavidades irá limitar o acesso das moléculas para os centros ativos catalíticos. Este comportamento irá afetar a distribuição dos produtos de reação no sentido de impedir a dessorção de produtos volumosos provenientes das reação de dismutação.

Quando a concentração de base aumenta 0,05 para 0,1 M verifica-se uma diminuição significativa na conversão *m*-xileno, esta diminuição está de acordo com a diminuição da cristalinidade e da concentração de centros ácidos devido à extração de Si e Al a partir da rede do zeólito.

Após o tratamento ácido observa-se uma alteração de comportamento com a amostra MCM-22/0,1/TA, uma vez que é notado um aumento significativo da conversão de *m*-xileno. Este comportamento, à partida imprevisível, pode dever-se à ocorrência da extração de Al dos dois sistemas porosos internos de ambas as aberturas de acesso (supercavidades) e os canais sinusoidais, estabelecendo-se a interligação dos dois sistemas de poros, permitindo o tráfego tridimensional das moléculas.

van Mitenburg *et al.* [47] demonstraram, utilizando espectroscopia RMN de ^{129}Xe que o tratamento alcalino acima de 0,3 M promove a interligação entre os dois sistemas de poros, juntamente com uma acentuada destruição da estrutura MCM-22. No caso das amostras MCM-22 modificadas neste estudo a combinação dos tratamentos alcalino e ácido parece promover a mesma modificação na estrutura, mas utilizando condições mais suaves o que permitiu uma melhor preservação da estrutura do zeólito. Além disso, o processo de corrosão da superfície externa, como consequência do tratamento alcalino

e ácido, provavelmente, permitiu a interligação entre a superfície externa e o sistema poroso interno.

A distribuição dos produtos está de acordo com as modificações da estrutura mencionada acima: o aumento das reações de dismutação (menor razão I/D) substancialmente inferior em comparação com as outras amostras, que não pode ser explicado pelo V_{meso} , mas, em vez disso, pela interligação dos dois sistemas de poros internos, permitindo a formação dos intermediários volumosos nas interligações dos dois sistemas de poros. Por outro lado, um aumento importante da razão p/o -X indica a presença de espécies EFAL dentro dos canais sinusoidais, promovendo efeitos de seletividade de forma ao isômero com maior interesse comercial, o p -xileno.

Considerando os resultados obtidos neste estudo, pode propor-se modos distintos de desenvolvimento de mesoporosidade, de acordo com as condições experimentais usadas nos tratamentos pós-síntese. Assim, condições suaves tratamento levaram à formação preferencial de mesoporosidade intercrystalina, como observado nas imagens TEM e comprovada pelos resultados de adsorção de azoto, onde nenhuma redução significativa no volume de microporos foi observada. Pelo contrário, quando foram utilizadas condições mais agressivas (por exemplo MCM-22/0,1/TA), além da mesoporosidade intercrystalina também mesoporosidade intracrystalinidade foi criada. A presença desta última pode ser justificada por uma diminuição acentuada dos valores de V_{micro} e o aumento dos produtos da reação de dismutação durante a transformação de m -xileno.

Capítulo IV – Conclusões e perspectivas futuras

O zeólito MCM-22 foi submetido a tratamento alcalino e uma combinação de tratamento alcalino seguido de tratamento ácido. Verificou-se que a concentração das soluções alcalinas usadas, 0,05 ou 0,1 M, modifica as propriedades físico-químicas e catalíticas das amostras do zeólito MCM-22, tendo sido observado um efeito mais pronunciado nas amostras quando estas foram submetidas a posterior tratamento ácido.

A formação de mesoporosidade foi conseguida por meio de tratamento alcalino com solução de NaOH de 0,05 M e praticamente nenhum ganho adicional foi obtido com a concentração mais elevada (0,1 M). Em vez disso, a extração de Si e de Al ocorre em simultâneo, como se mostra pelos espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al e pela análise dos espectros de adsorção de piridina. Estes resultados reflectem-se no comportamento catalítico com o aumento na conversão de *m*-xileno para a amostra MCM-22/0,05 devido à formação de mesoporosidade, e uma diminuição acentuada para MCM-22/0,1, devido à extração de Si e Al comprovada pela perda significativa de cristalinidade e diminuição do volume de microporos.

O tratamento sequencial de dessilicação seguido de tratamento ácido produz amostras com propriedades distintas em consequência das fragilidades introduzidas previamente durante o tratamento alcalino. Para a amostra MCM-22/0,05/TA a extração de Al da rede, principalmente nas aberturas de acesso às supercavidades, ocorre seguida de re-deposição de Al como espécies extra-rede, sem repercussões sobre as propriedades texturais da amostra. No entanto, quando a amostra já fragilizada pelo tratamento alcalino é submetida a tratamento ácido (MCM-22/0,1/TA) a extração de uma maior quantidade de Al nos acessos das supercavidades e canais sinusoidais, promove uma redução significativa no volume de microporos, com uma importante perda de massa. Os resultados obtidos apontam para a interligação dos dois sistemas porosos internos, isto é, a transformação de uma estrutura 2-D em 3-D, em conjunto com a interligação entre as meias-cavidades externas e dos sistemas de poros interno, em consequência do processo de corrosão dos cristais. Do ponto de vista catalítico, a amostra MCM-22/0,1/TA apresenta um aumento significativo na conversão, como consequência difusão molecular mais rápida e fácil na estrutura 3-D. Por outro lado, a

deposição contínua de espécies EFAL dentro dos poros promove a seletividade de forma para o isômero mais importante comercialmente, o *p*-xileno.

Este estudo mostra que a combinação do tratamento alcalino com o ácido é uma boa estratégia para ultrapassar a principal desvantagem do zeólito MCM-22, ou seja a existência de poros de grande dimensão acessíveis através de aberturas estreitas. Esta limitação foi ultrapassada através da criação de mesoporosidade intracristalina que promove a interligação dos dois sistemas de poros internos. Adicionalmente, estes tratamentos também promoveram efeitos de seletividade de forma, desejáveis na reação de isomerização de *m*-xileno.

Como observação final, os resultados obtidos permitem-nos concluir que a mesoporosidade intercristalina é originada quando o zeólito MCM-22 é submetido a condições de tratamento suaves. Para obter mesoporosidade inter e intracristalina é necessário executar tratamento alcalino seguido de tratamento ácido em condições severas.

Relativamente aos tratamentos de dessilicação com aquecimento realizado sob ação da radiação microondas os resultados demonstraram que, independentemente do tempo utilizado (2, 5 e 10 min) na dessilicação das amostras com a solução de NaOH de 0,1M, observou-se uma acentuada perda de cristalinidade. Este comportamento pode dever-se a uma maior sensibilidade da estrutura como consequência do tratamento alcalino associado a este tipo de aquecimento. Assim no seguimento do presente trabalho seria interessante otimizar a concentração de NaOH utilizada, bem como o estudo de outros parâmetros que influenciam este método. Outra perspectiva interessante seria estudar a influência da combinação do tratamento alcalino com o ácido em outros zeólitos, e a otimização de condições que influenciam a combinação destes tratamentos.

Bibliografia

- [1] A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* **142** (2011) 423.
- [2] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [3] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [4] J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- [5] A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhijn, P. A. Jacobs in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2, VCH, Weinheim, 1997.
- [6] J.S. Magee, M.M. Mitchell, *Fluid Catalytic “cracking”: Science and Technology*, Elsevier, 76, Amsterdam, 1993.
- [7] C. Delitala, E. Cadoni, D. Delpiano, D. Meloni, S. Melis, I. Ferino, *Micropor. Mesopor. Mater.* **110** (2008) 197.
- [8] S. Laforge, D. Martin, J.L. Paillaud, M. Guisnet, *J. Catal.* **220** (2003) 92.
- [9] G. G. Juttu, R. F. Lobo, *Micropor. Mesopor. Mater. Mater.* **40** (2000) 9.
- [10] C. Delitala, M.D. Alba, A.I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, I. Ferino, *Micropor. Mesopor. Mater.* **118** (2009) 1.
- [11] J. Wang, X. Tu, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **142** (2011) 82.
- [12] S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partridge, P. Chen, M.K. Rubin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **23** (1998) 109.
- [13] U. Díaz, V. Fornés, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **90** (2006) 73.

- [14] I. Kolev, V. Mavrodinova, M. R. Mihály, M.Lollár, *Micropor. Mesopor. Mater.* **118** (2009) 258.
- [15] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombib, V. Solinas, *Appl. Catal. A: Gen.* **215** (2001) 55.
- [16] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A* **115** (1994) 121.
- [17] X. Zhu, S. Liu, Y. Song, L. Xu, *Catal. Commun.* **6** (2005) 742.
- [18] M. A. Asensi, A. Corma, A. Martinez, *J. Catal.* **158** (1996) 561.
- [19] S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *Appl. Catal. A* **268** (2004) 33.
- [20] J. Rigoreau, S. Laforge, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* **236** (2005) 45.
- [21] X. Ren, J. Liang, J. Wang, *J. Porous Mater* **13** (2006) 353.
- [22] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **265** (2009) 179.
- [23] J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2** (2011) 785.
- [24] J. Scherzer, *ACS Symp. Ser.* **248** (1984) 157.
- [25] S. Bernasconi, J.A. Van Bokhoven, F. Krumeich, G.D. Pirngruber, R. Prins, *Micropor. Mesopor. Mater.* **66** (2003) 21.
- [26] M. Boveri, C. Marquez-Alvarez, M.A. Laborde, E. Sastre, *Cat. Today* **114** (2006) 217.
- [27] V.S.P. Carvalho, *Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação – Caraterização da porosidade e da acidez por técnicas de adsorção e catálise*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008.
- [28] R. F. Sullivan, C. J. Egan, G.E. Langlois, R.P. Sieg, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1156.
- [29] T. Tsai, S. Liu, I. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* **181** (1999) 355.

- [30] R. M .Barrer, M. B. Makki, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 1481.
- [31] A. Rivera, T. Farías, L. C. de Ménorval, G. Autié-Castro, H. Yee-Madeira, J. L. Contreras, M. Autié-Pérez, *J. Colloid Interface Sci.* **360** (2011) 220.
- [32] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 2121.
- [33] J.C. Groen, L.L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 4983.
- [34] M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, *Micropor. Mesopor. Mater.* **144** (2011) 162.
- [35] K.H. Chung, *Micropor. Mesopor. Mater.* **111** (2008) 544.
- [36] J. C. Groen, L.L.A.A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Colloid. Surface A: Physicochem. Eng. Aspect.* **241** (2004) 53.
- [37] A.R.C. Monteiro, *Aplicação de Zeólitos Modificados por Dessilicação à Catálise Bifuncional*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2010.
- [38] R. Le Van Mao, S.Y. Xiao, A. Ramsaran, J.H. Yao, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 605.
- [39] S. Svelle, L. Sommer, K. Barbera, P. N.R. Vennestrøm, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Bordiga, Y. Pan, P. Beato, *Cat. Today* **168** (2011) 38.
- [40] J.S. Jung, J.W. Park, G. Seo, *Appl. Catal. A* **288** (2005) 149.
- [41] J.C. Groen, S. Abello, L.A. Villaescusa, J. Perez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mater.* **114** (2008) 93.
- [42] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Catal.* **251** (2007) 21.
- [43] V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Micropor. Mesopor. Mater.* **131** (2010) 350.
- [44] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13062.

- [45] D. Verboekend, A.M. Chabaneix, K. Thomas, J. Gilson, J. Pérez-Ramirez, *CrystEngComm* **13** (2011) 3408.
- [46] A. van Miltenburg, J. Pawlesa, A. M. Bouzga, N. Zilková, J. Cejka, M. Stöcker, *Top. Catal.* **52** (2009) 1190.
- [47] A. van Miltenburg, L.C. Menorval, M. Stocker, *Cat. Today* **168** (2011) 57.
- [48] V. Paixão, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, *Appl. Catal. A: Gen.* **402** (2011) 59.
- [49] S. Abelló, J. Pérez-Ramírez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 2959.
- [50] Pecharsky, V.K.; Zavalij, P.Y.; *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of material*, Second Edition, Springer, New York, 2008.
- [51] S.J. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Second edition, New York, 1982.
- [52] K.S.W. Sing, J. Rouquerol in: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1997;
- [53] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [54] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **35** (2000) 47.
- [55] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice-Hall, New Jersey, USA, 1998.
- [56] S.L. Upstone, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers(Ed), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [57] M. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* **555** (2000) 299.
- [58] D.J. Parillo, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 12441.
- [59] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.

- [60] C.A. Emeis, *J. Catal.* **121** (1993) 347.
- [61] J. Chupin, N.S. Gnepa, S. Lacombeb, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.* **206** (2001) 43.
- [62] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *Micropor. Mesopor. Mater.* **22** (1998) 343.
- [63] F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, Advanced Study Institute, 1983.
- [64] S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* **67** (2004) 235.
- [65] I. Güray, J. Wazywoda, N. Baç, A. Sacco Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.* **31** (1999) 241.
- [66] C. Fernandez, I. Stan, J.P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramirez, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 6224.
- [67] L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, *Catal. Lett.* **127** (2009) 296.
- [68] M.A. Camblor, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 44.
- [69] M.A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J.M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2415.
- [70] A.P. Carvalho, M. Brotas de Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, C. Fernandez, J.B. Nagy, E.G. Derouane, M. Guisnet, *Zeolites* **13** (1993) 462.
- [71] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **91** (2006) 33.
- [72] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [73] W.W. Lukens, Jr., P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir* **15** (1999) 5403.

- [74] M. Babilacqua, D. Meloni, F. Sini, R. Monaci, T. Montanari, G. Busca, *J. Phys. Chem.* **112** (2008) 9023.
- [75] B. Gil, B. Marszalek, A. Micek-Ilnika, Z. Olejniczak, *Top. Catal.* **53** (2010) 1340.
- [76] Y. Wang, D. Zhou, G. Yang, X. Liu, D. Ma, D.B. Liang, X. Bao, *Chem. Phys. Lett.* **388** (2004) 363.
- [77] P. Matias, J.M. Lopes, P. Ayrault, S. Laforge, P. Magnoux, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Appl. Catal. A: Gen.* **365** (2009) 207.
- [78] R.M. Mihályi, M. Kollár, P. Király, Z. Karoly, V. Mavrodinova, *Appl. Catal. A: Gen.* **417** (2012) 76.
- [79] M. Guisnet, L. Coste, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **305** (2009) 69.
- [80] R. Roque-Malherbe, R. Wendelbo, A. Mifsud, A. Corma, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 14064.
- [81] A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **21** (1998) 487.

Anexos

Anexo I – Preparação das amostras

I.1. Reagentes utilizados

- Ácido clorídrico (*Riedel – de Haën*, ampola com 36,461g de HCl)
- Ácido silícico (*Aldrish*, Pureza >99.9% H_2SiO_3 , Área superficial específica de $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$);
- Água ultra pura (Millipore > $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$);
- Aluminato de sódio (*Sigma-Aldrish*);
- Hexametilenamida $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}$ (*Aldrish*, Pureza de 99% HMI);
- Hidróxido de sódio (*Merck*, Pureza de 98 % NaOH);
- Nitrato de amónio (*Merck*, Pureza > 99 % NH_4NO_3);

I.2. Montagem usada na síntese do zeólito MCM-22

Na Figura 32 mostra-se a montagem que foi usada na síntese do zeólito MCM-22.



Figura 32. Montagem usada na síntese do zeólito MCM-22.

I.3. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 (P)

A calcinação do precursor do zeólito MCM-22 decorre numa primeira fase sob o fluxo de N_2 até cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$, depois de atingida esta temperatura a calcinação continua sob fluxo de ar reconstituído. O débito utilizado foi de $10\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, de acordo com o seguinte perfil térmico que é apresentado na Figura 33.

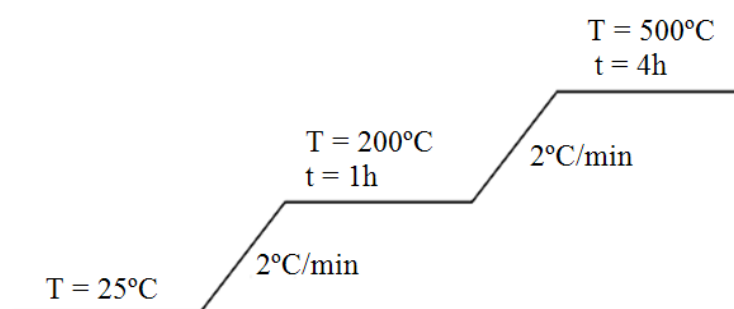


Figura 33. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 (P).

I.4. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 na forma amónio

A calcinação foi efetuada com o objetivo de passar o zeólito da forma amónio para a forma protónica. Foi realizada sob fluxo de ar seco com um débito de $6\text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{ g}^{-1}$. O perfil térmico da calcinação é apresentado na Figura 34.

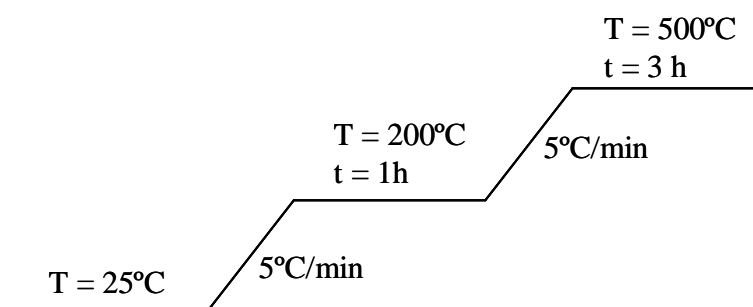


Figura 34. Perfil térmico da calcinação do zeólito MCM-22 na forma amónio.

I.5. Montagem usada na dessilicação por aquecimento convencional e no tratamento ácido

A Figura 35 mostra a montagem que foi usada nos tratamentos de dessilicação e ácido aplicados ao zeólito MCM-22.



Figura 35. Montagem usada para a dessilicação por aquecimento convencional e no tratamento ácido das amostras.

I.6. Reator de microondas

Na Figura 36 mostra-se o reator de microondas da marca CEM, modelo DISCOVER, que foi utilizado na dessilicação do zeólito MCM-22 sob ação da radiação de microondas.



Figura 36. Reator microondas

Neste aparelho a suspensão contendo a 30 ml da solução de hidróxido de sódio e 0,33 g do zeólito é colocada num tubo de 50 ml. São estabelecidas as condições de temperatura, tempo e pressão num computador que se encontra ligado ao aparelho, onde se podem acompanhar as condições reacionais como o tempo, a temperatura e a pressão. Estas variáveis podem também ser estabelecidas no sistema programador da instalação.

Anexo II – Técnicas experimentais de caracterização das amostras

II.1. Isotérmicas de adsorção

A adsorção de azoto foi realizada à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ recorrendo à instalação volumétrica Micromeritics automática ASAP 2010, que se encontra ilustrado na Figura 37. Antes de cada ensaio, as amostras são sujeitas a um pré-tratamento de desgasificação que consiste num aquecimento de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa , de modo a eliminar todas as impurezas adsorvidas nas amostras. Em cada análise usou-se cerca de 50 mg de amostra. As amostras foram pesadas após o tratamento térmico, determinando-se deste modo a massa de sólido limpo, em relação a qual foram expressas as quantidades adsorvidas.



Figura 37. Instalação volumétrica ASAP 2010 Micromeritics

II.2. Adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho

Na Figura 38 está representada a instalação da adsorção da piridina, em pormenor a instalação e a célula utilizada.



Figura 38. Apresentação geral da instalação de adsorção de piridina.

Legenda: 1- *Trap*; 2- Medidor tipo pirani; 3- Local onde se coloca a célula; 4- Reservatório de piridina; 5- Célula.

As amostras, foram pulverizadas num almofariz de ágata, comprimidas a uma pressão de 6 toneladas sob a forma de pastilhas auto-suportadas, com massa de aproximadamente 10 mg e colocadas num porta-amostras metálico, este foi posteriormente colocado na célula. A célula é constituída por duas partes de vidro, uma superior e outra inferior, sendo aberta para colocar o porta-amostras. A parte inferior da célula contém dupla janela de fluoreto de cálcio (CaF_2) de modo a realizar ensaios no espectrofotómetro de absorção no infravermelho (FTIR). Na Figura 39 encontra-se o espectrofotómetro utilizado no presente trabalho, da marca *Nicolet 6700* com transformada de Fourier (FTIR). Para realizar aquecimentos coloca-se a amostra no tubo localizado na parte lateral da célula de modo a permitir a utilização de um forno tubular que é ligado a um sistema controlador – programador (*Eurotherm 3226 L*) que controla a temperatura e o tempo de aquecimento. Para realizar o ensaio começa-se por ligar a bomba rotatória (*Pfeiffer D – 35614*) de modo a fazer vácuo, ficando a uma pressão de 10^{-2} mbar. O vácuo é controlado por um medidor tipo Pirani (*Edwards PR 10 –C*). Após a colocação da amostra na célula esta é colocada na linha, fechando-se através de o-rings e pinças.



Figura 39. Aparelho de espectroscopia de infravermelho.

De seguida inicia-se o processo de desgasificação da amostra durante 4 horas à temperatura de 450°C, de modo a eliminar água ou algumas impurezas adsorvidas. Após a calcinação realiza-se um espectro de infravermelho, retirando a célula da instalação e deslocando o porta-amostras para as janelas de fluoreto de cálcio. No espectrofotómetro de absorção no infravermelho o *background* é realizado na zona das janelas de fluoreto de cálcio sem o porta-amostras, seguindo-se a realização do espectro da amostra nas janelas de fluoreto de cálcio. O número de *scans* utilizado para o *background* foi 64 e para a amostra 128. Aos espectros obtidos de cada amostra é subtraído o respetivo espectro do *background* obtido nas mesmas condições.

Procede-se a adsorção de piridina na amostra abrindo a torneira do reservatório de piridina que deve estar imerso num banho de gelo, mantendo-se o contacto com a célula durante 20 min. As torneiras de ligação ao medidor tipo Pirani e à *trap* devem estar fechadas. Após a admissão de piridina é necessário mudar a *trap*. Após 2 h aquece-se a amostra a 150 °C durante 1h 30m de modo a permitir a desadsorção de piridina fisicamente adsorvida. Realiza-se o espectro de infravermelho após o arrefecimento da célula até à temperatura ambiente.

Após a realização de cada ensaio procede-se a descontaminação da célula colocando pastilhas do zeólito HY na zona onde esteve a amostra com piridina de modo a adsorver a piridina existente na célula. Realiza-se um espectro de infravermelho para verificar que já não existem bandas relativas à piridina adsorvida.

Anexo III – Unidade de ensaios catalíticos – reação de isomerização de *m*-xileno

III.1. Descrição da instalação de testes catalíticos

A reação modelo de isomerização de *m*-xileno e o pré-tratamento das amostras, foram realizados na instalação catalítica apresentada na Figura 40.



Figura 40. Instalação de testes catalíticos usada para a reação de isomerização de *m*-xileno.

A instalação catalítica pode ser dividida em três secções: alimentação, reação e análise.

A secção de alimentação é constituída por três linhas de gases em paralelo, sendo estes H_2 , N_2 e ar reconstituído, em que o N_2 funciona como gás de arrastamento. Pelo topo do reator existem duas entradas, uma para o N_2 , cujo débito é controlado por um debitómetro mássico *Hastings Instruments – Model 400* e outra para o reagente líquido *m*-xileno, bombeado através do sistema de doseamento *Metrohm – Dosimat 725*.

A secção de reação compreende o reator, forno, controlador PDI, termopar e indicador de temperatura. A reação ocorre no reator de leito fixo que é envolvido pelo forno tubular *Termolab*. O controlo das condições reacionais é efetuado através do

sistema controlador- programador PID *Shimaden* FP21, termopar e indicador de temperatura. O reator é constituído por um tubo em pyrex, contendo uma placa porosa que suporta o catalisador. Ao nível do catalisador, existe um fosso termométrico para colocação do termopar.

A secção de análise é constituída pelo cromatógrafo e sistema de aquisição de resultados. A recolha da amostra para análise consiste numa válvula multiloop, sendo seguidamente analisada no cromatógrafo gasoso (Perkin Elmer, AutoSystem Gas Chromatograph). Os produtos no estado gasoso passam através de uma coluna capilar (DB-1 de 50 m de comprimento) que permite a separação dos produtos. Posteriormente, os produtos são arrastados para o detetor de ionização de chama (FID). A recolha dos resultados é realizada através do *software* (Datapex, Chromatography Station CSW32, que faz integração do sinal e registo do cromatograma.

III.2. Procedimento experimental

O procedimento para a realização da reação modelo de isomerização de *m*-xileno envolve duas etapas: a primeira etapa corresponde ao pré-tratamento do catalisador e a segunda etapa à reação de isomerização de *m*-xileno.

O pré-tratamento (ativação) consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas sob um gás inerte (N₂) para eliminar substâncias voláteis nos poros, sendo efetuada *in situ* no reator catalítico e seguindo o perfil térmico que é apresentado na Figura 41. Primeiramente lava-se e seca-se o reator com acetona e ar comprimido respetivamente, e coloca-se a amostra (25 mg). Insere-se o termopar no reator e este é colocado no forno tubular. Prensa-se a entrada do gás (N₂) na parte superior e na parte inferior para o resíduo e isola-se bem o forno. Liga-se a válvula de N₂ na parede e no painel, liga-se também a ventilação (na posição 10) e ajusta-se o debitómetro para a posição 32,2 no canal 3. Por fim faz-se correr o programa 3 com o perfil térmico.

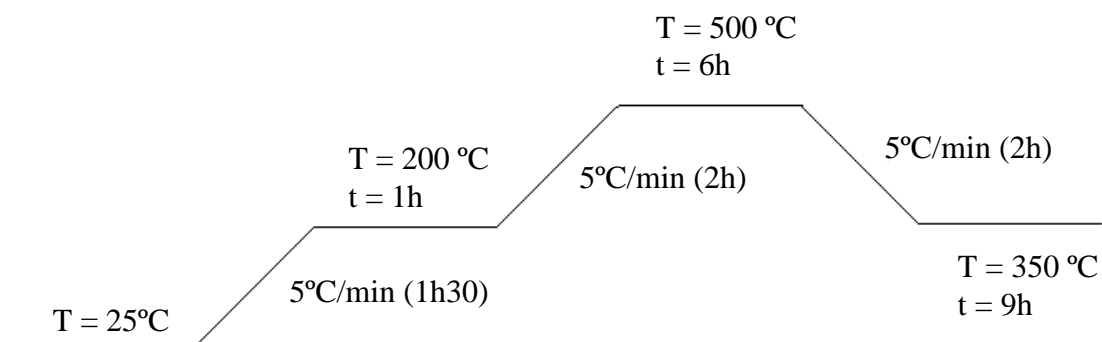


Figura 41. Perfil térmico do pré-tratamento das amostras, antes de ocorrer a reação de isomerização de *m*-xileno.

Na reação de isomerização de *m*-xileno coloca-se o forno em posição “FIX” e deixa-se estabilizar a temperatura até que se atinja a temperatura da reação pretendida: 350°C . Abre-se as válvulas de ar comprimido e de H_2 (a do N_2 permanece ligada). Regula-se a posição do debitômetro para 63,3 no canal 3. Liga-se o cromatógrafo e deixa-se estabilizar. Para recolher as amostras a válvula gsv2 tem de estar em posição “ON” e para esta válvula tem de estar em posição “OFF” (fazendo a primeira análise ao ultimo loop que é desprezado). Liga-se a bomba doseadora e impõe-se primeiro um caudal de $5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ para purgar o ar que possa existir, seguindo-se um caudal de $0,05\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e colocação da agulha do injetor no reator. Terminado o ensaio, desliga-se o cromatógrafo, as válvulas na parede e no painel, o controlador do forno e o debitômetro.

III.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa

Na Figura 42, apresenta-se um cromatograma tipo, obtido a partir da análise dos produtos de reação por cromatografia gasosa. A identificação dos produtos nos cromatogramas foi realizada recorrendo a padrões de cromatografia e ao uso de bases de dados (*Chrompack CP-Scan View*). A identificação dos produtos e os respetivos tempos de retenção encontram-se na Tabela 8.

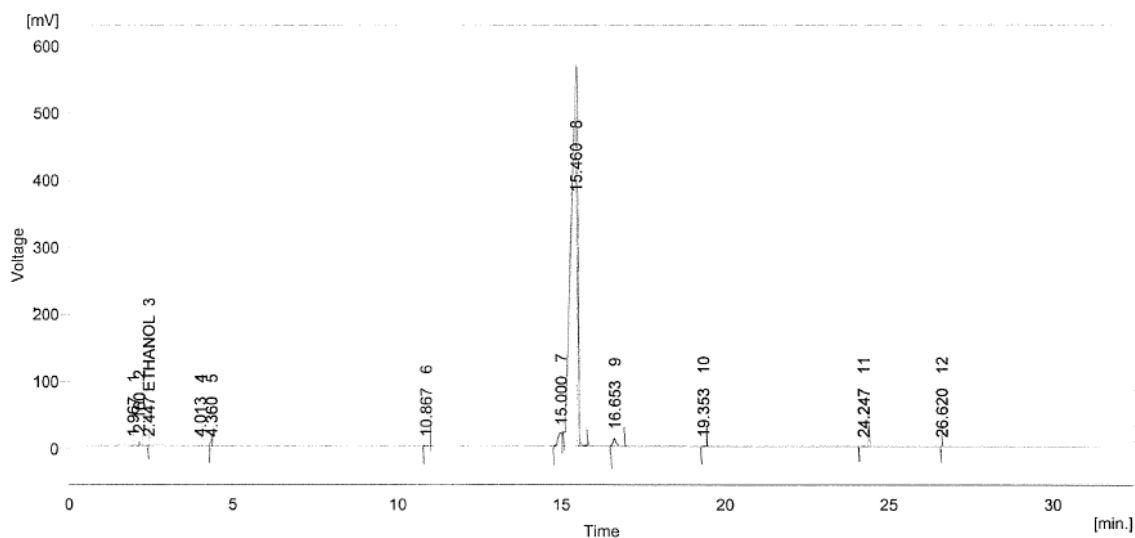


Figura 42. Cromatograma tipo da reação modelo de isomerização de *m*-xileno.

Tabela 8. Produtos obtidos da reação de isomerização de *m*-xileno e respectivos tempos de retenção.

Produtos	Número de átomos de carbono	Tempo de retenção (min)
Leves	C ₂ -C ₅	1,8
Benzeno	C ₆	4,0
Tolueno	C ₇	10,9
<i>p</i> -Xileno	C ₈	15,0
<i>m</i> -Xileno	C ₈	15,5
<i>o</i> -Xileno	C ₈	16,6
Trimetibenzenos	C ₉ -C ₁₀	24,2

III.4. Tratamento dos cromatogramas

As análises cromatográficas, permitiram a obtenção de picos e respectivos tempos de retenção, tendo a sua área sido utilizada no tratamento matemático, algumas expressões que foram usadas no ensaio catalítico da reação de isomerização de *m*-xileno são apresentadas de seguida.

- Cálculo da percentagem molar do produto i :

$$i(\%) = \frac{\left(\frac{a_i}{c_i}\right)}{\left(\frac{\sum a_i}{c_i}\right)} \times 100$$

em que a_i representa a área do produto i e c_i o número de átomos de carbono do produto i .

- Cálculo da conversão da reação, X (%):

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

em que a_r representa a área do pico do reagente (m -xileno) e $\sum a_i$ a soma das áreas de todos os picos.

- Cálculo da atividade do catalisador, A (mol h⁻¹g⁻¹):

$$A = \frac{D_R \cdot d}{M \cdot m} \times 100$$

em que D_R , corresponde ao débito de reagente, em cm³ h⁻¹; d a densidade do reagente, em g cm⁻³, M a massa molecular do reagente, em g mol⁻¹, e m a massa do catalisador, em g.

Anexo IV – Artigo científico

S. Model
APCATA-13851... No. of Pages 13

ARTICLE IN PRESS

Applied Catalysis A: General xxx (2012) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata




Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour

V. Machado^a, J. Rocha^b, A.P. Carvalho^{c,*}, A. Martins^{a,**}

^a Área Departamental de Engenharia Química and CIEQB, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

^b Departamento de Química and CICEQ, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^c Departamento de Química e Bioquímica and CQR, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande Ed. C8, 1749-016 Lisboa, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 June 2012
Received in revised form 31 August 2012
Accepted 1 September 2012
Available online xxx

Keywords:
MCM-22
Desilication
Acid treatment
Acidity
m-Xylene transformation

ABSTRACT

Desilication and a combination of alkaline followed by acid treatment were applied to MCM-22 zeolite using two different base concentrations. The samples were characterised by powder X-ray diffraction, ²⁹Al and ²⁹Si MAS-NMR spectroscopy, SEM, TEM and low temperature N₂ adsorption. The acidity of the samples was studied through pyridine adsorption followed by FTIR spectroscopy and by the analyses of the hydroxyl region. The catalytic behaviour, anticipated by the effect of post-synthesis treatments on the acidity and space available inside the two internal pore systems was evaluated by using the model reaction of *m*-xylene transformation.

The generation of mesoporosity was achieved upon alkaline treatment with 0.05M NaOH solution and practically no additional gain was obtained when the more concentrate solution, 0.1 M, was used. Instead, Al extraction takes place along with Si, as shown by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR data, followed by Al deposition as extraframework species.

Samples submitted to alkaline plus acid treatments present distinct behaviour. When the lowest NaOH solution was used no relevant effect was observed on the textural characteristics. Additionally, when the acid treatment was performed on an already fragilized MCM-22 structure, due to previous desilication with 0.1M NaOH solution, the extraction of Al from both internal pore systems promotes their interconnection, evolving from a 2-D to a 3-D porous structure. This transformation has a marked effect in the catalytic behaviour, allowing an increase of *m*-xylene conversion as a consequence of an easier and faster molecular traffic in the 3-D structure. On the other hand, the continuous deposition of extraframework Al species inside the pores leads to a shape selective effect that privileges the formation of the more valuable isomer *p*-xylene.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

MCM-22 zeolite (MWW structure) was first synthesised in 1990 by Mobil researchers [1]. This zeolite presents a very peculiar structure with three independent pore systems, two of them internal and the last one located at the external surface: the first one consists of large cylindrical supercages (7.1 Å Ø and 18.2 Å height) interconnected through 10 MR windows (4.0 × 5.5 Å), the second one consists of sinusoidal 10 MR channels (4.1 × 5.1 Å) and the third one is located at the external surface which is covered with 12 MR pockets (7.1 Å Ø and 7 Å depth) corresponding to half supercages [2].

The rate of the acid-catalysed reactions in each of the three pore systems, their selectivity and their sensitivity to deactivation depend not only on the concentration of active sites but also on the relative size of pores and of the reactant, intermediates and product molecules. Industrially this zeolite is used in the liquid phase alkylation of benzene with ethene or propene (EBMax and Mobil Badger cumene processes) [3]. New industrial applications are still being explored for this structure. Nevertheless, the presence of large supercages, with a high concentration of protonic active sites inside but accessed through narrow windows, often called "trap cages" [4], gives rise to the occurrence of fast deactivation of the catalyst [5,6]. In this sense, the application of post-synthesis treatments, improving the accessibility, are quite appealing in the case of MCM-22 zeolite structure. Systematic studies regarding dealumination treatments, by steaming or acid treatment, were carried out by several authors [5–7]. The results obtained in those studies commonly point out to the occurrence of Al extraction from the pore systems

* Corresponding author. Tel.: +351 21 750 0897; Fax: +351 21 750 0088.
** Corresponding author. Tel.: +351 21 831 7000; Fax: +351 21 831 7001.
E-mail addresses: ana.carvalho@fcup.pt (A.P. Carvalho), amartins@deq.isel.ipl.pt (A. Martins).

0026-860X/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.001>

Please cite this article in press as: V. Machado, et al. Appl. Catal. A: Gen. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.001>

but also to some redeposition of Al as extraframework (EFAL) species, that reinforces shape selectivity effects of this zeolite structure.

In 1994 Le Van Mao et al. [8] proposed a new methodology, alternative to dealumination, to modify the porosity of zeolites and by that way, improve molecular diffusion and accessibility to acid sites. The process, called desilication, consists in a controlled extraction of Si from the zeolite framework in alkaline medium, generating intra, and, in the case of some structures, also inter-crystalline mesoporosity. This procedure was already successfully applied in several zeolite structures such as MFI [9,10], FER [11], FAU [12] and MOR [13–15]. More recently, some studies carried out by Mokrzycki et al. [16] and, in a more detailed way, by van Miltenburg et al. [17,18] describe the application of alkaline treatments to MWW structure. Compared to others zeolites like ZSM-5 or MOR, these authors describe MCM-22 zeolite as a sensitive structure, i.e. Si extraction from the framework is accompanied also by Al extraction as the alkaline treatment conditions become more severe [17]. The resulting fragments will cause difficulties in the reactant access to the active sites located inside of the internal porous systems. Recently an acid treatment with HCl solution was successfully applied to MFI structure, upon desilication, in order to remove extraframework species and, thus, clear the access to the internal porous structure [10,19], but to our best knowledge, this procedure was never applied to MCM-22 desilicated samples. In this work alkaline treatments and a combination of alkaline followed by acid treatment were applied to MCM-22 zeolite. The effects of post-synthesis modifications on the crystallinity, porosity, acidity and catalytic behaviour in *m*-xylene transformation are discussed.

2. Experimental

2.1. Synthesis of parent material

The synthesis of MCM-22 zeolite was performed following the static synthesis procedure described by Güray et al. [20]. Briefly, 1.552 g of sodium hydroxide (Merck, p.a.) and 1.870 g of sodium aluminate (Sigma-Aldrich, 99%) were dissolved in 120 g of water (Millipore, resistivity > 18 MΩ cm) in a polyethylene bottle. After stirring, 23.380 g of silicic acid (Sigma-Aldrich, 99.9%) and 11.876 g of hexamethylenimine (Aldrich, 99%) were added. The resulting mixture was vigorously shaken and the temperature was set to 45 °C for 24 h ageing, after what the mixture was distributed in Teflon-lined, stainless steel autoclaves and heated at 150 °C for 9 days. After this period of time the autoclaves were removed from the oven, quenched in cold water and the solid was filtered and washed with deionised water until pH 7. The wet product was dried overnight at 80 °C and calcined at 500 °C for 8 h with a heating rate of 2 °C min⁻¹ in N₂ flow until 450 °C and, after reaching this temperature, in dry air with a flow rate of 10 Lh⁻¹ g⁻¹. To obtain the protonic form of the zeolite, the calcined sample was ion-exchanged with 1.5 M NH₄NO₃ (Merck, p.a.) solution at 80 °C for 8 h using the ratio 25 mL solution/g zeolite, followed by calcination at 500 °C for 3 h in dry air with a flow rate of 6 Lh⁻¹ g⁻¹. The sample obtained is the parent material and will be designated by MCM-22.

2.2. Conventional alkaline treatment

MCM-22 zeolite was submitted to alkaline treatment using a conventional heating plate with *in situ* temperature control. NaOH was used as desilicating agent, following the methodology proposed by van Miltenburg et al. [17]. In brief, 1 g of MCM-22 was stirred in 90 mL of 0.05 or 0.1 M NaOH (Merck, p.a.) solution at

50 °C for 45 min. After the treatment the zeolite suspension was quenched by adding ice-cooled water and the solid was recovered by centrifugation, washed three times and dried overnight at 80 °C. The alkaline treated samples were converted into the respective protonic form by ion exchange with NH₄NO₃, washed, dried and calcined using the same procedure used for the parent sample.

2.3. Microwave assisted alkaline treatment

A set of experiments were also performed using microwave radiation as heating source. A CEM Discover apparatus with single-mode microwave reactor and a maximum power output of 300 W was used. The reactor was filled with 30 mL of zeolite suspension in NaOH solution, using 0.1 M NaOH solution. A programme was set up in the computer attached to the microwave reactor imposing the temperature of 50 °C. Once the temperature was reached the zeolite suspension was stirred for 2 min under microwave radiation. During the treatment the power output was continuously adjusted in order to maintain the temperature fixed. At the end of the treatment the microwave radiation was disconnected and the reactor was air-cooled. Two other samples were prepared using the same procedure but changing the treatment time to 5 and 10 min. After the treatment the samples were submitted to the same procedure as the one applied over conventional heating modified structures.

2.4. Acid treatment

The alkaline treated samples by conventional heating procedure were submitted to acid leaching according to the procedure described by Fernandez et al. [19], i.e. a suspension of desilicated zeolite in 0.1 M HCl (Merck, p.a., fuming 37%) solution, using a ratio of 0.55 g sample/17 mL solution, was stirred and heated at 70 °C in a temperature controlled heating plate for 6 h. The solid was recovered by centrifugation, washed, tested with AgNO₃ (Merck, p.a.) until negative test for Cl⁻, dried and calcined through the same experimental protocol used to obtain the protonic form of the zeolite.

The samples desilicated under conventional heating will be designated according with the expression: MCM-22/NaOH conc. (M). In the case of microwave irradiated samples the duration of the treatment and "" will be added; and for acid treated samples "AT" will complete the designation.

2.5. Physicochemical characterisation

The structural characterisation of the parent and modified samples was made from X-ray powder diffraction (XRD) patterns that were obtained at room temperature in a PanAnalytical PW3050/60X'Pert PRO (θ/2θ) equipped with X'Celerator detector and with automatic data acquisition (X'Pert Data Collector (v2.0b) software) using a monochromatized CuK_α radiation as incident beam, 40 kV–30 mA. Diffractograms were obtained by continuous scanning in a 2θ range of 5–40° with a step size of 0.017–2θ and a time per step of 0.6 s.

²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectra were recorded in a Bruker Avance III 400 NMR spectrometer (B0 = 9.4T) at, respectively, 104.2 and 79.5 MHz, using 9° and 45° rf pulses, 1 s and 60 s recycle delays and MAS rates of 14 and 5 kHz. Chemical shifts are quoted in ppm from, respectively, Al(H₂O)₆³⁺ and tetramethylsilane (TMS).

The total Si/Al ratio was calculated from elemental analysis data, using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The analysis were performed at "Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro" using a Jobin Yvon Activa M spectrophotometer.

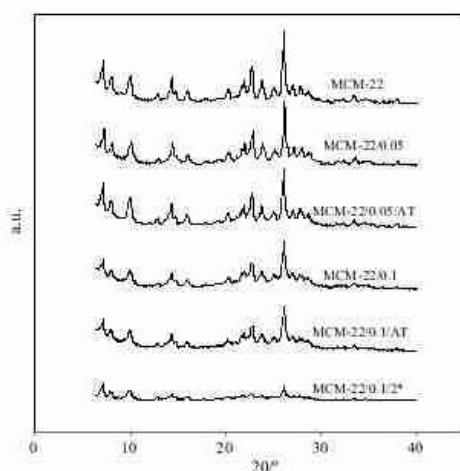


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the indicated samples.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained in a Hitachi, model H-8100 microscope, operating at 200 kV. The images were captured from the thin edges of the particles supported on a carbon grid.

Scanning electronic microscopy images were captured in a field emission gun (FEG-SEM) apparatus Jeol JSM-7001F.

The textural characterisation of the solids was made by N_2 adsorption isotherms measured at -196°C in an automatic apparatus Micromeritics ASAP 2010. Before the isotherms acquisition the samples ($\sim 50\text{ mg}$) were outgassed for 2 h at 300°C , under vacuum better than 10^{-2} Pa .

The acidity of parent and treated samples was characterised by pyridine adsorption followed by infrared spectroscopy (FTIR). The infrared spectra were recorded in a Nicolet 6700 FTIR spectrometer (60 scans, resolution 4 cm^{-1}). The zeolite samples were pressed into thin self-supported wafers of 6 mm diameter. Before the experiments the wafers were outgassed *in situ* in a IR cell at 450°C for 2 h. After evacuation, the wafers were cooled to room temperature, and the initial (base) spectrum was recorded. The wafers were then exposed to pyridine vapour ($2.6 \times 10^2\text{ Pa}$) for 20 min for saturation at ambient temperature. After 2 h evacuation under vacuum the spectra were recorded. The wafers were then heated for 1.5 h at 150°C for the evacuation of the physisorbed pyridine. Then the spectra of chemisorbed pyridine were recorded. The background spectrum, recorded under identical operating condition, without sample, was always performed before each spectrum and automatically subtracted. The band intensities were corrected from slight differences in sample weight and band areas were calculated by fitting the spectral profiles with a Gaussian function using Peak-Fit[®] software.

2.6. Catalytic tests

The *m*-xylene isomerisation was used as model reaction to evaluate the influence of post-synthesis treatments on the acidity and also on the porosity modifications.

The catalytic reaction was performed in a vertical fixed bed glass reactor, having in its lower part a porous plate to support the catalysts and in its central part a thermometric wheel in which a Ni-chromonickel thermocouple is introduced, to allow the control of the catalyst temperature. The reactor was maintained in a vertical tubular oven with thermal regulation by

a programmer-controller (Shimaden FP21). 25 mg of sample were used in the tests and the catalytic bed was maintained at uniform height, to avoid preferential paths. Before the reactant was fed to the reactor, the samples were pre-treated *in situ* at 500°C for 10 h with a heating rate of 5°Cmin^{-1} under a constant flow of dry N_2 ($36\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$). The reaction feed consisted of a flow of 3 mL h^{-1} of *m*-xylene (Merck p.a.) diluted in N_2 (molar ratio $N_2/m\text{-xylene} = 13$) and WHSV = 26 h^{-1} . The experiments were performed continuously during 60 min time on stream and the reactor effluent was collected in a 12 position Valco valve in pulses of 30 s and 1 min in the first 5 min t.o.s. and pulses 5 or 15 min from 5 to 60 min t.o.s. The reaction products were analysed by an online gas chromatograph Perkin Elmer auto-system, equipped with a 50 m dimethylpolysiloxane DB-1 column and a flame ionisation detector. The results are reported as conversions (molar percent of *m*-xylene reacted) and product selectivities (moles of product divided by moles of *m*-xylene reacted, in percentage).

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterisation

The X-ray pattern of the synthesised MCM-22 displayed in Fig. 1 reveal the presence of diffraction lines characteristic of this member of the MWW structures [17,20–22], showing that the experimental procedure yielded the correct zeolite structure. The patterns of the conventionally alkaline treated samples show a decrease of the peaks intensities, that is, more accentuated in the case of the sample treated with the more concentrated NaOH solution (MCM-22/0.1), denoting a loss of crystallinity. The patterns of the acid treated materials reveal a further decrease of crystallinity, especially in the case of sample MCM-22/0.1/AT.

The degree of crystallinity, C_{XRD} , was quantified by evaluating the ratio between the areas of the diffraction peaks between 10° and $30^\circ 2\theta$ of the sample and of the parent MCM-22 sample, this latter being then used as reference. Peaks integration was made using "Peak Fit" software. The results are quoted in Table 1 and clearly show that the MCM-22 structure is very sensitive to alkaline solutions, as it was already observed in other studies [16,17]. In fact, in previous studies [13] we have found that MOR zeolite treated with 0.1 M NaOH solution, for longer time and higher temperature than those used in the present study, has a C_{XRD} value around 85%.

The microwave assisted desilication treatment, although have been used for very short times, led to almost amorphous materials (C_{XRD} between 24 and 17%), as can be concluded by a simple visual analysis of the bottom pattern of Fig. 1. This behaviour is in line with the above-mentioned susceptibility of MCM-22 structure to basic solutions, suggesting that better results can be achieved using milder experimental conditions. This study is foreseen to future works but in the present the microwave modified structures were not considered due to the great lack of crystallinity.

The chemical composition of the parent MCM-22 sample and modified materials is presented in Table 1 in terms of Si/Al ratios. The elemental analysis shows that Si atoms were removed from the zeolite framework, as can be observed from the decrease of the Si/Al ratio in the alkaline treated samples that becomes more pronounced when the base concentration is increased from 0.05 to 0.1 M. On the other hand, the acid treatment performed upon desilication led to an increase of the Si/Al ratio which indicates the removal of Al species. The purpose of acid leaching was the removal of the extraframework species resulting from the alkaline treatment, therefore improving the access to the zeolite internal porosity. This procedure was successfully applied on NaOH treated ZSM-5 [19] and ZSM-22 [23] structures. Nevertheless, in the case of the more sensitive MCM-22 structure, the contact with

Table 1

Si/Al ratio obtained from bulk chemical analysis, percentage of mass loss, degree of crystallinity, C_{GEM} , and textural parameters evaluated from N_2 adsorption isotherms—microporous (V_{mic}), ultra and supermicroporous (V_{mes} and V_{mes}), and mesoporous (V_{mes}) volumes and external area (A_{ext})—of the samples.

Sample	Si/Al	Mass loss (%)	C_{GEM} (%)	V_{mic}^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mes}^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
MCM-22	13.8	—	100	0.18	0.15	97
MCM-22/0.05	12.9	11.2	95	0.15	0.22	145
MCM-22/0.05/AT	14.9	12.2	89	0.15	0.22	137
MCM-22/0.1	10.7	8.4	71	0.12	0.23	137
MCM-22/0.1/AT	13.2	21.3	65	0.08	0.23	143

^a Estimated from o_3 method.

^b $V_{\text{mes}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{mic}} - V_{\text{mes}}$; considering V_{tot} —volume adsorbed at $p/p^0 = 0.99$.

acid solution led to different results, especially in the case of the acid washing of the sample MCM-22/0.1 where the mass loss is considerable (see Table 1). This result could be attributed to a higher amount of Al-rich debris formed as a consequence of the more severe desilication conditions used but, as it will be discussed in the following, it points out that the acid treatment also induces the removal of some framework material.

The ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectra of parent MCM-22 structure and modified samples are presented in, respectively Fig. 2(A) and (B). According to the literature, in the MCM-22 framework there are 8 crystallographically non-equivalent T atoms [24] giving equal number of ^{29}Si MAS-NMR resonances. The Q^4 environments (that is, $T(\text{TD})_4$ groups) resonant at α -105, -110, -111, -112, -114, -115 and -119.5 ppm, while the Q^3 sites (that is, $T(\text{TO})_3(\text{OH})$ groups) give peaks at -104 and -100 ppm [17,22,24]. In practice, several of these resonances overlap and fewer are observed in the ^{29}Si MAS-NMR. For example, the spectrum of the parent MCM-22 sample displays peaks at α -100, -105, -112 and -119 ppm. According to the literature, the first one results from Q^3 T-sites, while the latter two are assigned to Q^4 T-sites. The signal at -105 ppm has contributions from both Q^3 and Q^4 T-sites. A small shoulder is also observed at α -115 ppm, and is attributed to Q^3 T-sites.

According to van Miltenburg et al. [17], the MCM-22 alkaline-treated samples show an intensity decrease of the Q^4 peaks, compared to the intensity of the Q^3 peaks. The peaks also broaden,

indicating that the Si removal results in a less ordered structure. The authors interpret the decrease of the signals at -119 and -115 ppm as a consequence of the preferential removal of Si atoms located at crystallographic positions T6 and T7. These positions correspond to Si atoms in the 5-rings located in the supercage pockets and separating the interlayer from the intralayer pore structure, allowing the interconnection of the two internal porous systems.

The ^{29}Si MAS-NMR spectra of the MCM-22 modified samples obtained in the present study seem to point out that a similar structural evolution occurred. However, the changes in the spectra and the lack of resolution do not allow definitive conclusions to be taken. Thus, we have resorted to the ^{27}Al MAS-NMR evidence (Fig. 2(B)).

The ^{27}Al MAS-NMR spectra of all the samples display two resonances. The stronger one at α 55 ppm is assigned to framework Al atoms, while the peak at α 0 ppm is ascribed to non-framework 6-coordinated aluminium. For MCM-22 the latter signal is weak which indicates that the synthesis yielded a structure with excellent long-range order. In contrast, all alkaline-treated and subsequently acid-leached samples display clear peaks at α 0 ppm, especially evident in the case of the samples MCM-22/0.1 and MCM-22/0.1/AT. The intensity ratio 6-coordinate/4-coordinate Al allows the estimation of the extension of the changes promoted by each type of sample treatment. Considering only the alkaline treatment, we observe that the ratio increases from 0.18 to 0.37 in line with the NaOH concentration, which is in accordance with the results reported in Ref. [15]. The acid treatment has an additional effect on the structure, resulting in a further increase of the intensity of the peak correspondent to EFAL species, which is especially noted in the case of sample MCM-22/0.1/AT. The 6-coordinate/4-coordinate ratio increases from 0.37, for the desilicated sample to 0.70 upon the acid treatment, pointing out the occurrence of a dealumination process.

Moreover, the spectra of acid washed samples show distinct features since, in the case of sample MCM-22/0.1/AT, only the peaks at 0 and 55 ppm are observed; however a third very broad line centred at 21 ppm is also observed in the spectrum of sample MCM-22/0.05/AT. The presence of this signal is described in the literature [13,25,26] and is assigned to pentacoordinated extraframework aluminium. On the other hand, the signals at 0 ppm observed in the spectra of MCM-22/0.1 and MCM-22/0.1/AT are comparatively sharp. This behaviour has been reported in the literature regarding dealuminated samples and is attributed to hydrated, motionally free octahedral Al, not removed by the acid treatment [27].

Fig. 3 shows the SEM image of the parent MCM-22 sample revealing the typical aggregates containing small lamellar particles obtained in static synthesis [20]. This morphology is also observed in the TEM microphotographs reproduced in Fig. 4. The influence of the NaOH treatment on the crystals morphology is clearly shown since the edges are much less regular than that is observed for the parent material as a consequence of the corrosion process indicating crystal deaggregation and dissolution. The same effect was observed in a study where ferrierite structure was modified by

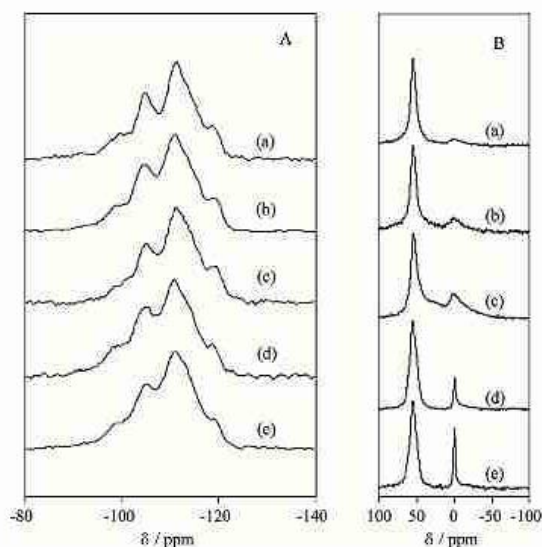


Fig. 2. ^{29}Si (A) and ^{27}Al (B) MAS-NMR spectra of (a) MCM-22; (b) MCM-22/0.05; (c) MCM-22/0.05/AT; (d) MCM-22/0.1; and (e) MCM-22/0.1/AT.



Fig. 3. SEM micrograph of MCM-22 sample.

alkaline treatments [28]. The increase of the NaOH solution concentration seems to accentuate the corrosion effect. The acid leaching results, especially in the case of sample MCM-22/0.1/AT, in the appearance of even more pronounced corroded regions what can be interpreted as the result of the partial dealumination of the framework, as it was previously discussed.

The N_2 adsorption-desorption isotherms of the parent and two treated samples are shown in Fig. 5. All the curves can be classified as a type I+IV isotherm, pointing out that in these solids, along with the characteristic microporous zeolite framework there is a mesoporous structure. In the case of the parent material the mesoporosity is originated by the aggregation of the very small lamellar crystals observed in the SEM and TEM microphotographs (see Figs. 3 and 4). On the other hand, the curves displayed in Fig. 5(A) show that the sequence of treatments (alkaline plus acid leaching) made over the MCM-22 samples lead to a progressive decrease of the micropore volume as the curves are progressively downwards deviated but rather parallel to the isotherm of the parent sample in the region of low relative pressures. Simultaneously the anticipated development of mesoporosity is denoted by an

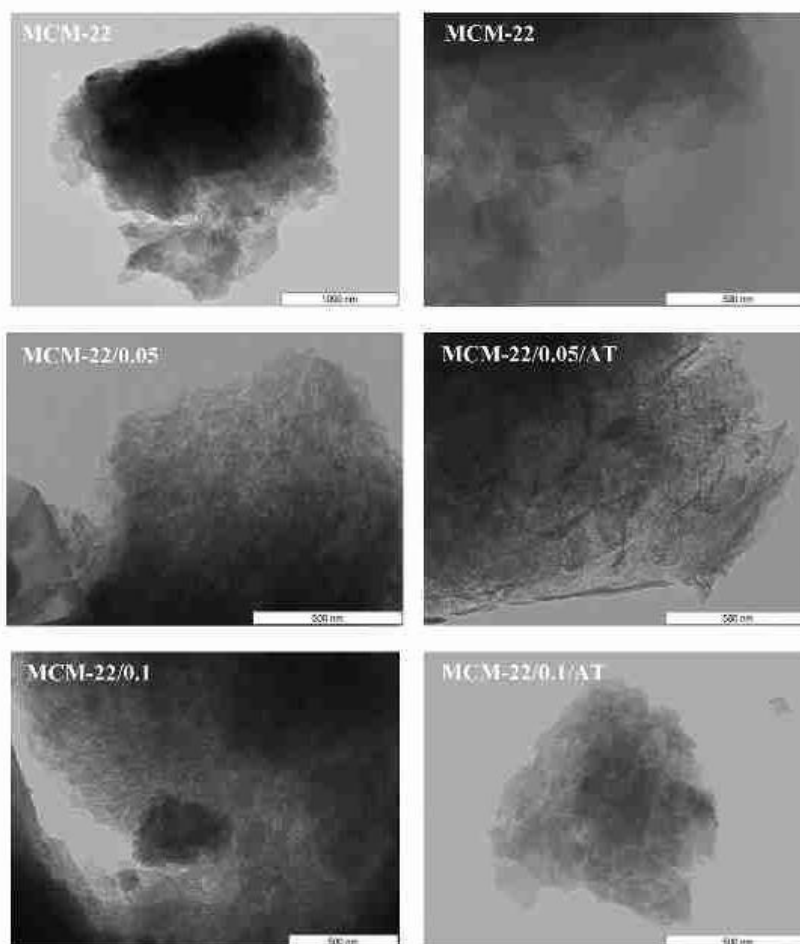


Fig. 4. TEM micrographs.

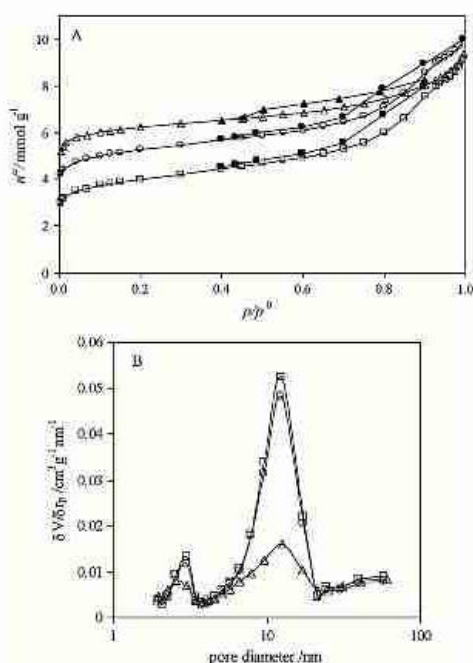


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ on MCM-22 (Δ) and modified samples MCM-22/0.1 (\circ) and MCM-22/0.1/AT (\square) (A) and respective mesopore size distribution (B).

increase of the N_2 adsorbed amount at high relative pressures. The acid treatment does not seem to promote any additional mesoporosity development since the isotherms of samples MCM-22/0.1 and MCM-22/0.1/AT are almost parallel in all the relative pressure range.

The quantitative assessment of the micropore volume, V_{micro} , and the external surface area, A_{ext} , of the samples was made applying the α_s method taking as reference the isotherm determined on non porous silica [29]. The results are reported in Table 1 along with the mesopore volume, V_{meso} , obtained from the difference between the total pore volume (volume of N_2 adsorbed at $p/p^0 = 0.99$) and V_{micro} .

The values of V_{micro} show that the increase of the NaOH solution concentration from 0.05 to 0.1 M has a significant effect on this textural parameter, in accordance with the evolution of the C_{SiO_2} values.

In the case of the acid treated samples two different behaviours were observed since no effect was detected upon the treatment of sample MCM-22/0.05, but an important decrease (almost 50%) of the V_{micro} occurred when the treatment was made over sample MCM-22/0.1. These results could indicate that in the case of sample MCM-22/0.05 the acid washing was not efficient since an increase of V_{micro} would be expectable as consequence of the removal of the extraframework species formed during the desilication treatment that were blocking the pore system. However, considering the ^{29}Al MAS-NMR results it is likely that the acid treatment promoted a dealumination of the framework leading to the formation of extraframework species (small increase of the signal assigned to extraframework 6-coordinate Al species and appearance of the signal attributed to 5-coordinate Al species). So, during the acid treatment probably the sample MCM-22/0.05 suffered two processes with opposite impact in the micropore accessibility: removal

of Al-debris formed during desilication (increase of V_{micro}) and formation of extraframework species due to a dealumination process (decrease of V_{micro}). Anyway, the overall process did not lead to any change in the textural characteristics. The different evolution (pronounced decrease of V_{micro}) observed upon the acid treatment of sample MCM-22/0.1 reflects the greater extension of the dealumination process that occurred in this case, as it was pointed out by the ^{29}Al MAS-NMR results and in line with the crystallinity decrease observed.

The envisaged mesoporosity development was achieved after any of the alkaline treatments, and practically no additional gain was obtained when the more concentrate solution was used. The results also show that the acid treatment had no effect on this type of porosity as the values of V_{meso} for the samples before and after the treatment are exactly the same.

The mesopore size distribution was made according to the Broekhoff-de Boer method, in a version simplified with the Frenkel-Halsey-Hill equation (BdH-FHH) [30]. The plots displayed in Fig. 5(B) illustrate the results obtained, showing that the treated samples, as well as the parent MCM-22, have broad mesopores size distribution with two maxima. The maximum at small pore diameter corresponds to a small fraction of pores and is centred at 2.5 nm for MCM-22 and slight deviated to 3.0 nm for treated samples. The other maximum, related with the larger fraction of pores, is centred at 12.0 nm and shows no influence of the treatments applied to the samples.

The influence of post-synthesis treatments on the acidity of MCM-22 samples was evaluated by infrared spectroscopy (FTIR) in two spectral zones: the $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ region comprising the hydroxyl stretching modes and the $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ for the pyridine ring vibrations as a consequence of the basic molecule adsorption on Brönsted and Lewis acid sites.

Fig. 6 shows the infrared spectra of parent MCM-22, and treated MCM-22/0.1 and MCM-22/0.1/AT samples after the outgassing treatment, pyridine adsorption and the respective difference spectrum.

All spectra present two main bands located around 3745 and 3620 cm^{-1} . The first one corresponds to SiOH groups located on the external surfaces of the zeolite crystals and the second one is attributed to bridged hydroxyl groups $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ [31,32]. Additionally, a broad band, composed by several peaks, centred at, around, 3662 cm^{-1} is visible, especially in the parent MCM-22. This band falls in the region typically assigned to hydroxyl groups linked to extraframework Al species (EFAL)OH [31]. However, according to Wang et al. [33] this broad band can also be assigned to "zeolitic" bridging OH groups. The spectrum recorded after pyridine adsorption shows that this broad band is still quite visible in all the cases. Considering the ^{29}Al NMR results we can admit that the most important contribution for this band are the "zeolitic" bridging OH groups, in the case of MCM-22 material, and extraframework Al species (EFAL)OH, especially for sample MCM-22/0.1/AT. Upon desilication, MCM-22/0.1 sample shows a decrease in the 3620 cm^{-1} band, that indicates some loss of $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ groups as a consequence of the alkaline treatment. Furthermore, the intensity of the band assigned to SiOH groups located on the external surfaces raises for treated samples. This behaviour, already noted by van Miltenburg et al. [17] was explained by the creation of new SiOH groups as a consequence of Si extraction (and also some Al) from the zeolite framework. The authors observed this behaviour only for NaOH concentration above 0.20 M. In the case of our samples this is clearly observed for low base concentration, 0.05 and 0.1 M, what can be attributed to different experimental condition of the zeolite synthesis that led to different crystal sizes and Si/Al ratio.

Fig. 7 shows the $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ spectra region corresponding to the adsorption of the basic molecule on Brönsted and Lewis

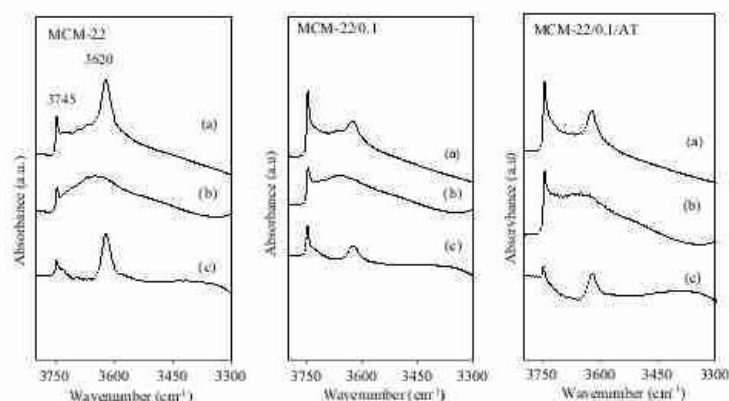


Fig. 6. Infrared spectra in the hydroxyl region after degassing treatment (a) and pyridine adsorption (b). Spectra (c) is the difference between (a) and (b).

acid sites. All samples present the bands characteristic to pyridine adsorption on Brønsted acid sites, with the formation of pyridinium, PyH^+ , at around 1545 and 1637 cm^{-1} and of pyridine coordinated to Lewis acid sites, PyL , at 1455 and 1622 cm^{-1} . The intense band located around 1490 cm^{-1} common to both types of acid sites is also observed. The treated samples also show two additional bands at around 1446 and 1603 cm^{-1} which can be attributed to pyridine molecules coordinated to Lewis acid sites on extraframework species and, also, in interaction with Brønsted acid sites through hydrogen bonds, causing the shift of the band to lower frequencies [7]. These bands, particularly, the one located at 1446 cm^{-1} , are more intense on desilicated samples, especially MCM-22/0.1, denoting a higher amount of extraframework species due to more severe desilication conditions. These results can be interpreted based on a localised extraction of Al as a consequence of post-synthesis treatments in the two internal porous systems:

the first Al species to be affected are the ones located at the external hemicages followed by the internal supercages. When more severe conditions are applied, the Al species located at the sinusoidal channels are removed and, due to diffusional constraints, are redeposited as residual EFAL species [6].

Table 2 displays the relative acid site concentration for parent and treated samples, calculated from the integrated area of PyH^+ and PyL bands using the values of the molar extinction coefficients of the bands at 1545 and 1455 cm^{-1} (1.67 and $2.22\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$, respectively) determined by Emeis [34].

Upon desilication treatments a decrease in the bands attributed to pyridine bonded to acid sites is noted. This effect is more pronounced as the NaOH concentration increases from 0.05 to 0.1 M . This behaviour can be explained by the lost of some acid sites during the alkaline treatment, caused by the extraction of mainly Si but also some Al, as discussed above. On the other hand, the corrosion process that is inherent to the desilication process leads to the occurrence of pore blockage as a consequence of fragment accumulation, namely EFAL species, at the pore accesses [19]. In accordance with this idea, the samples submitted to acid leaching show an increase of the concentration of Brønsted and Lewis acid sites. For MCM-22/0.05/AT sample the concentration of Brønsted acid sites is even higher than the one presented by the parent material (see Table 2), which indicates some underestimation of the acid sites concentration on MCM-22 parent sample considering that not all Brønsted acid sites are accessible to pyridine due to steric constraints [17]. The main effect of the acid leaching is removal of extraframework species, allowing the interaction of pyridine molecules with a higher number of acid sites, nevertheless the extraction of Al from the zeolite framework also took place, especially when the structure is already fragilized as a consequence of more severe conditions used in desilication, as can be illustrated by the results of MCM-22/0.1/AT. This behaviour can explain the increase in Lewis acidity observed upon acid treatment (twice more when compared with MCM-22/0.1 sample) due to redistribution of Al as extraframework species [7].

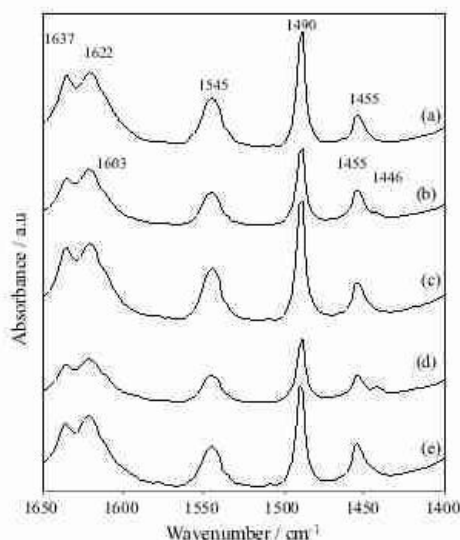


Fig. 7. Infrared spectra of (a) MCM-22; (b) MCM-22/0.05; (c) MCM-22/0.05/AT; (d) MCM-22/0.1; and (e) MCM-22/0.1/AT samples after pyridine adsorption at room temperature followed by heat treatment at 150°C for 1.5 h.

3.2. Catalytic tests

Xylene transformation (isomerisation and/or disproportionation) has been used to correlate the intrinsic properties of zeolites, such as diffusional characteristics, pore geometry and architecture but also to evaluate the activity and selectivity [35]. This reaction is one of the most used model reactions to explore the acidity and porosity of MCM-22 zeolite: Laforge et al. [36–38] used this model

Table 2

Brønsted and Lewis acid site concentration and ratio between Brønsted and Lewis acid sites concentration, estimated by pyridine adsorption followed by FTIR spectroscopy.

Sample	[BS] _{pyridine} (mmol g ⁻¹)	[LS] _{pyridine} (mmol g ⁻¹)	[BS]/[LS] _{pyridine}
MCM-22	0.153	0.198	0.77
MCM-22/0.05	0.116	0.147	0.79
MCM-22/0.05/AT	0.174	0.201	0.87
MCM-22/0.1	0.105	0.097	1.08
MCM-22/0.1/AT	0.139	0.205	0.68

reaction to study the role of the three pore systems; Mihályi et al. [6] used the same reaction to evaluate the influence of dealumination treatments on MCM-22 catalytic performance. In this work *m*-xylene transformation was used to evaluate the effect of post-synthesis treatments, desilication and desilication followed by acid leaching on the catalytic behaviour of MCM-22 based samples. The xylene transformation comprises two competing main reactions: isomerisation (I) and disproportionation (D). The product distribution from the two reactions is strongly related with the zeolite structure, namely the shape and size of the zeolite pores [35,39]. When the *m*-xylene transformation is performed as a test reaction it is assumed that the alkyl isomerisation takes place through a monomolecular mechanism via a 1,2-methyl shift along the benzene ring giving *o*-xylene (*o*-X) and *p*-xylene (*p*-X). Nevertheless, a bimolecular mechanism, consisting of two steps, can also take place. In the first step, two *m*-xylene molecules react via a diphenyl methane like intermediate giving trimethylbenzenes (TMB) and toluene. In the second step TMB reacts with another *m*-xylene molecule resulting in the formation of another TMB and xylene isomers, respectively [35,37]. Secondary transalkylation reactions involving TMB isomers, giving as reaction products benzene, C₂–C₄ light products and "coke" also occur [15,40]. Attending to the significant differences in the steric requirements for the formation of such reaction intermediates, it can be anticipated that the zeolite channel/cages dimensions and architecture will play a major role in product selectivities and thus, the bimolecular mechanism is controlled by restricted transition state selectivity.

In order to accurately follow the catalytic behaviour with time on stream (t.o.s.) a multiple loop Valco valve was used, that allowed collecting effluent samples at 0.5 s time steps in the first instants of the reaction.

Fig. 8 shows the evolution of *m*-xylene conversion with t.o.s. on parent and treated samples. In Table 3 the conversion and products ratios are displayed for fresh (1 min t.o.s.) and deactivated catalysts (60 min t.o.s.).

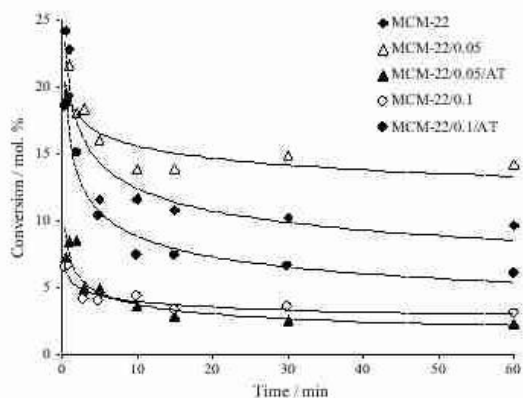


Fig. 8. Evolution of *m*-xylene conversion at 350 °C as a function of time on stream for the indicated samples (dotted lines are to guide the eyes for clarity).

For the reaction conditions essayed all samples present the same deactivation pattern, with a more or less pronounced deactivation in the first 5 min t.o.s. followed by a plateau until 60 min reaction. The fast deactivation is attributed to the occurrence of catalytic transformations inside the supercages that rapidly cause deactivation due to the narrow access that trap the reaction intermediates inside the cages [36]. This behaviour is clearly observed for the parent MCM-22 sample that presents the highest deactivation. Concerning products distribution, at the first instants of the reaction there is a significant amount of disproportionation products (D). These bimolecular transformations take place mainly at the active sites located inside the supercages, so, as the reaction evolves with t.o.s. there is a significant decrease of D products due to pore blocking effect that strongly affects the so called "trap cages" (large cages with small apertures) of MCM-22, according to the classification of Guisnet et al. [4]. In fact, because of their bulkiness (in comparison to pore apertures), TMB molecules diffuse with difficulty from the supercages. Therefore, the residence time within the cages is long enough to allow their transformations into less bulky molecules which easily diffuse (C₂–C₄ products) and into heavier products that remain trapped ("coke"). After 60 min t.o.s. the internal supercages should be severely blocked and so the remaining disproportionation products are formed at the acid sites located at the external hemicages [6].

The isomerisation products, *p* and *o*-xylenes, are formed at the three pore systems: inside the supercages at the sinusoidal channels and also at the external hemicages [38]. At the supercages the isomerisation reaction competes with the disproportionation reaction. However, due to small size of the pore aperture, product shape selectivity is responsible for the preferential formation of *p*-xylene isomer [38]. On the other hand, adsorption experiments showed that *m*-xylene can enter inside the pores of the sinusoidal channels [41,42]. In this type of porosity, the only reaction that can occur is the monomolecular isomerisation and, again, product shape selective will promote the formation of *p*-xylene, since *o*-xylene cannot diffuse inside the narrow sinusoidal channels. Finally, at the external hemicages, the selectivity of *m*-xylene isomerisation is in agreement with the monomolecular non-shape-selective reaction, expected from the shape and size of the external hemicages [38]. Overall, the ratio between *p*- and *o*-xylene, (*p/o*-X), is above the thermodynamic equilibrium value, privileging the formation of *p*-xylene. This result is in agreement with the data obtained by other authors for MCM-22 zeolite [36,38], and illustrates the product shape selectivity effects, as described above.

The post-synthesis treatments give rise to different behaviours in *m*-xylene conversion and products distribution. When milder desilication treatment was applied (MCM-22/0.05 sample) an increase in conversion is observed along with a slower deactivation. This behaviour can be attributed to the fast diffusion of reactant molecules inside the zeolite pore systems due to Si extraction that generates some intracrystalline mesoporosity, mainly at the entrance of the supercages. Also, the corrosion process that takes place at the external surface of the crystals (as visualised in TEM images) contributes to the increase in catalytic conversion. The product distribution for the fresh catalysts shows an increase in the

Table 3

Total conversions, ratio between *para* and *ortho*-xylene (*p/o*-X), ratio between the sum of isomerisation and disproportionation products (I/D) and percentage of isomerisation products after 1 min t.o.s. (fresh catalysts) and after 60 min t.o.s. (deactivated catalysts).

Sample	MCM-22		MCM-22/0.05		MCM-22/0.05/AT		MCM-22/0.1		MCM-22/0.1/AT	
	1	60	1	60	1	60	1	60	1	60
Conv. (%)	22.8	9.7	22.0	14.2	8.4	2.2	6.6	3.0	18.7	6.0
Δ Conv.	13.1		7.9		6.2		3.6		12.7	
<i>p/o</i> -X	3.4	2.4	3.7	3.7	5.5	1.8	5.3	1.9	6.4	4.5
I/D	1.9	41.9	8.9	45.9	15.3	25.8	11.1	18.2	2.2	26.6
% Isomer.	48.6	89.6	75.5	89.6	68.0	88.6	53.8	85.0	55.6	78.9

ratio between isomerisation and disproportionation products (I/D). The increase in isomerisation products, when compared with the parent catalyst, can be attributed to some lost of acid sites during desilication treatment, in accordance with the decrease of Brønsted acid site concentration (Table 2) that privileges the occurrence of monomolecular isomerisation reactions instead of bimolecular disproportionation ones. Also, the contribution of the isomerisation reactions taking place at the external surface contributes to the significant increase of I/D ratio.

Upon acid treatment (MCM-22/0.05/AT) an important decrease in conversion is observed. This behaviour can be explained by the occurrence of Al extraction from the framework, followed by the redeposition of some Al as EFAL species, at the entrances of the supercages due to the difficulty in removing these EFAL species from the pores [6]. Although an increase in Brønsted acid sites concentration was noted for MCM-22/0.05/AT as a consequence of the leaching effect, the redeposition of the EFAL species at the supercages entrances limits the access of *m*-xylene molecules to the catalytic active sites and affects the product distribution by hindering the desorption of bulky products from disproportionation reactions.

When the base concentration increases from 0.05 to 0.1 M a significant decrease in *m*-xylene conversion is registered in line with a decrease in crystallinity and acid sites concentration (see Tables 1 and 2) due to the extraction of Si and also Al from the zeolite framework.

Upon acid treatment a surprising behaviour of MCM-22/0.1/AT is observed, with a significant increase in *m*-xylene conversion. A proposed explanation for this turning point is the occurrence of Al extraction from both the supercages (access windows) and the sinusoidal channels, establishing the interconnection between the two pore systems, allowing tridimensional traffic of the molecules, van Miltenburg et al. [18] demonstrated, by using ^{135}Xe NMR spectroscopy that the alkaline treatment using NaOH solution above 0.3 M promotes the interconnection of the two pore systems, along with a severe destruction of MCM-22 structure. In the case of our modified MCM-22 samples the combination of alkaline with acid treatments seems to promote the same type of structure modification but by using milder conditions it allowed a better preservation of the zeolite structure. Additionally, the corrosion process of external surface as a consequence of alkaline and acid treatment probably allowed the interconnection between the external surface and the internal pore system. The product distribution is in line with the structure modifications mentioned above: the increase in disproportionation reactions (lower I/D ratio) substantially lower when compared to the other modified samples cannot be explained by the V_{meso} (see Table 1) but, instead, by the interconnections of the two porous systems and between the external surface and internal pore systems, allowing the formation of the bulky intermediates at the interconnections. On the other hand, an important increase of the *p/o*-X ratio indicates the presence of EFAL species inside the sinusoidal channels that proportionate product shape selectivity effects, favouring the formation of the most valuable isomer *p*-xylene.

Considering the results obtained by the different techniques used in this study, different modes of mesopore development for MCM-22 zeolite can be proposed. Mild treatment conditions led to preferential intercrystalline mesoporosity formation, as detected by the TEM images and corroborated by the fact that no significant decrease in the micropore volume was observed. On the contrary, when aggressive conditions were used (sample MCM-22/0.1/AT) inter also intracrystalline mesoporosity was created. The presence of this last one can be justified by an accentuated decrease of the V_{micro} values and the increase of the disproportionation reaction products.

4. Conclusions

MCM-22 zeolite was submitted to alkaline treatment and a combination of alkaline followed by acid treatment. It was found that the base concentration used during the desilication procedure modifies the physicochemical and catalytic properties of MCM-22 samples but an even more pronounced effect was observed on desilicated plus acid treated samples.

The generation of mesoporosity was achieved upon alkaline treatment with 0.05 M NaOH solution and practically no additional gain was obtained when the more concentrate solution was used. Instead, Al extraction takes place along with Si, as shown by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectra analysis and pyridine adsorption data. These results are reflected on the catalytic behaviour with an increase in *m*-xylene conversion for MCM22/0.05 due to mesoporosity generation, and a pronounced decrease for MCM-22/0.1 due to Si and Al extraction that cause a significant loss of crystallinity and decrease of micropore volume.

The sequential treatment of desilication followed by acid leaching produces samples with distinct characteristics related with the fragilities inputted during the alkaline treatment. For MCM-22/0.05/AT framework, Al extraction, mainly from the access windows to the supercages, occurs followed by deposition as EFAL species, with no repercussions on the textural properties of the sample. However, when an already damaged sample is submitted to acid treatment (MCM-22/0.1/AT) the extraction of a higher amount of Al, both from supercages accesses and sinusoidal channels, promotes a significant decrease in micropore volume, along with an important mass loss. This feature points out to the interconnection of the two internal pore systems, that is, a transformation from a 2-D into a 3-D structure, along with the interconnection between the external hemicages and the internal pore system as a consequence of crystal corrosion process. From the catalytic perspective, MCM-22/0.1/AT shows an important increase in conversion, as a consequence of an easier and faster molecular traffic in the 3-D structure. On the other hand, the continuous deposition of EFAL species inside the pores promotes a shape selective effect that privileges the formation of the more valuable isomer *p*-xylene. This study shows that the combination of alkaline followed by acid treatment is a good strategy to overcome the major drawback of MCM-22 zeolite, namely the existence of trap-cages, since the generation of intracrystalline mesoporosity was achieved,

with interconnection of the two internal pore systems. Additionally these treatments also promoted shape selective effects that are desirable in *m*-xylene transformation.

As a final remark, the results obtained allow us to conclude that intercrystalline mesoporosity is created when MCM-22 is submitted to mild treatment conditions. To obtain inter- and intracrystalline mesoporosity it is necessary to perform a 2-step (alkaline + acid) treatment in severe conditions.

Acknowledgments

This work was supported by FCT (Portugal) pluriannual programs of CQB and CIEQB through strategic projects PEst-OE/QUI/UI0612/2011 (CQB) and PEst-OE/QUI/UI0702/2011 (CIEQB).

References

- [1] M.K. Rubin, P. Chen, US Patent 4,954,325 (1990) (assigned to Mobil Oil Corporation).
- [2] M.E. Leonowicz, S.L. Lawton, R.D. Partridge, P. Chen, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910–1913.
- [3] J.S. Beck, A.B. Dandekar, T.E. Degan, in: M. Guisnet, J.P. Gilson (Eds.), *Zeolites for Cleaner Technologies*, vol. 3, Imperial College Press, London, 2002, pp. 223–237.
- [4] M. Guisnet, L. Coste, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 69–83.
- [5] P. Meriaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, F. Lefebvre, V.T. Ha, *J. Catal.* 185 (1999) 378–385.
- [6] R.M. Mihályi, M. Kollár, P. Király, Z. Kamóly, V. Mavrodinova, *Appl. Catal. A: Gen.* 417 (2012) 76–86.
- [7] P. Matias, J.M. Lopes, P. Ayrault, S. Laforge, P. Magnoux, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Appl. Catal. A: Gen.* 365 (2009) 207–213.
- [8] R. Le Van Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 605–610.
- [9] J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, *J.C. Groen, Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530–2542.
- [10] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. Mater.* 22 (2010) 14193–14203.
- [11] D. Verboekend, R. Cleod-Realpe, A. Bonilla, M. Santiago, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4679–4689.
- [12] D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 916–928.
- [13] V. Paikó, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 350–357.
- [14] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* 251 (2007) 21–27.
- [15] V. Paikó, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, *Appl. Catal. A: Gen.* 402 (2011) 59–68.
- [16] L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, *Catal. Lett.* 127 (2009) 296–303.
- [17] A. van Miltenburg, J. Pawleska, A.M. Bouzga, N. Zirková, J. Čejka, M. Stöcker, *Top. Catal.* 52 (2009) 1190–1202.
- [18] A. van Miltenburg, L.C. Méndez, M. Stöcker, *Catal. Today* 168 (2011) 57–62.
- [19] C. Fernández, I. Stan, J.P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 6224–6233.
- [20] I. Güray, J. Wazywoda, N. Bağ, A. Sacco Jr., *Microporous Mesoporous Mater.* 31 (1999) 241–251.
- [21] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariante, *Zeolites* 15 (1995) 2–8.
- [22] M.A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J.M. González-Cálbet, M. Valler-Begí, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415–2417.
- [23] D. Verboekend, A.M. Chabaneix, K. Thomas, J.P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, *Crysc. EngComm* 13 (2011) 3408–3416.
- [24] M.A. Cambor, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, C. Baerdocher, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 44–51.
- [25] A.P. Carvalho, M. Bimtas de Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, C. Fernandez, J.B. Nagy, E.G. Derouane, M. Guisnet, *Zeolites* 13 (1993) 462–469.
- [26] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 33–39.
- [27] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [28] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* 265 (2009) 170–180.
- [29] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, second ed., Academic Press, London, 1982.
- [30] W.W. Lukens, P. Schmidt-Winkel Jr., D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir* 15 (1999) 5403–5409.
- [31] M. Baviacqua, D. Meloni, F. Sini, R. Monaci, T. Montanari, G. Busca, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 9023–9033.
- [32] B. Gil, B. Marszałek, A. Micek-Ilńska, Z. Olejniczak, *Top. Catal.* 53 (2010) 1340–1348.
- [33] Y. Wang, D. Zhou, G. Yang, X. Liu, D. Ma, D.B. Liang, X. Bao, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 363–365.
- [34] C.A. Emert, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [35] J. Čejka, B. Wichterlová, *Catal. Rev.* 44 (3) (2002) 375–421.
- [36] S. Laforge, D. Martins, M. Guisnet, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 235–244.
- [37] S. Laforge, D. Martin, J.L. Paillasson, *J. Catal.* 220 (2003) 92–103.
- [38] S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.* 268 (2004) 22–41.
- [39] G. Mirth, J. Čejka, J.A. Lercher, *J. Catal.* 139 (1993) 21–33.
- [40] S. Al-Khattaf, A. Ilyas, A. Al-Amer, T. Inai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 225 (2005) 117–124.
- [41] R. Roque-Muller, R. Wendelbo, A. Mifsud, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14064–14071.
- [42] A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 487–495.