

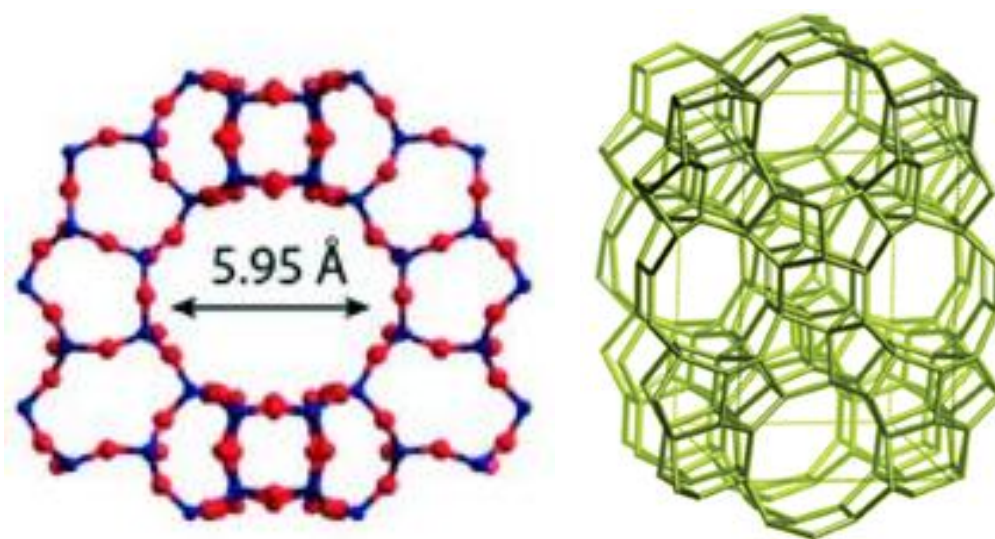


**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**

## **Aplicação de zeólitos hierárquicos a reações de oxidação catalítica sob ação de radiação micro-ondas**



LEONARDO MORGADO DE SOUSA ANSARI

Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química

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

**Orientadores:** Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes, ISEL

Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins, ISEL

**Júri:**

**Presidente:** Doutor Jaime Puna, ISEL

**Vogais:** Doutora Ana Paula Ribeiro, IST (Arguente)

Doutora Angela Nunes, ISEL (Orientador)

Novembro de 2019



## Agradecimentos

Agradeço às minhas orientadoras, a Doutora Angela Nunes e a Doutora Luísa Martins. Ambas foram muito importantes no planeamento e organização da tese, e gostaria de agradecer, pela enorme paciência que tiveram ao longo deste trabalho, motivação, conselhos preciosos, disponibilidade, correção no domínio científico, momentos de gargalhadas e interesse no presente trabalho.

Agradeço à Doutora Ana Paula Carvalho, por todo o acompanhamento prestado na FCUL, pelo conhecimento e informação disponibilizada. Também agradeço à Doutora Ana Paula Ribeiro, por toda ajuda prestada no IST e ao Professor Nelson Nunes por toda ajuda dada no ISEL.

Agradeço às minhas colegas de curso, Sofia Alves e Jéssica Cruz pela assistência durante a utilização inicial do GC.

Por fim, agradeço à minha família por todo o apoio que me deram durante toda a vida.

## Resumo

O objetivo do presente trabalho foi testar a atividade catalítica de materiais híbridos de ferro suportado em zeólitos hierárquicos na reação de oxidação de 1-feniletanol a acetofenona.

Os zeólitos utilizados no trabalho foram o beta (BEA), com uma razão de Si/Al de 12,5, a mordenite (MOR) com uma razão de Si/Al 14,6 e o ZSM-5 (MFI) com uma razão de Si/Al 15. Para introduzir mesoporosidade e criar suportes hierárquicos, os zeólitos sofreram tratamento alcalino e ácido. O tratamento alcalino consiste no aquecimento do zeólito em solução alcalina com concentrações de NaOH variáveis dependentes da estrutura zeolítica. O tratamento ácido consiste no aquecimento do zeólito em solução ácida com HCl. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por adsorção de azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a quantidade de Fe foi medida pela técnica de ICP.

A imobilização do metal foi feita por mistura mecânica com a utilização do moinho de bolas com sais de Fe, como  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

De seguida, o desempenho catalítico dos materiais preparados é avaliado na reação da oxidação de 1-feniletanol. A análise dos resultados dos ensaios catalíticos demonstra que o zeólito  $\text{FeII@B02AT}$  é o mais promissor com rendimentos de 46 % e seletividade de 100 %.

**Palavras-chave:** Zeólitos hierárquicos; Dessilicação, Tratamento ácido, Oxidação, Catálise heterogénea, Álcool secundário, mesoporosidade, 1-feniletanol, acetofenona, MOR, MFI, BEA.

## Abstract

The aim of this study was to test the catalytic activity of iron hybrid materials supported on hierarchical zeolites in the oxidation reaction of 1-phenylethanol to acetophenone.

The zeolites used in the work were beta (BEA), with a Si/Al ratio of 12.5, mordenite (MOR) with a Si/Al ratio of 14.6 and ZSM-5 with a Si/Al ratio of 15. To produce mesoporosity and create hierarchical supports, zeolites were treated with alkaline and acid treatment. The alkaline treatment procedure consists of heating the zeolite in alkaline solution with the concentration of NaOH dependent on the zeolitic structure in question. The acid treatment consists on the heating of the zeolite in an acidic solution with HCl. The materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen adsorption at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  and the amount of Fe was measured by the ICP technique.

The immobilization of the metal was made by mechanical mixing with the use of ball milling and Fe salts, such as  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

The catalytic performance of the prepared materials is evaluated in the oxidation reaction of 1-phenylethanol. The analysis of the results of the catalytic assays shows that FeII @ B02AT zeolite is the most promising with 46% yields and 100% selectivity.

**Keywords:** Hierarchical Zeolites; Desilification, Acid Treatment, Oxidation, Heterogeneous Catalysis, Secondary Alcohol, Mesoporosity, 1-Phenylethanol, Acetophenone, MOR, MFI, BEA.



# Índice

Agradecimentos .....	I
Resumo .....	II
Abstract.....	III
Introdução.....	1
Capítulo 1 - Enquadramento e estado-da-arte .....	3
1.1. Contextualização industrial da reação .....	3
1.2. Oxidação catalítica de 1-feniletanol.....	3
1.2.1. Oxidação de álcoois em fase homogénea.....	5
1.2.2. Oxidação de álcoois em sistemas suportados .....	5
1.3. Mecanismo da reação .....	8
1.4. Zeólitos.....	9
1.4. Estruturas zeolíticas estudadas.....	9
1.4.1. BEA .....	10
1.4.2. MOR .....	10
1.4.3. ZSM-5 .....	10
1.5. Propriedades dos zeólitos.....	11
1.6. Zeólitos hierárquicos.....	12
1.6.1. Métodos de preparação de zeólitos hierárquicos .....	13
1.6.1.1. Dessilicação .....	14
1.6.1.2. Tratamento ácido após a dessilicação .....	16
1.7. Caracterização dos zeólitos .....	17
1.7.1. Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	17
1.7.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> a -196 °C .....	19
1.7.2.1. Métodos $t$ e $\alpha_s$ .....	22
1.7.3. Caracterização morfológica .....	23
Capítulo 2 – Preparação dos suportes e imobilização dos catalisadores .....	25
2.1. Preparação dos suportes zeolíticos hierárquicos .....	25
2.1.1. Tratamento alcalino .....	25
2.1.2. Permuta iónica .....	25
2.1.3. Tratamento ácido.....	26
2.2. Imobilização do sal de ferro no suporte zeólito .....	26
2.2.1 Imobilização com moinho de bolas .....	26
Capítulo 3 – Caracterização dos suportes e dos catalisadores suportados .....	26
3.1. Caracterização dos suportes zeolíticos.....	26

3.1.1. Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	27
3.1.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> a -196 °C.....	30
3.1.3. Caracterização morfológica por TEM .....	33
3.1.4. Análise química por ICP.....	34
3.2. Reação catalítica: oxidação do 1-feniletanol .....	35
Capítulo 4 – Resultados e discussão do estudo da reação de oxidação de 1-feniletanol catalisado por FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O e FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O imobilizado em suportes zeolíticos.....	35
4.1. Influência da estrutura zeolítica .....	38
4.2. Influência do tratamento alcalino e ácido .....	39
4.3. Comparação entre os parâmetros de imobilização do metal.....	42
4.4. Influência da quantidade de espécies de Fe imobilizado no suporte zeolítico .....	45
4.5. Influência do tempo reacional .....	46
4.6. Estudo do efeito do estado de oxidação do ferro .....	46
4.7. Estudo da Pressão.....	48
4.8. Estudo da reutilização.....	49
4.9. Resultados catalíticos de diferentes estudos relativamente à oxidação de 1-feniletanol a acetofenona .....	50
4.9.1. Comparação da performance dos diferentes sistemas .....	51
4.9.2. Comparação da reciclabilidade.....	54
Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas de trabalho futuro.....	54
Bibliografia .....	56
Anexos.....	60
Anexo I – Escolha dos picos característicos .....	60
Anexo II – Massas de zeólito utilizadas nos ensaios catalíticos.....	60
Anexo III – Seletividades em acetofenona.....	60
Anexo IV – Comunicações.....	62



## Índice de Figuras

Figura 1 - Comparação de catalisadores: em condições A e B os catalisadores I e III são os melhores respetivamente, contudo estes são inferiores ao catalisador II quando o seu desempenho é comparado sob as melhores condições individualmente. [modificado de 7] .....	6
Figura 2 – Zeólito BEA. [11] .....	10
Figura 3 – Zeólito MOR. [11] .....	10
Figura 4 - Zeólito MFI. [11] .....	11
Figura 5 - Propriedades zeolíticas. [modificado de 12] .....	11
Figura 6 - Centro ácido de Brønsted no zeólito. I - Estrutura cristalina. II - Estrutura amorfa. [12] .....	12
Figura 7– Representação esquemática de diversas estratégias na síntese de zeólitos hierárquicos. [16-18] .....	13
Figura 8 – Imagens SEM do zeólito FER de partida (A) e zeólito FER após tratamento (B), condições de tratamento de 0,5 M NaOH, 75 °C, durante 10 h. [3] .....	15
Figura 9 – Imagens TEM do zeólito MCM-22 após tratamento com condições (A) 0,05 M e (B), 0,1 M NaOH, ambas as soluções a 50 °C, durante 45 min. [3] .....	15
Figura 10 - Influência da razão Si/Al num zeólito ZSM-5 na formação de mesoporosida pelo tratamento de dessilicação. [23] .....	16
Figura 11 – Estrutura do zeólito beta (esquerda). O objetivo da dessilicação é a formação de mesoporos e o tratamento ácido é a remoção de detritos (de Al) depositados nos canais internos (direita). [40] .....	16
Figura 12 - Geometria e pontos essenciais de um difratómetro. [46] .....	18
Figura 13 - Difractograma típico de um zeólito. [38] .....	18
Figura 14 – Tipos de isotérmicas aceites atualmente. [modificado de 49] .....	20
Figura 15 - Tipos de histerese nas isotérmicas de adsorção e desadsorção. [modificado de 49] .....	21
Figura 16 - Representação das diversas curvas t (ou $\alpha_s$ ). [52] .....	23
Figura 17 - Moinho de bolas Retsch PM 100. ....	26
Figura 18 - Difratómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator, varrimento angular do difractograma na gama dos $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , com um passo de $0,017^\circ$ e um tempo por passo de 20 s. ....	28
Figura 19 - Difractogramas do zeólito comercial MOR e das amostras modificadas. ....	28
Figura 20 - Difractogramas do zeólito comercial ZSM-5 e das amostras modificadas. ....	28
Figura 21 - Difractogramas do zeólito comercial BEA e das amostras modificadas. ....	29
Figura 22 - Instalação automática Micromeritics ASAP. ....	30
Figura 23 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito ZSM-5. ....	31
Figura 24 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito MOR. ....	31
Figura 25 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito BEA. ....	32
Figura 26 - Analytical TEM: Hitachi 8100 com ThermoNoran light elements EDS detector and digital image acquisition. ....	33
Figura 27 - Imagens do TEM de Fell@B (A), Fell@B02AT (B) e Fell@B02AT (após 5 testes catalíticos). Os círculos azuis indicam a presença das partículas de Fe. ....	33
Figura 28 - Imagens do TEM de Fell@M, Fell@M08AT e Fell@M08AT (após 1 teste catalítico). ....	34
Figura 29 - Reator micro-ondas, Anton Paar Monowave 300. ....	35
Figura 30 - Cromatógrafo gasoso FISIONS Instruments GC 8000 series. ....	35
Figura 31 – Rendimentos em acetofenona dos ensaios em branco de 5 e 30 min e na presença dos sais metálicos (50 min). (A denominação das amostras consta segundo as regras da nomenclatura escolhidas no subcapítulo 2.1) .....	36

Figura 32 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR comercial e modificado.....	38
Figura 33 - Rendimentos em acetofenona do zeólito ZSM-5 comercial e modificado.....	38
Figura 34 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA comercial e modificado.....	39
Figura 35 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).....	40
Figura 36 - Rendimentos em acetofenona do zeólito ZSM-5 com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).....	40
Figura 37 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).....	41
Figura 38 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para 200, 350 e 500 rpm respetivamente (tempo reacional de 30 min a 600 rpm e tempo de moagem de 10 min). .....	43
Figura 39 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para tempos de moagem de 5, 10, 20 min respetivamente (350 rpm de moagem, tempo reacional de 30 min a 600 rpm). .....	43
Figura 40 - Rendimentos em acetofenona do teste de lixiviação do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo de reação de 15 min por sessão a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 200 rpm). .....	44
Figura 41 - Rendimentos em acetofenona do teste de lixiviação do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo de reação de 10 min por sessão a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 200 rpm). .....	44
Figura 42 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização de 0,5 e 1 % (m/m) de ferro (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo reacional de 30 min a 600 rpm, tempo de moagem de 10 min a 350 rpm, amostras calcinadas após imobilização).....	45
Figura 43 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização de 0,2 e 0,5 % (m/m) de ferro (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo reacional de 30 min a 600 rpm, tempo de moagem de 10 min a 350 rpm, amostras calcinadas após imobilização).....	45
Figura 44 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal correspondente) a diversos tempos de reação (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, amostras calcinadas após imobilização). .....	46
Figura 45 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado com os correspondentes sais (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm). .	47
Figura 46 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais (tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm).....	48
Figura 47 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais (tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm), para quantidades de solvente distintos, 38,1; 57,2 mol e 76,3 que correspondem a uma pressão média de 2,2; 3,8 e 4,1 bar.....	49
Figura 48 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ imobilizado, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm). .....	50
Figura 49 - Rendimentos em acetofenona para sistemas catalíticos homogéneos. ....	52
Figura 50 - Rendimentos em acetofenona para sistemas catalíticos heterogéneos. ....	53

Figura 51 - Seletividade da acetofenona do zeólito MOR com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm). .....	61
Figura 52 - Seletividade da acetofenona do zeólito ZSM-5 com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).....	61
Figura 53 – Seletividade da acetofenona do zeólito BEA com imobilização (imobilização do sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).....	62
Figura 54 – Seletividade da acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal correspondente) a diversos tempos de reação (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, amostras calcinadas após imobilização). .....	62

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Espécie de zeólito e todas as concentrações de NaOH nos tratamentos alcalinos. ....	25
Tabela 2 - Valores de rendimento na preparação de cada zeólito que sofreu tratamento alcalino e ácido.....	27
Tabela 3 - Valor percentual de cristalinidade das respectivas amostras. ....	29
Tabela 4 - Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de $\text{N}_2$ : volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ) e volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ) e volume de microporos + mesoporos pequenos ( $V_{\text{total}}$ ). .....	32
Tabela 5 - Quantidades de ferro determinadas pelo ICP.....	34
Tabela 6 - TON e TOF calculado a partir das mols da espécie de Fe presente na amostra. ....	42
Tabela 7 - Amostras e a pressão correspondente. ....	49
Tabela 8 - TON e TOF calculado a partir das mols da espécie de Fe presente na amostra, determinadas pelo método ICP. ....	50
Tabela 9 - Massa de zeólito adicionado à reação. ....	60

## Índice de Esquemas

Esquema 1 - Foto-oxidação de álcool benzílico com TiO <sub>2</sub> em CH <sub>3</sub> CN. [5].....	5
Esquema 2 - Exemplo na aplicação de catalisadores do grupo Pt com promotores (seletividades de 100 %). [modificado de 7] .....	6
Esquema 3 – Oxidação de L-Sorbose no ácido 2-Ceto-Lglucónico sobre Pt modificada por absorção forte de compostos contendo N e P, (323 K, H <sub>2</sub> O, pH 7.3, O <sub>2</sub> , 1 bar, seletividade determinada a uma conversão de 50 %). [modificado de 7] .....	7
Esquema 5 - Mecanismo de oxidação do álcool benzílico no material microporoso octaédrico de manganés. [modificado de 7] .....	8
Esquema 6 - Espécies de peróxido propostas para grupos terminais de Al-OH envolvidas na oxidação seletiva de álcool benzílico. [8] .....	8
Esquema 7 - Espécies de peróxido propostas para grupos terminais de Al-OH envolvidas na oxidação seletiva de 1-feniletanol. [modificado de 8] .....	9
Esquema 8 - Oxidação do 1-feniletanol em acetofenona com peróxido de hidrogénio. ....	36

## Glossário, abreviaturas e símbolos

$a_0$  - unidade do tamanho da célula

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

$A_{\text{ext}}$  - área externa

BEA - zeólito beta, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

$\text{Bu}^t\text{OOH}$  - 2-metilpropano-2-peroxol

HT – hidrotalcites

ICP- espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

M - concentração molar do reagente

MFI - zeólito ZSM-5, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

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

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

NDox - Amostras de nanodiamante oxidadas

$n_m$  - quantidade adsorvida correspondente à monocamada

$\sigma$  - espessura média de uma única camada adsorvida

$p/p^0$  - pressão relativa

Si/Al - razão silício/alumínio

t.a. – temperatura ambiente

TBHP - 2-metilpropano-2-peroxol

TEM - microscopia eletrônica de transmissão

TOF – turnover frequency: quociente entre o número de moles produto / número de moles catalisador × tempo de reação

TON – turnover number: quociente entre o número de moles produto / número de moles catalisador

$T_{\text{pm}} = \kappa^3 - \text{HC}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3$

u.a. – unidades arbitrárias

$V_{\text{meso}}$  - volume mesoporoso

$V_{\text{micro}}$  - volume microporoso

$V_p$  - volume específico de poros

$V_{\text{total}}$  - volume total

XRD/DRX - difração de raios-X



## Introdução

Recentemente tem existido a necessidade de encontrar novas formas de síntese mais ecológicas, económicas e eficientes. A indústria está em constante evolução de forma a manter-se competitiva a nível económico. Por outro lado, a sociedade procura formas sustentáveis de coexistir com o meio ambiente sustentáveis. Como tal, existe um largo número de projetos de investigação envolvendo a química verde. A química verde tem como objetivo utilizar de modo eficiente as matérias-primas, eliminar resíduos, evitar o uso de reagentes ou solventes tóxicos. [1]

A catálise é um pilar fundamental na química verde. A química verde tem o objetivo de diminuir ou eliminar o uso ou produção de substâncias perigosas para o ambiente ou para o ser humano. Como tal, novas aplicações para sistemas catalíticos são constantemente testados, com o objetivo de proteger o ambiente e criar oportunidades de mercado. [2]

A química verde é aplicável a todos os processos químicos de modo a produzir matérias de maneira mais benigna para a saúde do ser humano e meio ambiente. A importância e destaque da química verde no presente reflete uma mudança no modo como os problemas ambientais são enfrentados, ocorreu uma mudança do tratamento, controle e limpeza dos poluentes através de regulações governamentais para a prevenção do poluente na sua origem. A química verde pretende utilizar novas tecnologias mais limpas e amigas do ambiente que sejam economicamente competitivas. [2]

As indústrias optam por esta atitude devido a benefícios económicos, como a redução de custos de operação, uma diminuição ou exempção do pagamento de taxas ao governo por conformidades ambientais, menor custos no tratamento ou eliminação de resíduos, menor utilização de solventes e poucas etapas no processo fabril reduzem os custos de energia, equipamentos e materiais. [2]

A catálise oferece diversos benefícios de acordo com os princípios da química verde, como a necessidade de menor energia, aumento da seletividade e menor uso de agentes de processamento e separação, e possibilita o uso de matérias menos tóxicos. A catálise heterogénea possibilita uma separação fácil do produto e catalisador, e como tal, elimina a necessidade de separar através de destilação e extração. Os catalisadores amigos do ambiente como os zeólitos podem vir a substituir catalisadores mais perigosos que são utilizados no presente. [2]

Na oxidação de álcoois, a catálise homogénea tem as desvantagens de originar produtos com metais pesados difíceis de eliminar, para além de que os catalisadores homogéneos são menos estáveis termicamente do que os catalisadores heterogéneos. Os catalisadores heterogéneos têm ainda a possibilidade de serem facilmente reciclados e separados [2], aumentando a sua eficiência. Como tal, os processos químicos têm vindo a investir no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos.

Os zeólitos são materiais que possuem diversas aplicações, contudo a presença exclusiva de microporos limita a sua utilização em processos que envolvem moléculas volumosas. Como tal têm sido produzidos zeólitos hierárquicos, que possuem não só microporosidade mas também mesoporosidade. [3]

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos utilizando sais de Fe ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) imobilizados em zeólitos hierárquicos na oxidação do 1-feniletanol a acetofenona.

No capítulo 1, está relatado o estudo bibliográfico relativamente aos zeólitos, à reação de oxidação em questão e sobre a catálise homogénea e heterogénea da oxidação de álcoois. Inicialmente foram investigadas as aplicações e necessidades de mercado do produto (acetofenona), de seguida a oxidação de álcoois em condições semelhantes e posteriormente do substrato (1-feniletanol), em fase homogénea e heterogénea, com alguns exemplos de ditas catálises, e foram propostos mecanismos para a reação. Também é estudado o suporte zeolítico, a sua estrutura e propriedades, dando principal destaque aos zeólitos hierárquicos e à sua síntese pelos métodos utilizados no presente trabalho, dessilicação seguida de tratamento ácido. As técnicas de caracterização do zeólito são descritas no final do capítulo.

No capítulo 2 apresenta-se a nomenclatura dada às amostras, o procedimento utilizado na preparação dos suportes e a imobilização dos sais de Fe.

O capítulo 3 apresenta os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização estrutural, textural e morfológica dos zeólitos. Com base nas diferentes técnicas, analisou-se a influência dos diferentes tratamentos a que foram submetidas as amostras. Encontram-se descritos os resultados obtidos da análise por difração de raios-X, isotérmicas de adsorção de azoto à temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e os resultados de análise química por ICP. Também é descrita a preparação dos ensaios catalíticos assim como o método de análise das soluções reacionais.

O capítulo 4 apresenta o resultado dos ensaios catalíticos, com base no estudo da oxidação de 1-feniletanol, a influência da estrutura zeolítica, a influência dos tratamentos alcalino e ácido, a influência dos parâmetros na imobilização dos sais de metal no zeólito, a influência da concentração da base durante o tratamento alcalino, a influência do tratamento ácido em particular, a percentagem mássica da espécie de Fe (sais de Fe) imobilizado, do tempo reacional, do estado de oxidação do Fe e os resultados dos ensaios da reciclabilidade

No capítulo 4 também é apresentada uma discussão sobre os resultados obtidos no presente trabalho e a sua comparação com resultados obtidos por trabalhos e investigações na oxidação de 1-feniletanol a acetofenona, relativamente ao rendimento e à reutilização dos catalisadores.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

# Capítulo 1 - Enquadramento e estado-da-arte

## 1.1. Contextualização industrial da reação

A acetofenona tem uma aplicação vasta no presente como solvente, hipnótico, perfume, matéria prima na síntese de gás lacrimogéneo, e intermediário na produção de descongestionante nasal, é uma matéria prima na síntese de uma vasta gama de compostos aromáticos, entre outros. Embora não seja um dos químicos de maior tonelagem na indústria química, é um composto orgânico fundamental que durante décadas tem vindo a aumentar em termos de importância na indústria química. [4]

A Carbide and Carbon Chemicals Co., um dos maiores produtores mundiais de acetofenona, produz acetofenona a partir da produção de estireno. A acetofenona é um intermediário principal na produção do estireno. Periodicamente uma porção deste intermediário é removida do processo e refinada para uso comercial. [4]

Em junho de 1941, uma instalação piloto foi completada com o objetivo de produzir estireno a partir de etilbenzeno, utilizando acetofenona. [4]

A acetofenona é uma cetona simples, que possui um grupo aromático e alifático. É um líquido incolor e tem um odor doce. O composto cristaliza na forma de discos grandes, é pouco solúvel em água, mas dissolve facilmente em álcool, benzeno, éter ou clorofórmio. A acetofenona está presente na fração de óleos pesados do alcatrão de hulha fervido de 160 a 190 °C e também pode ser encontrada na natureza no óleo dos castores, óleo do ládano e nos rebentos da *populus balsamifera*. [4]

Devido a custos elevados, baixos rendimentos ou outros fatores, apenas alguns métodos de síntese conseguem atingir o mercado. [4]

## 1.2. Oxidação catalítica de 1-feniletanol

Podemos classificar a família dos álcoois como alifáticos, alílicos, benzílicos e heterocíclicos, assim como álcoois primários, secundários e terciários. Habitualmente, os álcoois alifáticos são mais difíceis de oxidar, enquanto que os álcoois benzílicos (e estruturas similares) têm uma maior facilidade devido à estabilização por ressonância das espécies intermediárias (presença do anel aromático ou múltiplas ligações). [5]

A oxidação de álcoois primários e secundários a aldeídos e cetonas, respetivamente, é fundamental em síntese orgânica. Tais sínteses são utilizadas em diversos processos a nível industrial. [5]

A síntese de aldeídos e cetonas ocorre facilmente a partir da oxidação de álcoois em fase gasosa a elevadas temperaturas. [5]

A oxidação de álcoois utiliza em geral, quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos, nomeadamente com crómio (VI). Este tipo de oxidantes não são só economicamente exigentes, mas também geram produtos secundários indesejáveis com metais pesados. As reações que utilizam os referidos oxidantes também requerem solventes pouco amigos do ambiente, tipicamente organoclorados. De modo a encontrar reações mais sustentáveis é desejável que a reação utilize oxigénio molecular ou peróxido de hidrogénio. Estes oxidantes têm elevada eficiência atómica sem produzirem produtos secundários perigosos ao ambiente. [6]

Existem diversas vantagens na utilização de oxigénio molecular na oxidação de álcoois. A maioria dos estudos envolvem a oxidação do álcool prop-2-en-1-ol, do álcool benzílico ou de álcoois

estruturalmente semelhantes. Apenas recentemente, surgiram alguns exemplos de oxidação de álcoois não ativados que utilizam oxigênio molecular. Existem numerosos exemplos de sistemas homogêneos que utilizam compostos de paládio, cobre ou rutênio, tipicamente, com tolueno como solvente. Contudo, os casos referidos anteriormente ocorrem na ausência de água como solvente, e utilizam solventes economicamente exigentes e menos amigos do ambiente. A utilização de um catalisador solúvel em água, num sistema bifásico, possibilita a separação dos produtos por decantação simples, além de que o catalisador pode ser reciclado. Contudo, a utilização de solventes orgânicos, como o tolueno, torna o processo mais longo e complicado, com a necessidade de um processo de destilação complexo e a reciclagem do catalisador dificultada. Assim como, existem dificuldades na separação quando os produtos têm pontos de ebulição semelhantes ao do produto. Na obstante da água ter as vantagens mencionadas anteriormente, sistemas homogêneos que utilizam compostos de paládio, cobre ou rutênio não conseguem desempenhar a sua função pretendida utilizando água como solvente. Como tal, a maioria das reações ocorre em condições anidras, o que não é prático visto que a água é formada durante a reação. [6]

A química verde é de elevada importância, em que o desenvolvimento de qualquer síntese química tem que ter em conta os 12 princípios da química verde, sendo estes os seguintes:

1. Prevenir a criação de desperdícios e subprodutos no processo em vez de os tratar.
2. O processo deve incorporar o maior número possível de materiais utilizados no processo no produto final.
3. O processo deve de ser projetado de modo a utilizar ou originar o menor número possível de compostos tóxicos para o ser humano ou para o ambiente.
4. O desenvolvimento de novos produtos químicos deve ser projetado de modo a preservar as suas funcionalidades desejadas reduzindo a sua toxicidade.
5. A utilização de solventes, agentes de separação ou qualquer agente auxiliar deve de ser eliminada ou inócua.
6. As necessidades energéticas do processo devem de ser reconhecidas pelo seu impacto ambiental e minimizadas. Preferencialmente os processos devem de ocorrer a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Aumentar a eficiência energética do processo.
7. A matéria prima do processo deve ser substâncias recicladas.
8. Redução de derivados sempre que possível.
9. Optar por catálise em vez da utilização de reagentes em quantidades estequiométricas.
10. Os produtos devem de ser degradáveis e não persistirem no meio ambiente após estes terem desempenhado a sua função desejada.
11. Devem de ser utilizados métodos de análise em tempo real de modo a detetar e controlar qualquer poluente formado imediatamente.
12. As substâncias utilizadas no início, durante e no final do processo químico devem de ser escolhidas de modo a minimizar qualquer possibilidade de acidentes, dando ênfase na segurança. [2]

Os metais nobres, como o paládio ou platina, suportados em carbono, são conhecidos por catalisar a oxidação de álcoois aerobicamente em meio aquoso, contudo o método é restrito para substratos solúveis em água. Para além de que nestas condições, álcoois primários são oxidados para ácidos carboxílicos, e necessitam do equivalente molar de base. [6]

O complexo de paládio,  $C_{22}H_{14}N_2Na_2O_6S_2Pd(OAc)_2$ , obteve rendimentos de 90 % para vasto número de álcoois primários e secundários, aromáticos e lineares, com água como solvente e oxigênio molecular (ar atmosférico) como oxidante. [6]

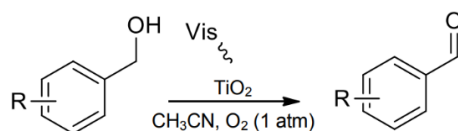
Os complexos de rutênio, como  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , tendem a apresentar boa eficiência catalítica. Além destes, existem certos processos industriais que utilizam outros catalisadores, como o pentóxido de vanádio e sulfatos de potássio suportados em sílica, Pt/Rh (10%), óxido de ferro/óxido de molibdênio, prata suportada em alumina, entre outros. [5]

### 1.2.1. Oxidação de álcoois em fase homogénea

Existem diversos estudos que referem métodos eficazes na catálise homogénea da oxidação de álcoois primários e secundários, com a utilização de complexos de paládio e de rutênio como catalisadores, a partir de álcoois benzílicos, alílicos ou alifáticos. [5]

Alguns exemplos de oxidação de álcoois em fase homogénea são: a desidrogenação oxidativa do 1-feniletanol dissolvido em tolueno, catalisada por  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /piridina, a 100 °C, com a presença de  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , obtendo-se 99,5 % de rendimento de acetofenona. Assim sendo, o mesmo grupo de investigação, avançou com uma oxidação aeróbica de álcoois primários na presença de 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxilo juntamente com  $\text{Cu}(\text{I})$ , um sal barato, N-metilimidazol e biperidina. Este último processo é atualmente utilizado na indústria farmacêutica. [5]

Como exemplo de fotocatalise em fase homogénea temos a foto-oxidação de álcoois benzílicos com  $\text{O}_2$  e  $\text{TiO}_2$  sob irradiação de luz visível. Foram obtidas conversões (99%) e seletividades (99%) para uma série de álcoois benzílicos. O esquema 1 ilustra a foto-oxidação do álcool benzílico. [5]



Esquema 1 - Foto-oxidação de álcool benzílico com  $\text{TiO}_2$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . [5]

### 1.2.2. Oxidação de álcoois em sistemas suportados

A aplicação de catalisadores sólidos na oxidação em fase gasosa de álcoois simples e pequenos nos correspondentes compostos de carbonilo é um assunto bastante estudado. [7]

Os catalisadores sólidos ativos, em fase líquida sob condições moderadas, têm uma aplicação ampla. Um dos maiores desafios na oxidação em fase líquida com catalisadores sólidos é a prevenção do efeito de lixiviação das espécies ativas. [7]

A catálise heterogénea tem duas maneiras distintas de comparar o desempenho dos catalisadores, estes podem ser comparados em condições idênticas ou nas condições identificadas como ideais para cada catalisador. A escolha de um conjunto diferente de condições pode inverter a ordem da atividade ou seletividade, como ilustra a figura 1. A escolha aleatória de um conjunto de condições reacionais não é uma base adequada para a comparação entre catalisadores. [7]

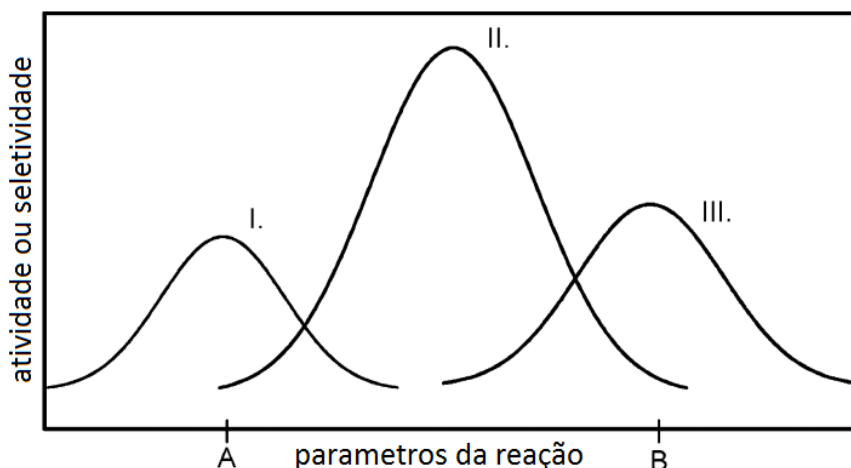
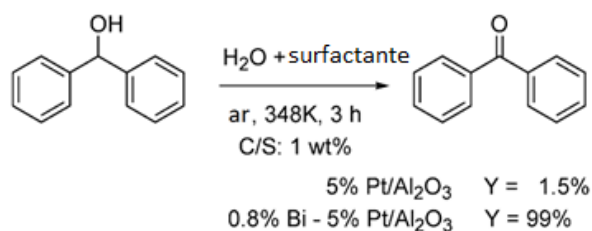


Figura 1 - Comparação de catalisadores: em condições A e B os catalisadores I e III são os melhores respectivamente, contudo estes são inferiores ao catalisador II quando o seu desempenho é comparado sob as melhores condições individualmente. [modificado de 7]

Os metais do grupo da platina podem ativar os álcoois e o oxigênio molecular em condições suaves e, como tal, produzir o correspondente composto carbonilo ou ácido carboxílico em altos rendimentos. Atualmente, diversos catalisadores bimetálicos e multimetálicos são mais ativos, seletivos e menos propícios à desativação comparado a catalisadores monometálicos. [7]

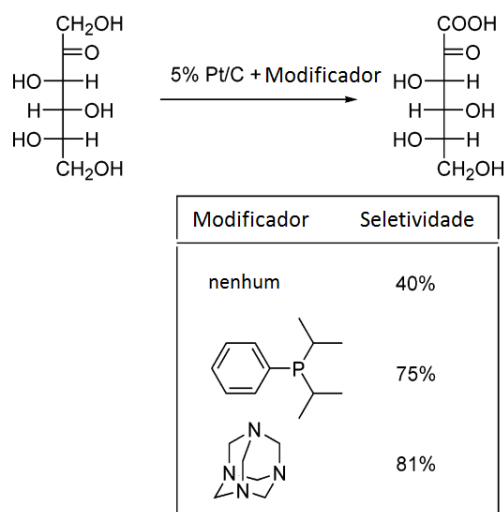
Os catalisadores mais comuns em suporte de carbono ou alumina são o Pt ou o Pd, com Bi ou Pd como promotores. Ru e Rh são normalmente aplicáveis sem promotores. Além de Bi e Pd, uma variedade de metais promotores têm sido sugeridos, inclui-se Cd, Co, Cu, Se, Ce, Te, Sn, Au e Ru. Os metais não nobres são promotores inativos sob condições reacionais, e a sua deposição nos centros ativos diminui a velocidade de oxidação. [7]



Esquema 2 - Exemplo na aplicação de catalisadores do grupo Pt com promotores (seletividades de 100%). [modificado de 7]

O catalisador bimetálico pode ser preparado por deposição e redução simultânea dos precursores metálicos num suporte adequado. O método mais comum é a deposição e redução do promotor num catalisador de Pt ou Pd suportado. [7]

Algumas reações utilizam modificadores como auxiliares. Compostos orgânicos contendo N e P foram adicionados à solução; estes são rapidamente absorvidos pela superfície do metal e aumentam a velocidade de reação e seletividade. Na oxidação de L-sorbose no ácido 2-ceto-L-glucônico, a seletividade do Pt é duplicada com a ligeira adição de amins ou fosfinas (esquema 3).



Esquema 3 – Oxidação de L-Sorbose no ácido 2-Ceto-Lglucónico sobre Pt modificada por absorção forte de compostos contendo N e P, (323 K, H<sub>2</sub>O, pH 7.3, O<sub>2</sub>, 1 bar, seletividade determinada a uma conversão de 50 %). [modificado de 7]

Conseguiram-se rendimentos de 100 % na oxidação de álcoois primários nos correspondentes ácidos carboxílicos e álcoois secundários em cetonas, com catalisadores de Pt, Pd ou Ni suportados em carbono. O potencial deste tipo de catalisadores é refletido na sua habilidade de oxidar apenas 1 grupo funcional OH em moléculas complexas, tais como ácidos aldónicos e álcoois esteróides. [7]

Outros catalisadores heterogéneos incluem hidrotalcites (“HT”), ou seja, hidróxidos de carbono com Mg ou Al, com fórmula de Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. [7]

As hidroxiapatites, outro tipo de catalisadores heterogéneos, pode ser sintetizado por co-precipitação, em que diversos novos materiais podem ser desenvolvidos por modificações da superfície ou por troca iónica de apatites. As hidroxiapatites contendo Ru, são preparados por substituição de iões Ca<sup>2+</sup> por iões Ru<sup>3+</sup>, estes têm rendimentos altos na síntese de aromáticos, heteroaromáticos, α,β-insaturados, e compostos de carbonilo alifáticos. A uma temperatura de 333 K, o composto de Ru oxida 1-octanol em octanal, com rendimentos de 94 %, sem que ocorra oxidação posterior ao ácido carboxílico correspondente. [7]

Os zeólitos já foram testados nas oxidações de álcoois em fase líquida, mas requerem um peróxido como oxidante. O aluminofosfato com Cr substituído catalisou a oxidação do álcool com oxigénio na presença de 0,1 equivalente molar de terc-butil hidroperóxido. Contudo a espécie ativa é de facto o Cr que era lixiviado em pequenas quantidades na presença do oxidante. [7]

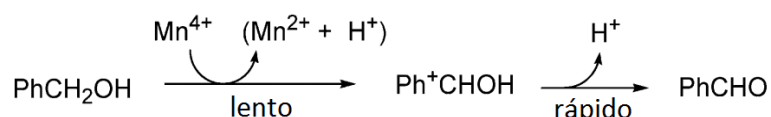
Um material microporoso com estrutura octaédrica de Mn, semelhante à estrutura de um criptomelano sintético, foi proposto como catalisador seletivo que pode utilizar oxigénio molecular como oxidante. O material tem uma composição de KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>·nH<sub>2</sub>O, e contém tuneis unidimensionais com MnO<sub>6</sub> octaédrico como estrutura física e K<sup>+</sup> como catião do túnel. Com 250 m<sup>2</sup>/g de A<sub>BET</sub> e tamanho de poros entre os 0,45 e 0,7 nm, uma limitação para substratos de mais volumosos. A oxidação é mais rápida se substituir, parcialmente, iões de K<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>, de modo a formar um material com acidez de Brönsted. A baixa atividade, para além das limitações do transporte de massa nos poros estreitos, também se deve ao envenenamento do catalisador pela água, o único produto secundário desta reação. A grande vantagem destes catalisadores recicláveis é a sua excelente seletividade, 100 % das cetonas e aldeídos correspondentes. [7]

Outro caso particular, semelhante ao presente trabalho, trata-se da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído. Foi utilizado como catalisador  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  suportado em ZSM-5 mesoporoso. O suporte sofreu tratamentos semelhantes ao presente trabalho de modo a ser hierárquico. [8]

Os metais de transição são catalisadores de excelência, contudo têm a tendência de se agregar em partículas maiores e perderem as suas características desejáveis como catalisadores. Os zeólitos como materiais porosos impedem com que os metais de transição se agregam [9], como tal os zeólitos são suportes de excelência que têm vindo a ganhar bastante atenção nos últimos anos principalmente como suportes de metais de transição, inclusive metais raros.

### 1.3. Mecanismo da reação

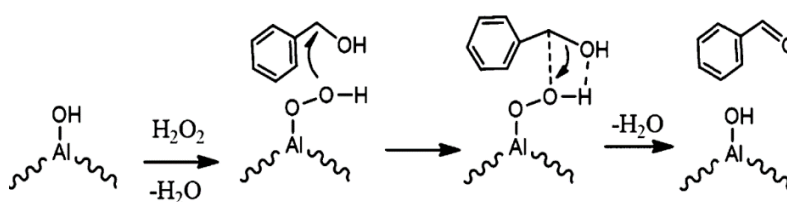
Nos materiais microporosos com estrutura octaédrica de Mn observa-se um grande efeito isotópico cinético na oxidação do álcool benzílico, o que implica a remoção de hidrogénios do átomo- $\alpha$ -C é o passo controlador da reação. O seu mecanismo previsto trata-se na remoção de dois prótons do substrato orgânico, juntamente com 2 eletrões do  $\text{Mn}^{4+}$  (centros ácidos de Lewis). A esquema seguinte demonstra o mecanismo.



Esquema 4 - Mecanismo de oxidação do álcool benzílico no material microporoso octaédrico de manganés. [modificado de 7]

Os centros metálicos  $\text{Mn}^{2+}$  são posteriormente reoxidados pelo oxigénio molecular, e a decomposição do peróxido de hidrogénio no material microporoso, produz água como produto final. [7]

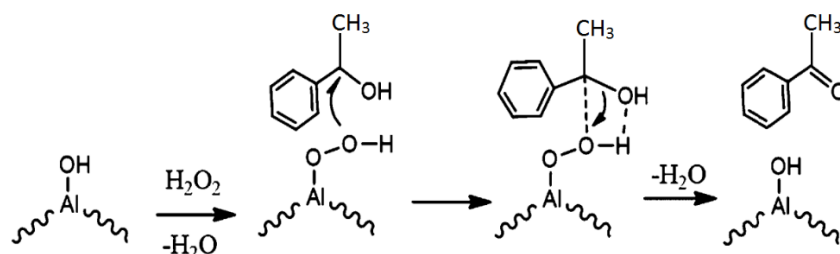
Como visto no subcapítulo 1.2.2, o  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  suportado em ZSM-5 consegue oxidar álcool benzílico a benzaldeído. Um mecanismo plausível é demonstrado no esquema seguinte. Os grupos terminais Al-OH são facilmente acessíveis e podem reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  de modo a tornarem-se espécies altamente reativas de hidroperóxido de alumínio, na superfície, o que oxida o álcool benzílico para benzaldeído. [8]



Esquema 5 - Espécies de peróxido propostas para grupos terminais de Al-OH envolvidas na oxidação seletiva de álcool benzílico. [8]

Experimentalmente, no estudo anterior, a eficiência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (obtida pela razão entre as moles de produto consumidas  $\text{H}_2\text{O}_2 \times 100$ ) foi superior a 75 %, o que suporta o mecanismo do esquema anterior. Este mecanismo já foi proposto para catálises homogéneas e heterogéneas à base de alumina assim como zeólitos ZSM-5 que sofreram tratamento alcalino. O mecanismo envolve passos de desidratação subsequentes que são favorecidos em materiais ácidos semelhantes aos zeólitos. A adição de nanopartículas de óxido de ferro aumenta os valores de conversão no estudo, devido a efeitos sinérgicos entre o Fe e o Al. Tal pode dever-se à combinação do processo de Fenton ( $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HOO}\cdot$ ) e a formação de espécies altamente reativas Al-OOH na superfície. [8]

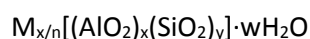
O presente trabalho teve inspiração na oxidação do álcool benzílico em benzaldeído com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  suportado em ZSM-5 hierárquico. Como tal considerou-se que o mecanismo é semelhante, sendo que este é o mecanismo geralmente proposto para catalisadores à base de alumínio.



Esquema 6 - Espécies de peróxido propostas para grupos terminais de Al-OH envolvidas na oxidação seletiva de 1-feniletanol. [modificado de 8]

#### 1.4. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos que podem ser representados quimicamente pela fórmula geral: [10]



Em que n é a valência do catião M, x+y o número total de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  - por malha elementar; y/x é a razão atômica Si/Al cuja variação vai desde um até ao infinito e w é o número de moléculas de água por unidade. [10]

Os zeólitos são polímeros aluminossilicatos inorgânicos cristalinos e complexos, baseados numa rede tridimensional com tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si, através da partilha de oxigénios. Cada tetraedro de  $\text{AlO}_4$  na rede possui uma carga negativa devido à valência do Al que é equilibrada por um catião, designado por catião de compensação. A estrutura da rede do zeólito possui canais ou poros interligados que são ocupados por catiões ou moléculas de água. Os catiões são móveis e normalmente submetidos a permuta iónica. A água pode ser removida reversivelmente, geralmente pela aplicação de calor, que deixa intacta a estrutura cristalina do zeólito, deixando microporos que podem atingir 50% do volume dos cristais.

Os zeólitos são vastamente utilizados na indústria de refinação e petroquímica, porém têm aplicações em diversas áreas pois têm um elevado potencial no desenvolvimento de métodos para a catalise heterogénea.

#### 1.4. Estruturas zeolíticas estudadas

No presente trabalho utilizaram-se três estruturas zeolíticas distintas tendo por objetivo atuarem como suportes porosos nos quais serão imobilizados catalisadores para a reação de oxidação do álcool 1-feniletanol. Estas estruturas foram:

- Beta (BEA);
- Mordenite (MOR);
- ZSM-5 (MFI).

#### 1.4.1. BEA

O zeólito de estrutura BEA, também denominado comercialmente como zeólito Beta foi descoberto pela Mobil Oil em 1967.

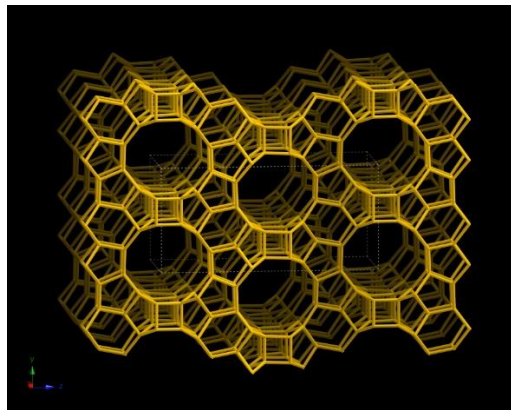


Figura 2 – Zeólito BEA. [11]

O zeólito Beta tem tridimensionalidade intrínseca, os canais estão interligados entre si com uma dimensão de poros de  $7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$  e  $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$ . O zeólito BEA possui um volume acessível de 20,52 % da sua dimensão de partícula total. [11]

#### 1.4.2. MOR

O zeólito de estrutura MOR, a mordenite, foi sintetizado por Barrer, em 1948.

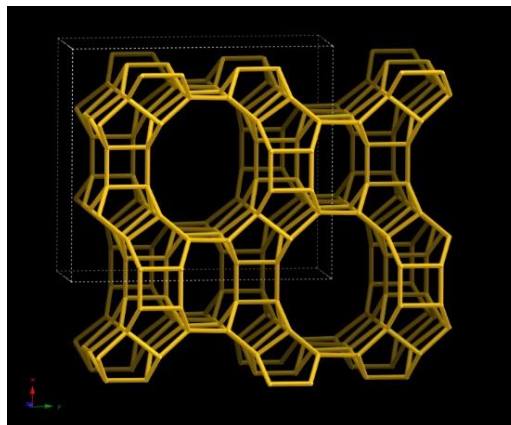


Figura 3 – Zeólito MOR. [11]

O zeólito MOR é um material monodimensional, que tem dois sistemas de canais interligados. Um tipo de canais possui um anel de 12 membros com dimensões de  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ , e o outro tipo de canais possui um anel de 8 membros de dimensões de  $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ . O zeólito MOR possui um volume acessível de 12,27 % do tamanho da partícula total. [11]

#### 1.4.3. ZSM-5

O zeólito de estrutura MFI, comercialmente conhecido por ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil), foi sintetizado pela Mobil Oil em 1967.

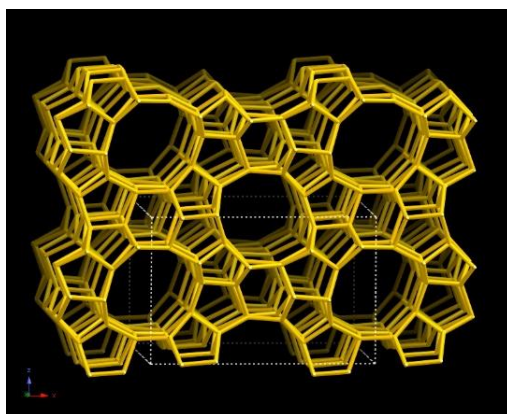


Figura 4 - Zeólito MFI. [11]

O zeólito MFI tem tridimensionalidade e dois tipos de canais interligados. Um tipo de canais tem um anel de 10 membros com dimensões de  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ , é elíptico e linear, o outro tipo de canais é um anel de 10 membros de  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ . O zeólito MFI possui um volume acessível de 9,81 % da dimensão de partícula total. [11]

### 1.5. Propriedades dos zeólitos

Os zeólitos são estruturas cristalinas com redes tridimensionais que contêm canais e cavidades de dimensão molecular (microporos), que conseguem atuar como micro-reatores, e a sua atividade e seletividade pode ser aumentada através da introdução de centros ativos. A elevada concentração dos campos elétricos fortes e a possibilidade de modificar as propriedades de adsorção dentro dos poros permite um tipo de catalisador especial. [12]

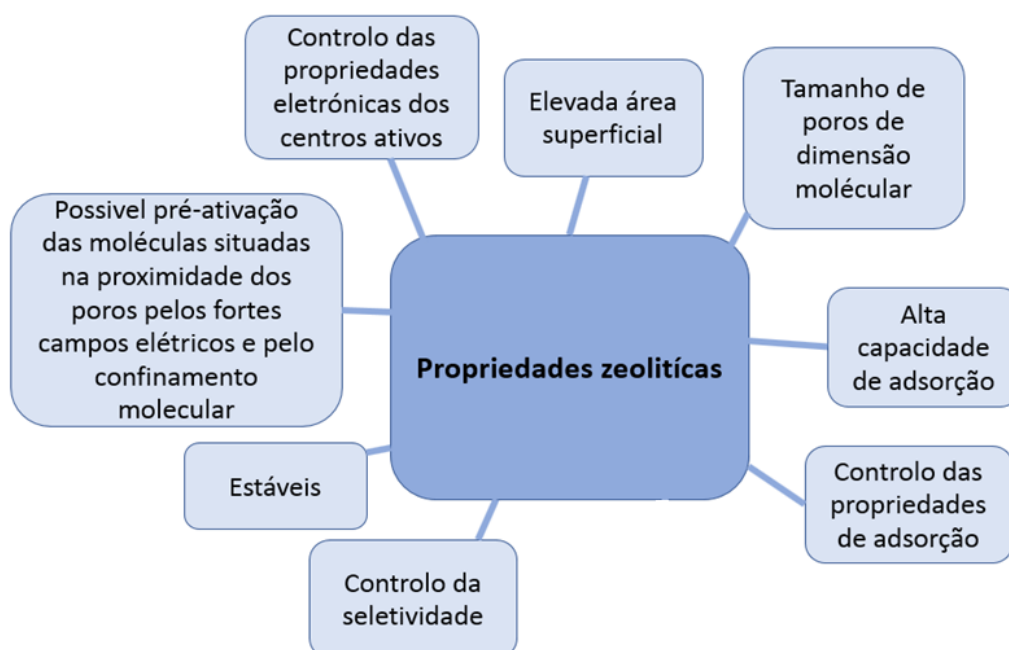


Figura 5 - Propriedades zeolíticas. [modificado de 12]

Na atualidade os zeólitos são usados em diversos processos industriais, nomeadamente adsorção e catálise, especialmente na indústria de refinação e petroquímica. Facto que se deve principalmente a serem matérias com alta estabilidade térmica, mecânica e química, alta área superficial e tamanho de poros ajustável. [13]

A acidez é uma propriedade importante dos zeólitos. A presença de Al na estrutura possibilita a formação de centros de Brønsted (Si-OH-Al) e Lewis (alumínio de coordenação incompleta). Estes oferecem um leque de possibilidades nos processos de catálise ácida. Os zeólitos têm sido utilizados extensivamente num vasto número de processos de catálise ácida, como alquilações e acilações, e recentemente, transformações de compostos derivados de biomassa. A elevada seletividade dos zeólitos é consequência da sua porosidade bem definida. [8]

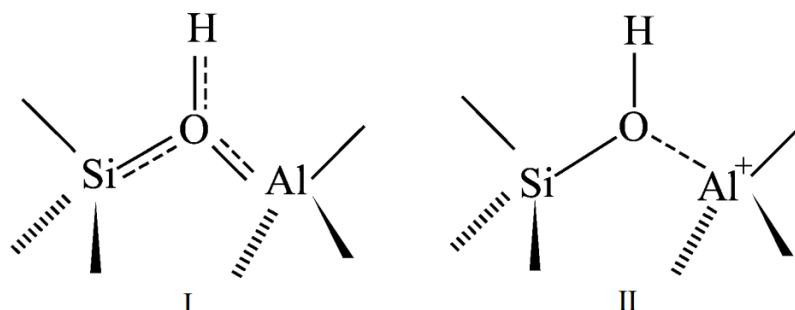


Figura 6 - Centro ácido de Brønsted no zeólito. I - Estrutura cristalina. II - Estrutura amorfa. [12]

## 1.6. Zeólitos hierárquicos

Um das limitações dos zeólitos convencionais é o tamanho reduzido dos seus poros, microporos de diâmetro entre 0,5 e 1,5 nm. Esta limitação previne moléculas volumosas de reagirem com maior eficiência, uma das soluções a este dilema é a síntese de zeólitos hierárquicos com mesoporos. Estes materiais exibem um benefício duplo de uma estrutura com microporos e mesoporos, os microporos são seletivos em relação ao tamanho e forma da molécula enquanto que os mesoporos facilitam a difusão da molécula para o interior do zeólito. [13]

Zeólitos hierárquicos são quaisquer zeólitos que na sua estrutura possuem mais que um tipo de poros, segundo a sua dimensão. Ou seja, qualquer zeólito que possua dois ou três níveis de porosidade, possui dois, ou três dos seguintes tipos de poros: microporos ( $d_p < 2$  nm), mesoporos ( $2 \leq d_p \leq 50$  nm) e macroporos ( $d_p > 50$  nm). [3, 14]

A formação de zeólitos com mesoporosidade tem sido bastante estudada recentemente, o que permite que os zeólitos tenham aplicabilidade em reações com substratos volumosos. [8]

Os zeólitos hierárquicos têm as seguintes vantagens, comparativamente a zeólitos microporosos, o aumento do desempenho catalítico em diversas reações por permitirem um acesso mais fácil a centros ativos por moléculas de maior volume, adicionalmente a estrutura torna-se menos sensível à desativação devido a deposições de coque e são mais estáveis hidrotermicamente que os zeólitos mesoporosos convencionais. [3, 13]

Nota-se que os zeólitos hierárquicos mostram capacidades de catálise superiores não só em relação aos zeólitos microporos, como previamente mencionado, mas também em relação a estruturas puramente mesoporosas, que têm problemas como: estabilidade térmica insatisfatória, défice de zonas ácidas fortes e incapacidade de reter centros ácidos devido à sua estrutura amorfa. [13]

Nos últimos anos, a exploração de estratégias de preparação de suportes com dois ou três níveis de porosidade, têm vindo a aumentar. O que resulta num grande aumento da acessibilidade e transporte de massa das moléculas alvo aos centros ativos no interior da estrutura zeolítica. [3]

A principal aplicação industrial é a utilização do zeólito Y desaluminado no cracking catalítico de fluidos. Como tal a produção e aplicação de zeólitos hierárquicos ainda tem muito potencial por ser estudado. [3]

### 1.6.1. Métodos de preparação de zeólitos hierárquicos

É importante que os zeólitos hierárquicos sejam sintetizados de modo a que não ocorra perda significativa do volume microporoso. [13] Também é importante que mantenham uma elevada cristalinidade.

Os métodos podem ser pós síntese (e. g. desaluminação e dessilicação) ou métodos de síntese (e. g. *templates* rígidos, *templates* macios ou aglomeração de nanozeólitos). [3, 15] A figura 7 ilustra de forma resumida as várias formas de produzir zeólitos hierárquicos.

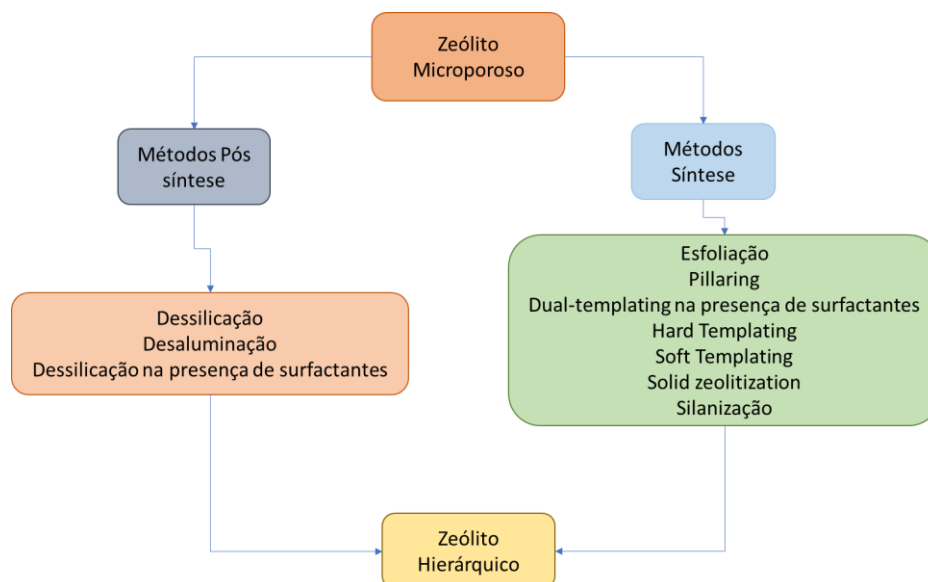


Figura 7– Representação esquemática de diversas estratégias na síntese de zeólitos hierárquicos. [16-18]

O mecanismo de *template* duplo é um método de síntese que utiliza dois *templates* distintos para gerar microporos e mesoporos no material zeolítico. Um dos *templates* é responsável pelos microporos enquanto que outro gera os mesoporos, simultaneamente. [13]

Surfactantes com funcionalidade dupla são surfactantes capazes de produzir microporos e mesoporos, simultaneamente, na estrutura zeolítica. Como exemplo temos o surfactante de Gemini. [13]

No presente estudo os métodos utilizados na preparação de zeólitos hierárquicos são métodos pós síntese, nomeadamente, dessilicação, seguida de tratamento ácido em certas amostras [8, 14].

Desaluminação, e mais recentemente, dessilicação são tratamentos pós síntese que têm sido extensivamente usados sobre um amplo número de estruturas com interesse académico e industrial. Os tratamentos referidos implicam uma mudança na razão Si/Al e, simultaneamente, são obtidas estruturas hierárquicas que combinam micro e mesoporos. Como consequência do tratamento, alterações de certas propriedades importantes, como, alterações da resistência hidrotermal e da acidez podem ser observadas. [3]

A dessilicação por tratamento alcalino, é uma técnica simples, mas amplamente estudada para introduzir mesoporosidade no zeólito. O procedimento é geralmente seguido por lavagem ácida para remover os detritos de alumina formados após a extração da sílica. [8]

Também há diversos exemplos que revelam vantagens em tratamentos consecutivos (e. g. desaluminação por tratamento ácido seguida por dessilicação, ou vice-versa) de modo a ajustar as propriedades catalíticas. [3]

### 1.6.1.1. Dessilicação

O tratamento de dessilicação consiste na remoção seletiva de átomos de silício da estrutura zeolítica em meio alcalino. Embora esta técnica seja bem conhecida, os primeiros estudos utilizaram este método para modificar a razão Si/Al dos zeólitos, sem alterar significativamente a acidez [19, 20], sem terem sido descritas modificações texturais. Só no ano 2000, Ogura *et al.*, [21] descreveu a presença de mesoporos uniformes como consequência de tratamento alcalino sobre o zeólito ZSM-5, sem que tivesse ocorrido destruição da estrutura microporosa. [3]

Desde o trabalho pioneiro de Ogura, estudos sistemáticos orientados por Groen *et al.*, no zeólito ZSM-5 [8, 14, 22-26] demonstram que, com o controlo dos parâmetros experimentais como a concentração do NaOH, a temperatura ou o tempo de reação, é possível obter zeólitos hierárquicos com mesoporosidade intracristalina, mantendo a microporosidade original típica de uma estrutura zeolítica, sem impactos significativos na acidez do zeólito. [3] Baseando-se na metodologia de Groen *et al.*, outras estruturas zeolíticas foram submetidas a tratamento alcalino, como BEA [27], Y [28], FER [29], MOR [30, 31, 32], TON [33, 34] or MCM-22 [35, 36], entre outros. Rapidamente foram descobertas que as condições típicas aplicáveis no desenvolvimento desejável de mesoporosidade, por dessilicação, é dependente da estrutura zeolítica em questão. Por exemplo, o zeólito Beta e MCM-22 permitem uma extração fácil do Si, provavelmente devido às suas estruturas não serem as mais estáveis e apresentarem relativamente grandes sistemas porosos interconectados [35, 37]. Na obstante, os zeólitos MOR e FER, requerem condições de tratamento mais severas de modo a criar mesoporosidade. A aplicação de tratamentos alcalinos mais severos encaminha à dissolução parcial da superfície externa nos cristais, isto é, o desenvolvimento de mesoporosidade intercristalina, juntamente com a formação de mesoporosidade intracristalina ampla. [3, 37]

As imagens SEM da figura 8 ilustram o dano que a estrutura zeolítica sofre durante o tratamento alcalino do zeólito FER [38]. Foi estudado o efeito de diversos parâmetros experimentais no tratamento de dessilicação, nomeadamente a concentração de NaOH, a temperatura e o tempo, particularmente no zeólito comercial MOR, por Paixão *et al.* [30]. Neste estudo os autores mostram que o aumento de qualquer dos três parâmetros experimentais anteriormente mencionados leva a volumes maiores de mesoporosidade, desde 0,05 cm<sup>3</sup>/g no zeólito parente até 0,19 cm<sup>3</sup>/g para as condições otimizadas de 0,2 M NaOH, 85 °C for 2 h, mantendo a microporosidade inicial nas amostras. O tratamento alcalino severo também danificou a estrutura do zeólito MOR, especialmente na presença de concentrações elevadas de NaOH. De facto, a concentração da base é o parâmetro operacional que maior influência na estrutura zeolítica, na presença de 1 M NaOH constatou-se a perda de cristalinidade acima dos 70 %. [3]

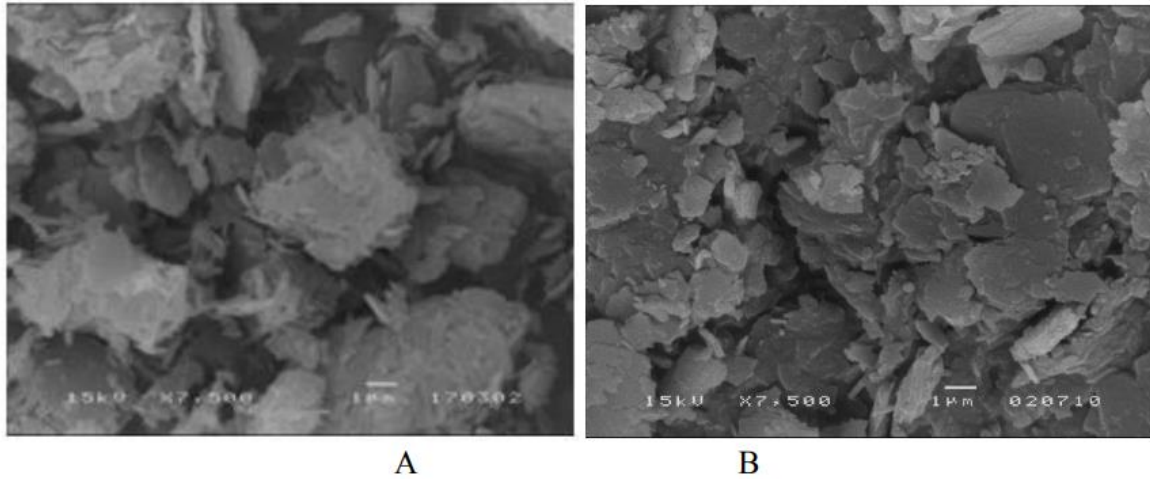


Figura 8 – Imagens SEM do zeólito FER de partida (A) e zeólito FER após tratamento (B), condições de tratamento de 0,5 M NaOH, 75 °C, durante 10 h. [3]

A influência da concentração de NaOH também foi estudada por Machado *et al.*, [35] numa estrutura mais sensível, o zeólito MCM-22. Neste estudo utilizaram-se concentrações de 0,05 e 0,1 M NaOH como agente dessilicante, a 50 °C, durante 45 min. Para este zeólito a concentração mais baixa de NaOH é suficiente para promover a criação de mesoporosidade. Não se observou um aumento na mesoporosidade com a concentração de 0,1 M, no entanto, observou-se um decréscimo na microporosidade. Neste caso, ocorreu extração de Al juntamente com Si e conseqüentemente, desagregação e dissolução dos cristais. É possível observar na figura 9 B, uma perda de cristalinidade significativa.

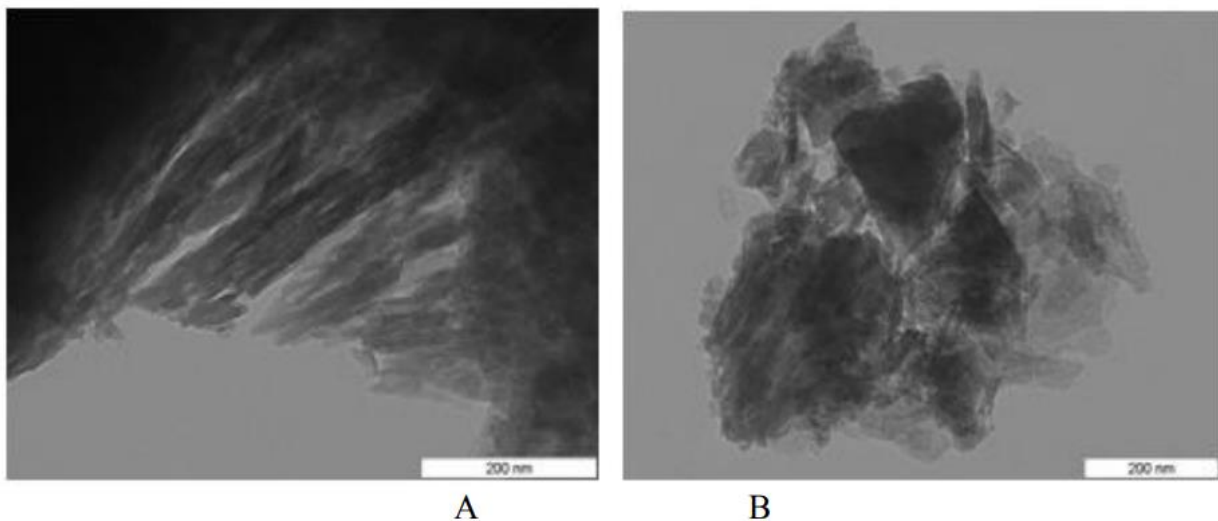


Figura 9 – Imagens TEM do zeólito MCM-22 após tratamento com condições (A) 0,05 M e (B), 0,1 M NaOH, ambas as soluções a 50 °C, durante 45 min. [3]

Os exemplos apresentados anteriormente demonstram que as condições ótimas de dessilicação diferem significativamente de acordo com o tipo de estrutura zeolítica. Contudo, mesmo quando a estrutura zeolítica é idêntica, as condições ótimas de dessilicação estão dependentes da razão Si/Al. No caso do zeólito ZSM-5, a estrutura zeolítica mais estudada, particularmente pelo grupo de Pérez-Ramírez [22, 24, 25], a razão ótima de Si/Al foi comprovada como sendo entre 25 e 50 (figura 10). Os estudos realizados por Cizmek *et al.*, [39] indicam que a constante de velocidade de dessilicação é uma função linear em relação à razão Si/Al da estrutura zeolítica. Como tal, a presença de uma elevada

concentração de Al no zeólito ZSM-5, previne a extração de Si da estrutura zeolítica. Para amostras com razão Si/Al superiores a 50, não ocorre extração seletiva e por isso, a formação de mesoporos é aleatória e é obtido um poro largo com tamanho de 10 nm. [25]

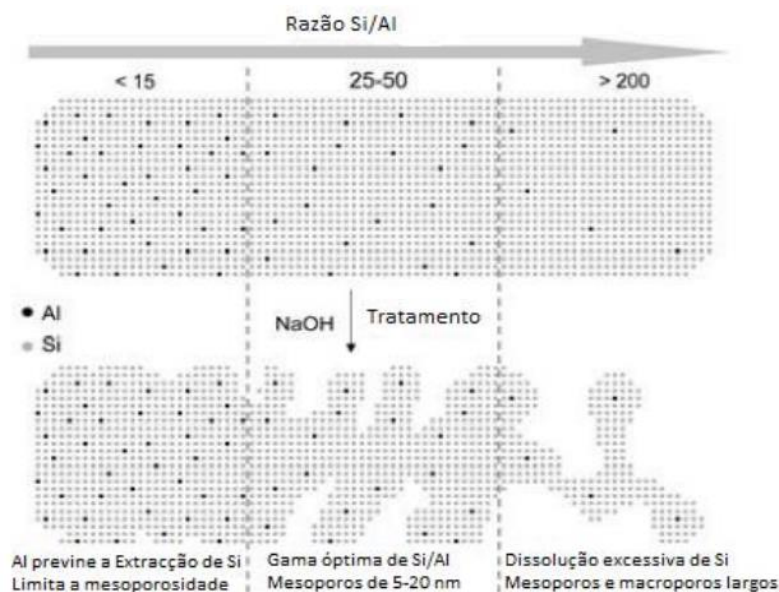


Figura 10 - Influência da razão Si/Al num zeólito ZSM-5 na formação de mesoporosida pelo tratamento de dessilicação. [23]

### 1.6.1.2. Tratamento ácido após a dessilicação

O tratamento ácido consiste em submeter a estrutura zeolítica a uma solução ácida (HCl aq. tipicamente) com temperaturas elevadas (cerca de 70 °C). Note-se que este processo pode provocar desaluminação da estrutura. Contudo o tratamento ácido após o tratamento alcalino tem a habilidade de criar mesoporosidade intradimensional.

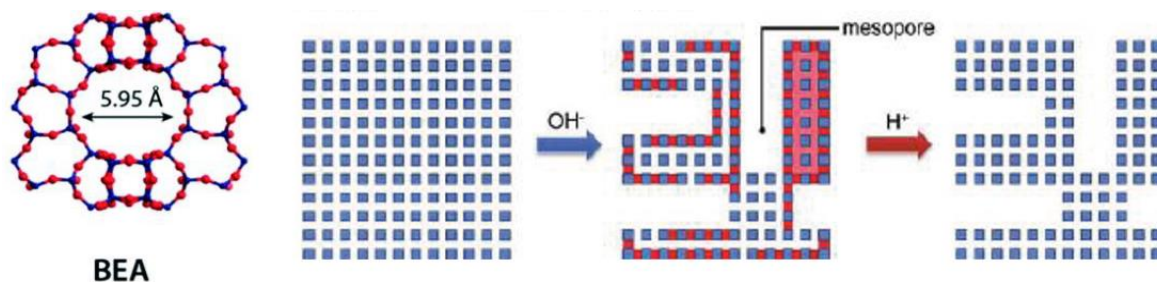


Figura 11 – Estrutura do zeólito beta (esquerda). O objetivo da dessilicação é a formação de mesoporos e o tratamento ácido é a remoção de detritos (de Al) depositados nos canais internos (direita). [40]

De acordo com Machado *et al.*, [35], um estudo à influência do tratamento ácido após o tratamento alcalino revelou resultados interessantes para o zeólito MCM-22. No tratamento ácido a extração de Al do sistema interno dos poros do zeólito está relacionada com a concentração do NaOH utilizada no tratamento alcalino antecedente. Ou seja, a remoção de Al do tratamento ácido depende da remoção de Si durante o tratamento alcalino, concretamente devido à fragilização da estrutura, assim o fator de maior relevância é a concentração de base no tratamento alcalino, o que explica o aumento da acidez de Lewis durante o tratamento ácido devido à redistribuição de Al como espécies da rede-externa. De acordo com Machado *et al.*, [35] o MCM-22 consegue alcançar uma estrutura interna 3-D após um tratamento alcalino seguido do necessário tratamento ácido. A estrutura 3-D permite um maior efeito catalítico por parte do MCM-22, o que aumenta a conversão de m-xilenos devido à movimentação mais rápida e eficiente das moléculas na estrutura tridimensional. Contudo a

deposição continua de espécies Al da rede-externa dentro dos poros, implica uma seletividade do isómero p-xileno. [35, 41]

Estudos de desaluminação indicam que o Al é extraído do sistema de poros, mas que também ocorre nova deposição do Al como espécies da rede-externa. [41, 42]

No estudo de Machado *et al.*, [35], o tratamento ácido após um tratamento alcalino conduziu a um aumento da razão Si/Al o que indica a remoção de átomos Al, ao seja, ocorre desaluminação. O objetivo da lavagem ácida é a remoção de espécies da rede-externa resultantes do tratamento alcalino, ou seja, melhorar o acesso das moléculas do reagente à porosidade interna do zeólito. Contudo verificou-se, que durante o tratamento ácido ocorreu, formação de espécies da rede-externa devido à desaluminação e remoção de detritos de Al formados durante a dessilicação antecedente. [35]

Em condições suaves o tratamento ácido não promove desenvolvimento de mesoporosidade. [35]

Quando a estrutura zeolítica da amostra está suficientemente danificada, o tratamento ácido remove maior quantidade de átomos de Al, o que promove uma redução do volume microporoso, e é notada uma elevada perda de massa. [35]

De modo a obter mesoporosidade inter e intracristalina é necessário utilizar ambos os tratamentos, tratamento alcalino seguido de tratamento ácido. [35]

## 1.7. Caracterização dos zeólitos

Os zeólitos possuem características intrínsecas que determinam as suas diversas propriedades catalíticas e/ou de adsorção, tendo como exemplo a estrutura, a composição química global, as propriedades de adsorção, força dos centros ácidos, entre outras. [3, 10, 43]. Apresentam-se em seguida as técnicas que foram usadas para caracterizar os materiais que foram alvo deste estudo.

### 1.7.1. Caracterização estrutural por difração de raios-X

A estrutura de um zeólito define-se pela distribuição espacial dos átomos ou iões que constituem o sólido. A sua determinação é efetuada através de métodos baseados na utilização de um feixe de raios-X, podendo ser utilizado em compostos simples e/ou com simetria elevada. [44]

A caracterização estrutural das amostras foi determinada pelo método dos pó.

A difração de raios-X é uma técnica vastamente utilizada na caracterização micro estrutural de materiais cristalinos [44, 45, 46]. A técnica trata-se da incidência de raios-X monocromáticos sob a superfície de uma amostra cristalina, os raios são gerados através de um tubo de raios catódicos que produzem radiações monocromáticas. [46]

A difração de raios-X numa estrutura cristalina com dois ou mais planos, está dependente da diferença do percurso percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa através da lei de Bragg: [44, 46, 47]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina,  $n$  diz respeito a um número inteiro e  $\theta$  corresponde ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). [44, 46]

No caso de se tratar amostras em pó, utiliza-se o chamado “método dos pó”.

O difratômetro de raios-X é um instrumento de precisão com dois eixos ( $\omega$  e  $2\theta$ ) de rotações independentes. É possível obter a intensidade do feixe de raios-X difratado, como a função do ângulo, de modo a satisfazer a lei de Bragg, com raios-X de comprimento de onda conhecidos. [46]

A figura 12 ilustra as características básicas do equipamento. [46]

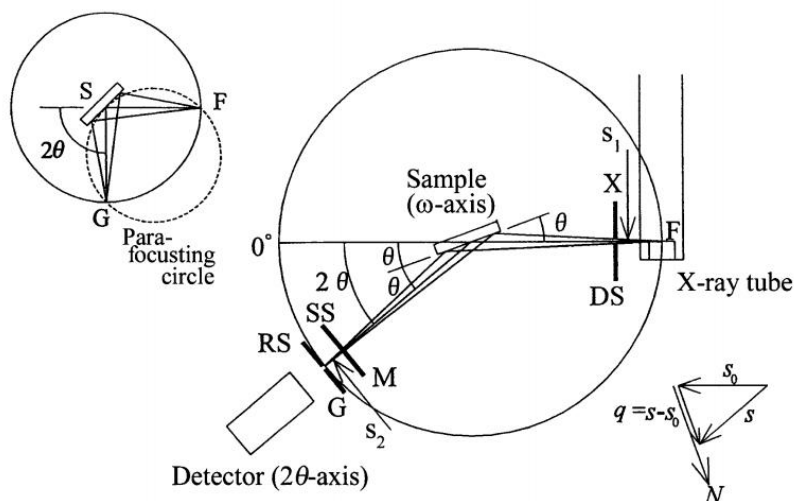


Figura 12 - Geometria e pontos essenciais de um difratômetro. [46]

A difração de raios-X é um método essencial na caracterização dos zeólitos, que possibilita a análise de a posição angular dos picos da difração, a sua largura e intensidade (figura 13).

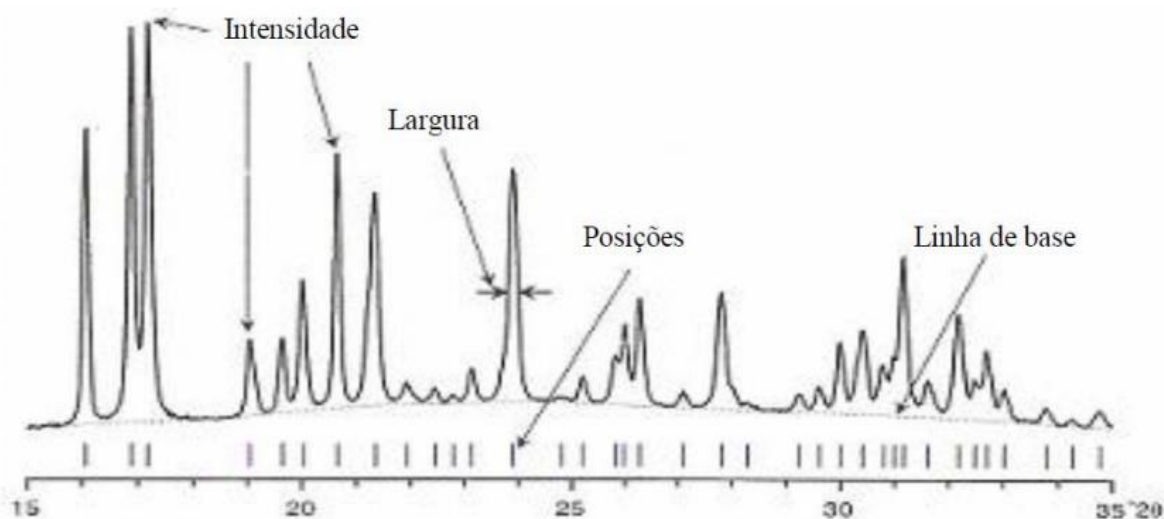


Figura 13 - Difratograma típico de um zeólito. [38]

A posição de cada pico é determinada pela geometria da célula unitária da rede cristalina, em que cada pico representa pelo menos uma reflexão do feixe de raios-X, em que o valor de  $2\theta$  está relacionado com o espaço entre os planos da mesma estrutura cristalina em estudo. [38]

A linha de base dá a informação acerca da existência ou não de material amorfo na amostra. As intensidades dos picos devem-se ao tipo e posição dos vários átomos existentes na célula unitária. A intensidade de cada reflexão do feixe de raios-X está dependente das posições de todos os átomos da

célula, logo a mudança de um átomo influencia a intensidade de todas as reflexões. A largura dos picos dá-nos informação da qualidade da cristalinidade da estrutura e do tamanho das cristalites. [38]

### 1.7.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C

As propriedades texturais de um catalisador são de alta importância pois a dimensão das partículas/porosidade está diretamente relacionada com a acessibilidade das moléculas do reagente aos centros ativos do catalisador.

A caracterização da textura de um catalisador, nomeadamente, área específica ( $S$ ), volume poroso e diâmetro de poros, pode ser realizada através de técnicas como isotérmicas de adsorção ou porosimetria de mercúrio. Neste estudo utilizou-se adsorção de azoto à temperatura de -196°C (a esta temperatura ocorre a condensação das camadas de gás promovendo uma maior compactação).

A textura de um material poroso é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do material e indica a sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento do material e através dela consegue-se determinar parâmetros como a área específica ( $S$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ), porosidade ( $\epsilon$ ) e distribuição de tamanhos de poros. [44]

Os parâmetros anteriormente mencionados são determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física do vapor. A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio pelo adsorvente com a pressão ou concentração em fase gasosa. [48]

Seguindo a IUPAC os poros são classificados em:

- Macroporos ( $d_p > 50 \text{ nm}$ );
- Mesoporos ( $2 \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$ );
- Microporos ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ). [44]

A isotérmica de adsorção indica a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorvato e a quantidade adsorvida, em equilíbrio. Para  $p/p_0 = 0$

Em 1985 um manual da IUPAC foi emitido na "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems". A IUPAC recomendou que as isotérmicas de adsorção fossem agrupadas em seis tipos. Contudo nos últimos 30 anos, foram identificados e revelados diversos tipos de isotérmicas com características semelhantes a determinadas estruturas porosas. A classificação atual aceita encontra-se esquematizada pela figura 14. [49]

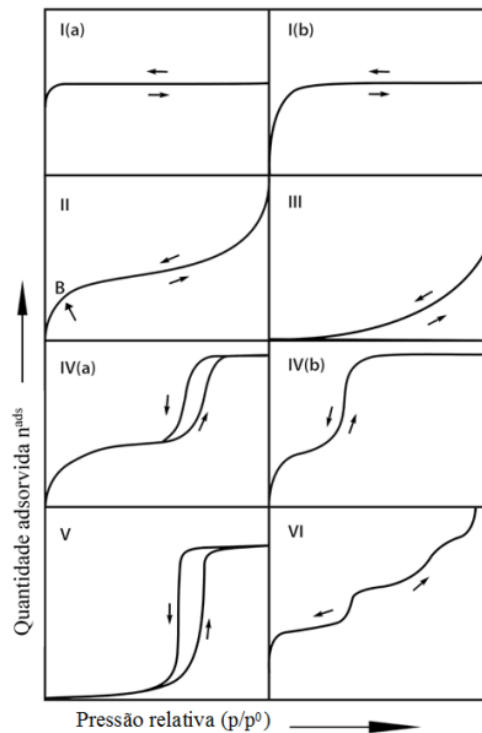


Figura 14 – Tipos de isotérmicas aceites atualmente. [modificado de 49]

A descrição de cada tipo de isotérmica é a seguinte:

- Isotérmica reversível do tipo I está associada a sólidos microporosos e com superfícies externas relativamente pequenas (e.g., os zeólitos, materiais microporosos e determinados óxidos porosos). O tipo 1 é concavo em relação ao eixo  $p/p^0$  e a quantidade adsorvida aproxima-se dos valores limite. A ocorrência da adsorção a um valor de  $p/p^0$  baixo deve-se às interações entre o adsorvente e o adsorvato em microporos estreitos (microporos de dimensão molecular), o que resulta no enchimento dos microporos a um valor de  $p/p^0$  baixo. A isotérmica do tipo I (a) corresponde principalmente a materiais microporosos com microporos estreitos (largura  $< 1$  nm); a isotérmica do tipo I (b) é encontrada em materiais que possuem uma distribuição de poros ao longo de um intervalo mais amplo, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente mais estreitos ( $< 2.5$  nm).
- Isotérmica reversível do tipo II são dadas pela adsorção física da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. O comportamento da figura gráfica deve-se à adsorção da monocamada-multicamada até valores elevados de  $p/p^0$  sem restrição. O ponto B corresponde normalmente ao preenchimento da monocamada. Caso demonstre uma curvatura gradual, deve-se à sobreposição da monocamada e o início de adsorção em multicamada.
- Isotérmica do tipo III não tem ponto B, como tal não é possível identificar a formação da monocamada. As interações entre o adsorvente-adsorvato são relativamente mais fracas e as moléculas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis da superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com a isotérmica do tipo II, a quantidade adsorvida continua finita a uma pressão saturada (i.e., a  $p/p^0 = 1$ ).
- Isotérmica do tipo IV é dada por adsorventes mesoporosos (e.g., géis de óxido, adsorventes industriais e sólidos mesoporosos). O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinada pelas interações adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado.
  - As isotérmicas do tipo IV (a) ocorre o fenómeno de histerese acompanhado por condensação capilar em estruturas mesoporosas. Isto ocorre quando a largura do

poro excede uma determinada largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. Este tipo de isotérmicas ocorre quando os poros são maiores que 4 nm. As isotérmicas do tipo IV (b) ocorrem em poros menores que 4 nm. Em princípio as isotérmicas do tipo IV (b) também são características de mesoporos cilíndricos e cónicos que são fechados no fim do cone.

- Isotérmica do tipo V: é muito semelhante a isotérmica do tipo III, e isto pode-se dever as fracas interações entre o adsorvato-adsorvente. Estas isotérmicas verificam-se nos casos de adsorção da água em adsorventes microporosos hidrofóbicos e mesoporosos.
- Isotérmica reversível do tipo VI: ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção de camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade de cada camada adsorvida. Este tipo de isotérmica pode observar-se por exemplo na adsorção de gases como árgon a baixa temperatura em negros de fumo.
- Isotérmica do tipo V é muito semelhante a isotérmica do tipo III a valores baixos de  $p/p^0$  e isto ser atribuído as fracas interações entre o adsorvato-adsorvente. Estas isotérmicas verificam-se nos casos da adsorção da água em adsorventes microporosos hidrofóbicos e mesoporosos.
- Isotérmica reversível do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção de camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade de cada camada adsorvida. Alguns exemplos são a adsorção de gases como árgon ou cripton a baixa temperatura em negros de fumo. [49]

Atualmente existem 6 formas de histereses (figura 15), cada uma está relacionada com as características da estrutura dos poros e com o mecanismo de adsorção subjacente. [47]

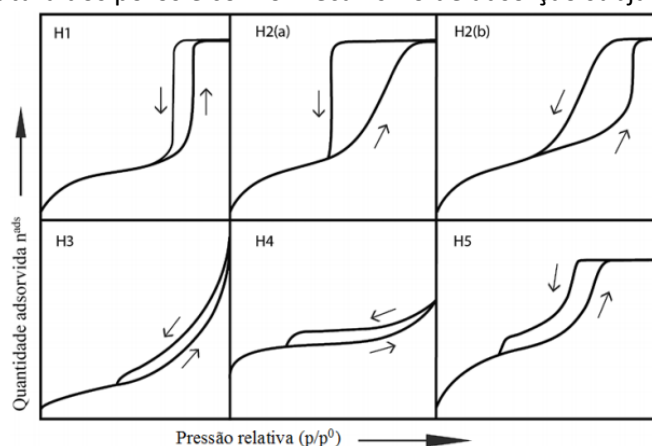


Figura 15 - Tipos de histerese nas isotérmicas de adsorção e desadsorção. [modificado de 49]

- A histerese do tipo H1 está associada aos materiais que exibem uma estreita gama de mesoporos uniformes tal como *templates* de sílicas (MCM-41, MCM-48, SBA-15) e carvões mesoporosos. Normalmente os efeitos associados à rede são mínimos e o ciclo de histerese apertado é um sinal do atraso da condensação no ramo da adsorção.
- A histerese do tipo H2 (a) possui o ramo de desadsorção muito íngreme, devido ao bloqueio dos poros mais estreitos em forma de tinteiro ou da cavitação induzida pela evaporação. Este tipo de histerese é característica de géis de sílica, alguns vidros porosos (Vycor), materiais mesoporos regulares (SBA-16, sílica KIT-5).
- A histerese do tipo H2 (b) está associada ao bloqueio dos poros, mas com distribuição da largura do gargalo é muito maior relativamente a H2 (a). Este tipo é típico de espumas de sílica mesocelular e sílicas mesoporosas após o tratamento hidrotérmico.
- A histerese do tipo H3 possui duas características distintas i) o ramo de adsorção assemelha-se a uma isotérmica do tipo II; ii) o limite inferior do ramo de desadsorção esta normalmente localizada na cavitação-induzida  $p/p^0$ . Argilas, agregados de partículas em forma de placas não

rígidas e estruturas com macroporos que não estão completamente cheios com a condensação capilar são alguns exemplos onde ocorre este tipo de histerese.

- A histerese do tipo H4 possui uma curva de adsorção composta pela isotérmica do tipo I e II e a absorção é mais pronunciada para valores de  $p/p^0$  mais baixos, que estão associados ao preenchimento dos microporos. Este tipo pode ser encontrado em alguns zeólitos mesoporosos, carvões microporosos e mesoporosos e agregados de cristais de zeólitos.
- A histerese do tipo H5 tem forma distinta e está associada a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, como por exemplo *templates* de sílica ligados hexagonalmente.
- As histereses dos tipos H3, H4 e H5 possuem como característica comum a redução acentuada da curva de dessorção, situando-se geralmente num intervalo estreito de  $p/p^0$ . [49]

### 1.7.2.1. Métodos $t$ e $\alpha_s$

Os zeólitos sendo materiais microporosos, o seu parâmetro textural de maior relevância é o volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ). Este pode ser calculado utilizando a curva de referência constituída por uma isotérmica usando o mesmo adsorvato, mas obtida para um material não poroso e quimicamente análogo ao material em estudo. O volume microporoso é obtido a partir da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com uma curva de referência. [50]

O método  $t$  consiste na transformação da isotérmica experimental numa curva  $t$ , no qual pela razão  $n^{\text{ads}}/n_m$  para um dado  $p/p^0$  versus  $t$ , que representa a espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso, pode ser estimado através da seguinte relação (Equação 2): [50]

$$t = \frac{n^{\text{ads}}}{n_m} \times \sigma \quad (2)$$

O  $n^{\text{ads}}$  é a quantidade adsorvida a dada pressão relativa, o  $n_m$  é a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e o  $\sigma$  é a espessura média de uma única camada adsorvida. [50]

Uma equação padrão referente a curva  $t$  foi obtida por Boer (Equação 3), e representa a adsorção de nitrogénio a uma temperatura de  $-196^\circ\text{C}$  em adsorventes não porosos. Estes materiais exibem áreas oxídicas tal como os materiais siliciosos: [47, 51]

$$t = \left[ \frac{13,99}{\log \frac{p}{p^0} + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

As diferenças entre a forma da isotérmica experimental e a padrão, resultam em regiões não lineares do  $t$ - $plot$  e em intercessões negativas ou positivas se o  $t$ - $plot$  é extrapolado para  $t=0$ . Estes desvios da isotérmica padrão podem ser usados para obter informações acerca de volumes microporosos específicos bem como a área do adsorvente. [47, 51]

Em 1970 Sing introduziu uma modificação simples no método  $t$ , de modo a evitar avaliações prévias do  $n_m$  e para que a análise abrangesse virtualmente todo tipo de sistemas de adsorção física. [47, 51]

No método  $\alpha_s$ , substitui-se o  $n_m$  por  $n_s$ , o qual representa a quantidade adsorvida à pressão relativa  $(p/p^0) = 0,4$  de forma a garantir o preenchimento dos microporos: [47, 51]

$$\alpha_s = \frac{n^{\text{ads}}}{n_s} \quad (4)$$

O  $n^{\text{ads}}$  representa a quantidade de moles adsorvida a uma dada pressão e o  $n_s$  é a quantidade dos moles adsorvidas necessária para encher todos os poros a uma pressão relativa de  $(p/p^0) = 0,4$  (assim para  $p/p^0 = 0,4$ , o valor do parâmetro  $\alpha_s$  é 1). [47, 51]

O parâmetro  $\alpha_s$  também pode ser calculado pela seguinte relação (Equação 5):

$$\alpha_s = \frac{V_{ads}}{V_s} \quad (5)$$

$V_{ads}$  é o volume adsorvido a uma dada pressão e  $V_s$  é a quantidade de volume adsorvido necessário para preencher os poros do material de referência a uma pressão relativa de  $(p/p^0) = 0,4$  (logo, para  $p/p^0 = 0,4$ , o valor do parâmetro  $\alpha_s$  é 1). [47, 51]

A isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso (curva  $\alpha_s$ ) é obtida pelo gráfico  $\alpha_s$  versus  $p/p^0$ , não sendo necessário a determinação da capacidade da monocamada. [50]

A figura 16 mostra a representação das diferentes curvas  $t$  (ou  $\alpha_s$ ) para diferentes tipos de adsorventes.

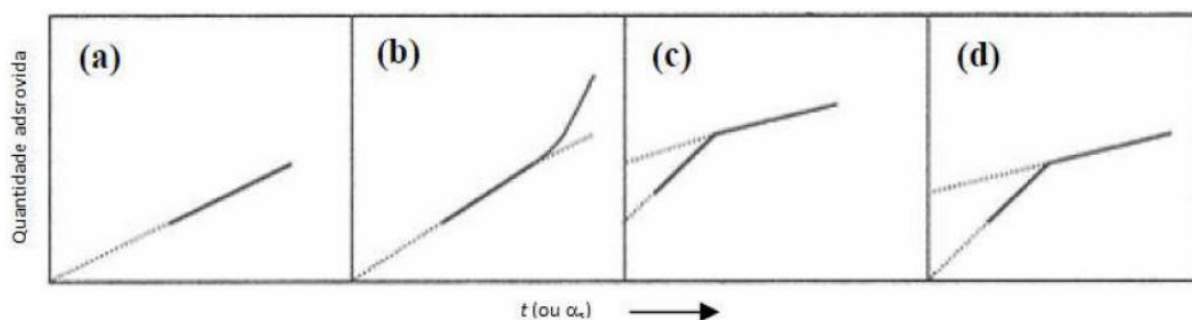


Figura 16 - Representação das diversas curvas  $t$  (ou  $\alpha_s$ ). [52]

Observa-se pela figura 16 que as curvas  $t$  (ou  $\alpha_s$ ) são diferentes consoante o tipo de adsorvente, o caso **a**), a representação é linear desde a origem, o que leva a concluir que existe a presença de um sólido com características texturais idênticas à do sólido de referência, este não possui porosidade e a adsorção processa-se inicialmente em monocamada e depois passa a multicamada. No caso **b**) observa-se um desvio positivo para valores elevados de  $\alpha_s$ . Isto revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é microporoso. No caso **c**) e **d**), a ocorrência de desvio negativo indica a existência no adsorvente de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas. [52]

Com os dados das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  é possível calcular os parâmetros texturais  $V_{micro}$ , e  $V_{meso}$  a partir do método  $\alpha_s$  e da regra de Gurvich [50, 53]. A isotérmica padrão utilizada na aplicação do método  $\alpha_s$  foi a isotérmica de uma sílica não porosa [54]. Neste método o volume microporoso ( $V_{micro}$ ) é obtido a partir da ordenada na origem da reta pelos pontos definidos a  $p/p^0 > 0,4$ . A partir da quantidade de azoto adsorvida a  $p/p^0 = 0,95$  determinou-se o volume poroso total da amostra (regra de Gurvich) e pela diferença deste valor com o correspondente ao volume microporoso obtém-se o volume correspondente ao volume mesoporoso ( $V_{meso}$ ). [50]

### 1.7.3. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica pode ser realizada pela técnica de microscopia eletrónica que permite a observação direta da morfologia de partículas ou agregados de partículas com uma ampliação ajustável na gama entre  $10^4$ - $10^{10}$  m. A partir de imagens obtém-se dados sobre a forma e o tamanho das partículas pertencentes à amostra em estudo, mas também como se encontram distribuídas umas em relação às outras. Esta técnica é adequada para a caracterização da forma e tamanho das cristalites dos zeólitos. [52]

Existem fundamentalmente três tipos de técnicas de microscopia:

- Microscopia eletrónica: a microscopia eletrónica de transmissão convencional, TEM (do acrónimo inglês transmission electron microscopy), é uma técnica muito útil na avaliação do tamanho de partículas.
- Microscopia de transmissão eletrónica de varrimento, STEM, (do acrónimo inglês scanning transmission electron microscopy).
- Microscopia electrónica de varrimento, SEM (do acrónimo inglês scanning electron microscopy). [52]

No presente estudo utilizou-se a TEM, uma vez que esta técnica possui um elevado poder de resolução, obtendo imagens reais, permitindo distinguir partículas na ordem dos 0,2 nm em estruturas zeolíticas. O SEM é mais usada no estudo da topografia da amostra. [47, 52]

Os catalisadores heterogéneos suportados são bastante estudados na atualidade. Os suportes catalíticos possuem vastas aplicações, como o aumento da área superficial do catalisador, a redução do custo de fabrico e o enriquecimento do comportamento catalítico. [47]

Neste trabalho utilizou-se a técnica TEM como caracterização morfológica de modo a observar várias amostras de zeólitos hierárquicos com inserção do metal.

## Capítulo 2 – Preparação dos suportes e imobilização dos catalisadores

### 2.1. Preparação dos suportes zeolíticos hierárquicos

Nesta etapa foram preparados zeólitos hierárquicos a partir de zeólitos comerciais BEA e MFI adquiridos da Zeolyst e MOR da Tosoh. Como já discutido no estado-de-arte o objetivo é a criação de mesoporos, mantendo os microporos já existentes na estrutura zeolítica, sem que ocorram percas significativas de cristalinidade.

O código (nomenclatura utilizada) de cada amostra de zeólito segue o seguinte modelo: Fe(estado de oxidação do metal)@(Letra inicial da estrutura zeolítica)[NaOH](AT)

#### 2.1.1. Tratamento alcalino

Processo onde a mesoporosidade é criada pela dessilicação da estrutura zeolítica.

Foram preparadas soluções de diversas concentrações de hidróxido de sódio de acordo com o tipo de zeólito.

*Tabela 1 - Espécie de zeólito e todas as concentrações de NaOH nos tratamentos alcalinos.*

Tipo de Zeólito	Concentrações de NaOH utilizadas (M)
ZSM-5	0,4; 0,8
MOR	0,4; 0,8
BEA	0,1; 0,2; 0,4

A solução de hidróxido de sódio foi preparada utilizando água destilada e lentilhas de hidróxido de sódio. O volume de solução de hidróxido de sódio é calculado e misturado com a massa de zeólito num balão de fundo plano numa razão de 100 mL para cada 3,3 g de zeólito. A mistura é aquecida até 65 °C, com agitação vigorosa, durante 30 min numa placa de agitação com controlo de temperatura.

De seguida centrifugou-se durante 5 min, a 6000 rpm. O sólido repousa na estufa durante 24 h.

#### 2.1.2. Permuta iónica

A permuta iónica, seguida de uma calcinação, garante que todos os catiões de compensação são H<sup>+</sup>, que o zeólito esteja na forma protónica.

Esta etapa tem o objetivo de modificar o número de centros ativos ácidos presentes no zeólito, tornando o zeólito ácido por permuta de iões Na<sup>+</sup> por NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que serão posteriormente transformados em catiões de compensação H<sup>+</sup> durante a etapa de calcinação.

Com o intuito de ocorrer permuta iónica colocou-se o zeólito num balão de fundo redondo, com uma razão de volume por massa de 25, adicionou-se o respetivo volume de uma solução de 1 M de nitrato de amónio dissolvido na quantidade calculada de volume de água destilada de modo a obter a concentração desejada. A solução é de seguida colocada em refluxo com agitação vigorosa durante um total de 6 h, normalmente dividida em duas sessões de 3 h, a 80 °C.

De seguida centrifugou-se durante 5 min, a 6000 rpm. O sólido repousa na estufa durante 24 h, onde é retirado e posteriormente calcinado a 500 °C durante 2 h.

### 2.1.3. Tratamento ácido

Numa razão de volume por massa de 30, foi adicionado uma solução aquosa de 0,1 M de HCl ao zeólito num balão de fundo redondo. Solução é colocada em refluxo, com agitação vigorosa, a 70 °C, durante 6 h.

De seguida centrifugou-se durante 5 min, a 6000 rpm, lavou-se o sólido com água destilada, verificou-se a existência de cloretos com o teste de  $\text{AgNO}_3$  e repetiu-se o processo até não se observar turvação na mistura. O sólido repousa na estufa durante 24 h. Por fim é calcinado a 500 °C durante 2 h, para garantir que esteja na forma protónica.

## 2.2. Imobilização do sal de ferro no suporte zeólito

Para imobilizar os átomos de ferro no suporte zeolítico utilizou-se o método de mistura mecânica, utilizando o moinho de bolas.

### 2.2.1 Imobilização com moinho de bolas

Procedeu-se à pesagem dos sais  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  consoante a massa de zeólito e a % mássica de Fe desejada na amostra e a massa de zeólito disponível para a imobilização do metal na amostra.

Após colocar o sal metálico e o zeólito na cápsula, esta é inserida no moinho de bolas (figura 17), onde foi testado o tempo de mistura e as rotações. Posteriormente optou-se pela combinação de 5 min e 500 rpm, esta escolha foi feita na base de resultados catalíticos obtidos nos ensaios preliminares onde foram testadas diversas combinações.



Figura 17 - Moinho de bolas Retsch PM 100.

## Capítulo 3 – Caracterização dos suportes e dos catalisadores suportados

### 3.1. Caracterização dos suportes zeolíticos

Os suportes zeolíticos foram estudados de modo a caracterizar a sua estrutura, textura e morfologia de acordo com os seguintes métodos: caracterização estrutural dos materiais através da difração de raios-X, caracterização textural através da análise qualitativa e quantitativa de isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  a -196 °C e análise morfológica dos cristais usando a microscopia eletrónica de transmissão (TEM).

As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios-X, Adsorção de  $\text{N}_2$  a -196 °C, TEM. As técnicas de adsorção e a difração de raios-X foram efetuadas nos Laboratórios da Faculdade de

Ciências da Universidade de Lisboa enquanto que o TEM foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrónica (MicroLab) do Instituto Superior Técnico.

Adicionalmente foi aplicado o método de ICP (espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente), em que a análise teve local no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, foi executada para certas amostras inclusive as de reciclagem.

### 3.1.1. Caracterização estrutural por difração de raios-X

Os zeólitos BEA e ZSM-5 foram adquiridos à Zeolyst e o zeólito MOR foi comprado à Tosoh. O zeólito BEA possui uma razão Si/Al = 12,5 e área superficial específica determinada pelo método BET = 680 m<sup>2</sup>/g, o zeólito ZSM-5 possui uma razão Si/Al = 15 e área superficial específica determinada pelo método BET = 405 m<sup>2</sup>/g e zeólito MOR possui uma razão Si/Al = 14,6 e área superficial específica determinada pelo método BET = 400 m<sup>2</sup>/g.

Os zeólitos BEA, ZSM-5 e MOR foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na literatura, [3, 14] com concentrações de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 M de NaOH, dependente do zeólito em questão, lavados consequentemente com HCl de modo a criar zeólitos com poros hierárquicos. [22, 55]

Após cada tratamento foi feita a pesagem de modo a registar o rendimento. O rendimento foi calculado usando a equação 6:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} \times 100 \quad (6)$$

A tabela seguinte apresenta os valores de rendimento na preparação de cada zeólito após o tratamento.

Tabela 2 - Valores de rendimento na preparação de cada zeólito que sofreu tratamento alcalino e ácido.

Amostra	Rendimento (%)
Z08	40,1
Z08AT	77,9
Z04	69,9
Z04AT	94,8
M08	39,5
M08AT	85,4
M04	69,8
M04AT	88,0
B02	86,9
B02AT	80,6

Para maiores concentrações de NaOH, verificam-se menores rendimentos. O que se deve à agressividade da base que solubiliza a matriz do zeólito. Assume-se que as perdas de massa decorrentes das permutas iónicas são sempre as mesmas para todas as amostras e não foram contabilizadas.

O estudo de difração foi realizado no difratómetro (Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator) que possibilitou a recolha de dados. As figuras 19-21 demonstram os difratogramas das amostras tratadas e do zeólito de partida.



Figura 18 - Difratómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator, varrimento angular do difratograma na gama dos  $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , com um passo de  $0,017^\circ$  e um tempo por passo de 20 s.

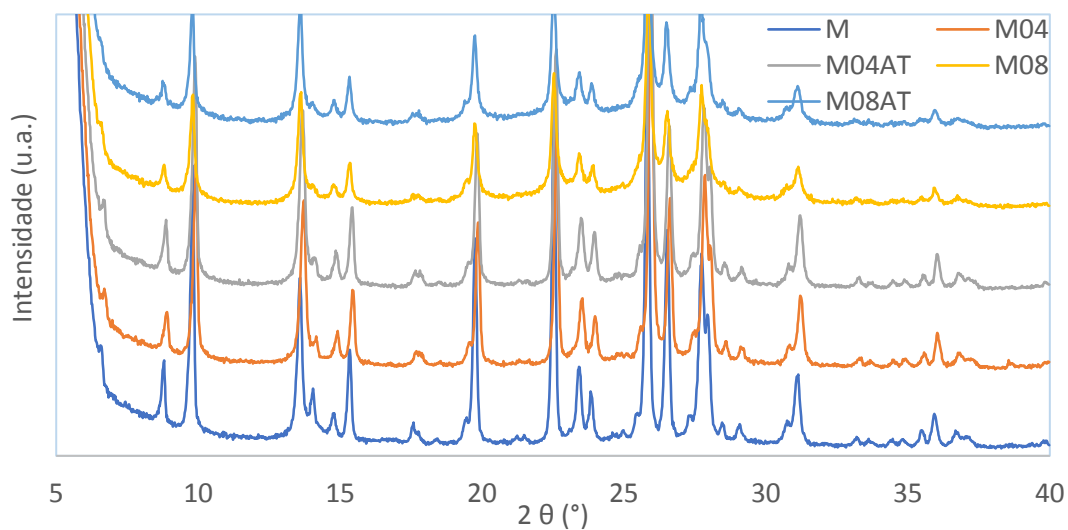


Figura 19 - Difratogramas do zeólito comercial MOR e das amostras modificadas.

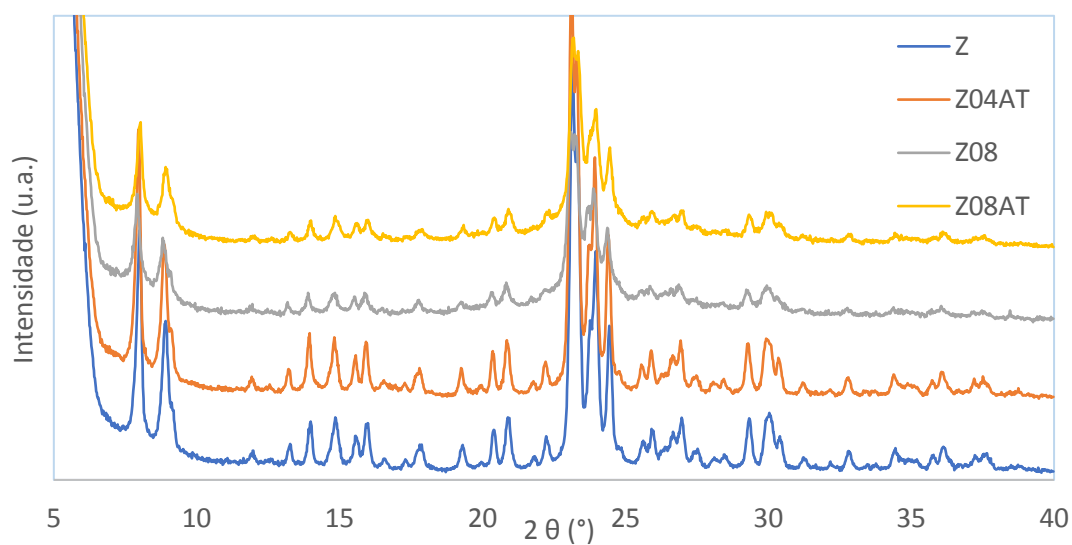


Figura 20 - Difratogramas do zeólito comercial ZSM-5 e das amostras modificadas.

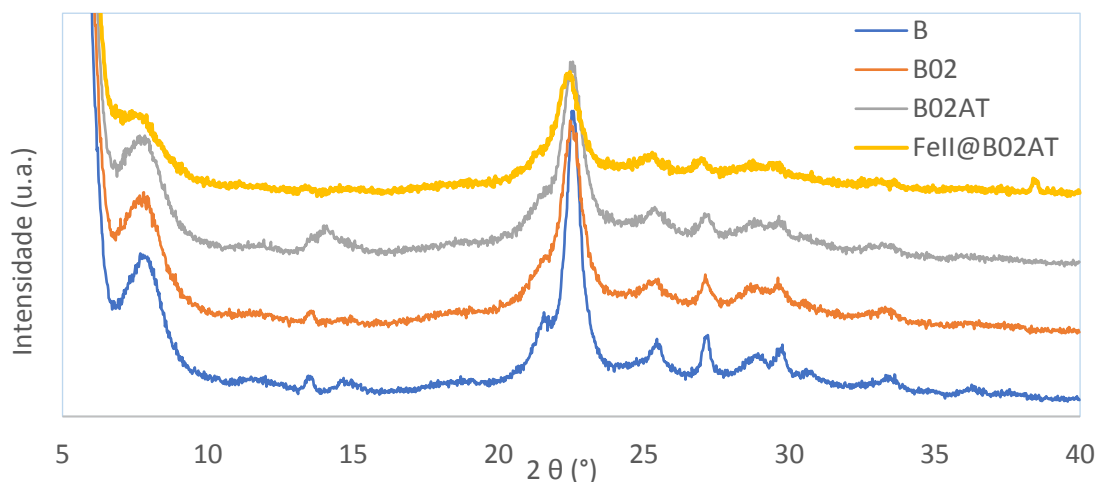


Figura 21 - Difractogramas do zeólito comercial BEA e das amostras modificadas.

Observa-se que a posição dos picos do zeólito de partida e das respectivas amostras modificadas são idênticas às que constam em difractogramas de referência na literatura [56]. O que indica que não ocorreu alteração estrutural das amostras.

A determinação da percentagem de cristalinidade foi realizada através da integração dos picos de difração usando o software SpectraGryph1.2, onde foram considerados os picos de difração no intervalo entre 15 a 30  $2\theta$ . A cristalinidade foi obtida através da comparação entre a amostra de partida, e as amostras modificadas, aplicando-se a Equação 7:

$$Cristalinidade (\%) = \frac{\sum \text{Área dos picos da amostra tratada}}{\sum \text{Área dos picos da zeólito comercial}} \times 100 \quad (7)$$

A tabela seguinte apresenta os valores de cristalinidade.

Tabela 3 - Valor percentual de cristalinidade das respectivas amostras.

Amostra	$C_{XRD}$ (%)
Z08	30,9
Z08AT	39,1
Z04	-
Z04AT	100
M08	44,1
M08AT	48,9
M04	81,5
M04AT	85,3
B02	87,4
B02AT	79,8
FeII@B02AT	48,3

Observa-se que a cristalinidade é afetada principalmente pela concentração de NaOH no tratamento alcalino, sendo que a base agressiva, em maiores concentrações, diminui a cristalinidade do suporte. A base solubiliza a matriz do zeólito e diminui a cristalinidade.

Durante o tratamento ácido existe uma recuperação da cristalinidade, observada nos casos dos zeólitos MOR e ZSM-5, tal pode ser explicado pelo facto do HCl remover matéria amorfa.

No caso da adição do metal à estrutura zeolítica por moagem mecânica existe uma diminuição na cristalinidade.

### 3.1.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C

A caracterização textural das amostras foi feita por isotérmicas de adsorção de azoto à temperatura de -196 °C, numa instalação automática Micromeritics ASAP 2010. Previamente desgaseifica-se 50 mg da amostra, durante 2 h á 150 °C, sob vácuo melhor que 10<sup>-2</sup> Pa. Este estudo tem como objetivo averiguar a influência dos tratamentos efetuados nas propriedades texturais dos suportes. Nesta análise foram ainda determinados parâmetros texturais característicos das amostras como o volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ) e o volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ).



Figura 22 - Instalação automática Micromeritics ASAP.

Com os dados das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> é possível calcular os parâmetros texturais  $V_{\text{micro}}$ , e  $V_{\text{meso}}$  a partir do método  $\alpha_s$  e da regra de Gurvich [50, 53]. A isotérmica padrão utilizada na aplicação do método  $\alpha_s$  foi a isotérmica de uma sílica não porosa [54]. Neste método o volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ) é obtido a partir da ordenada na origem da reta pelos pontos definidos a  $p/p_0 > 0,4$ . A partir da quantidade de azoto adsorvida a  $p/p_0 = 0,95$  determinou-se o volume poroso total da amostra (regra de Gurvich) e pela diferença deste valor com o correspondente ao volume microporoso obteve-se o volume correspondente ao volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ).

As figuras 23-25 apresentam as isotérmicas de adsorção da amostra de partida e das amostras modificadas, sendo que os símbolos não preenchidos correspondem à adsorção e os símbolos preenchidos à desadsorção. Os parâmetros texturais determinados por aplicação do método  $\alpha_s$  encontram-se na Tabela 4.

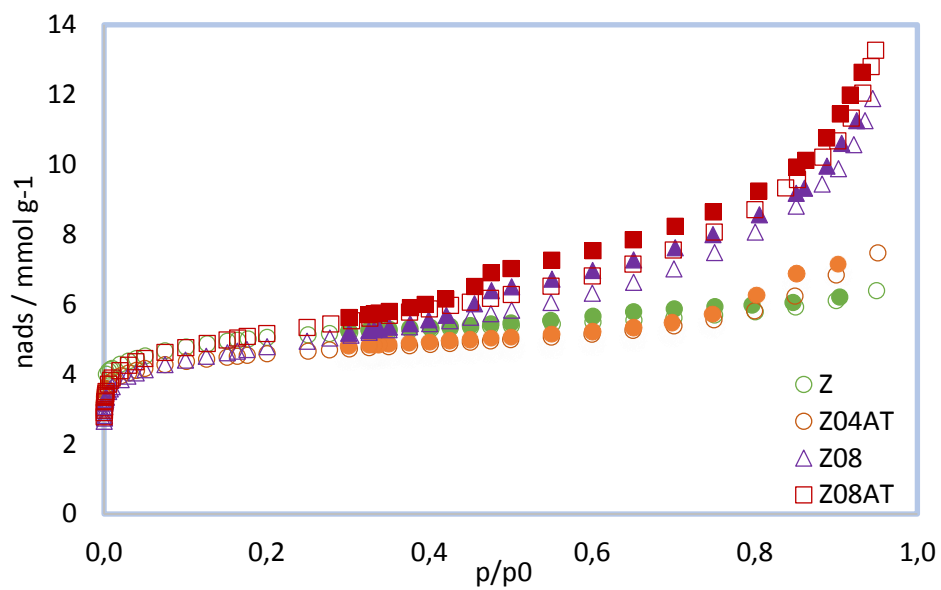


Figura 23 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito ZSM-5.

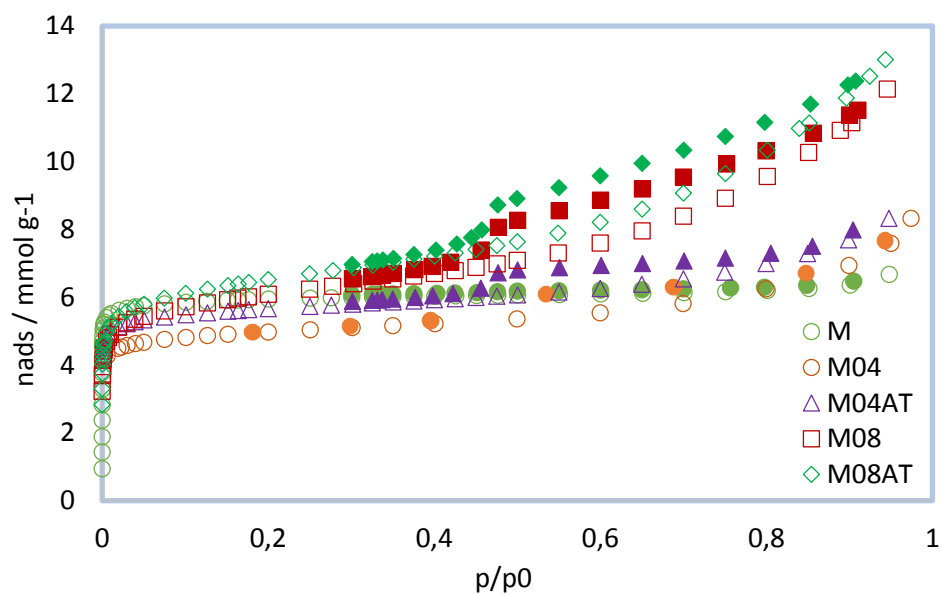


Figura 24 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito MOR.

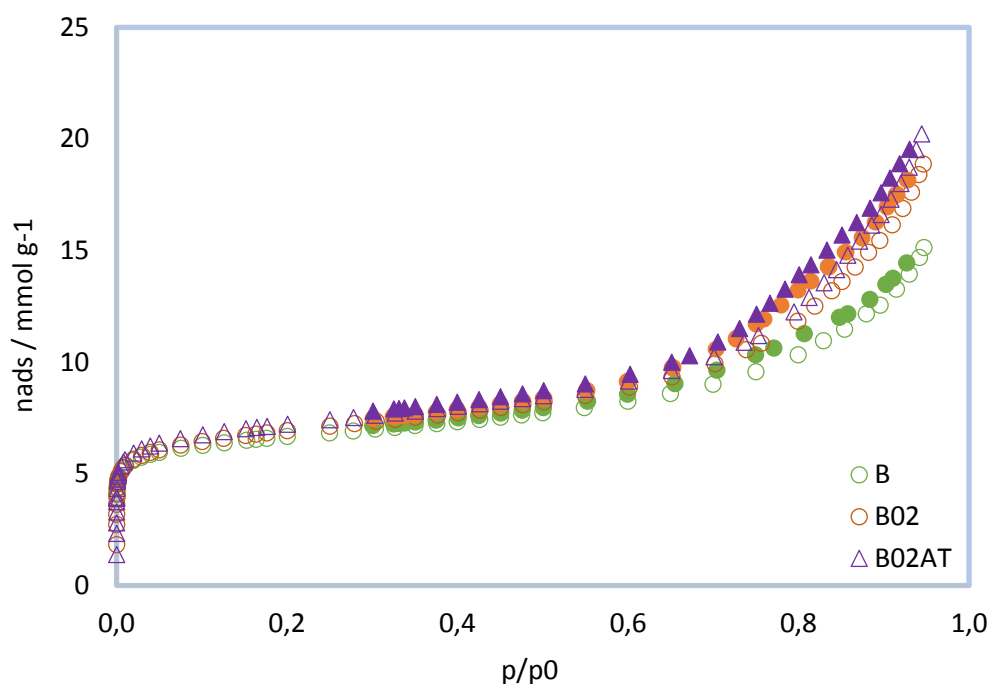


Figura 25 - Isotérmica de adsorção das amostras do zeólito BEA.

Notar que os símbolos preenchidos correspondem às curvas de dessorção, enquanto que os símbolos vazios correspondem às curvas de adsorção.

Os valores destes volumes constam na tabela seguinte.

Tabela 4 - Parâmetros texturais calculados a partir das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>: volume microporoso ( $V_{micro}$ ) e volume mesoporoso ( $V_{meso}$ ) e volume de microporos + mesoporos pequenos ( $V_{total}$ ).

Amostra	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$A_{ext}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
M	0,20	0,03	0,23	18
M04	0,13	0,16	0,29	102
M04AT	0,15	0,14	0,29	106
M08	0,11	0,31	0,42	228
M08AT	0,12	0,34	0,46	245
Z	0,15	0,07	0,22	54
Z04AT	0,12	0,14	0,26	88
Z08	0,07	0,35	0,42	215
Z08AT	0,07	0,39	0,46	258
B	0,14	0,39	0,53	220
B02	0,12	0,54	0,66	281
B02AT	0,14	0,57	0,71	261

Na isotérmica de adsorção dos zeólitos comerciais, observam-se as características de materiais microporosos, uma vez que apresenta uma isotérmica do tipo I. Alguma inclinação da curva a elevados  $p/p^0$  elevados significa que a agregação dos sólidos criou uma pequena mesoporosidade intercrystalina.

Após os tratamentos as isotérmicas passam a ser do tipo I + IV, analisando os valores de  $p/p^0$ , nota-se um degrau acentuado entre 0,4 e 0,6 no caso do MOR e MFI, e entre 0,7 e 0,8 no caso do BEA, o que indica o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa. Nota-se que houve uma ligeira perda de microporosidade no caso do M04 e Z04AT, pois a quantidade adsorvida em regiões de baixas pressões relativa é menor.

Também se observa que em regra geral, os compostos que sofreram tratamento alcalino + ácido têm maiores valores de quantidade adsorvida que quando apenas sofrem tratamento alcalino respectivamente, (i.e., M04 vs. M04AT).

### 3.1.3. Caracterização morfológica por TEM

Para caracterizar morfológicamente os zeólitos e perceber como os tratamentos e condições reacionais modificaram o material a nível morfológico foi realizada microscopia eletrônica de transmissão (TEM) no Analytical TEM: Hitachi 8100 com ThermoNoran light elements EDS detector and digital image acquisition (figura 26).



Figura 26 - Analytical TEM: Hitachi 8100 com ThermoNoran light elements EDS detector and digital image acquisition.

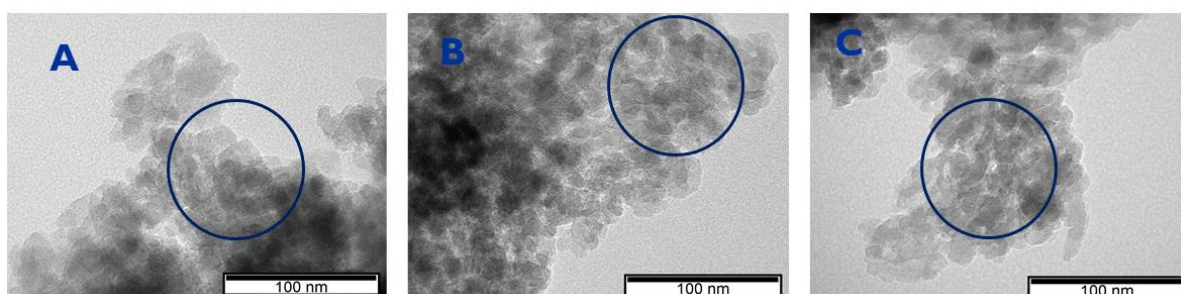


Figura 27 - Imagens do TEM de FeII@B (A), FeII@B02AT (B) e FeII@B02AT (após 5 testes catalíticos). Os círculos azuis indicam a presença das partículas de Fe.

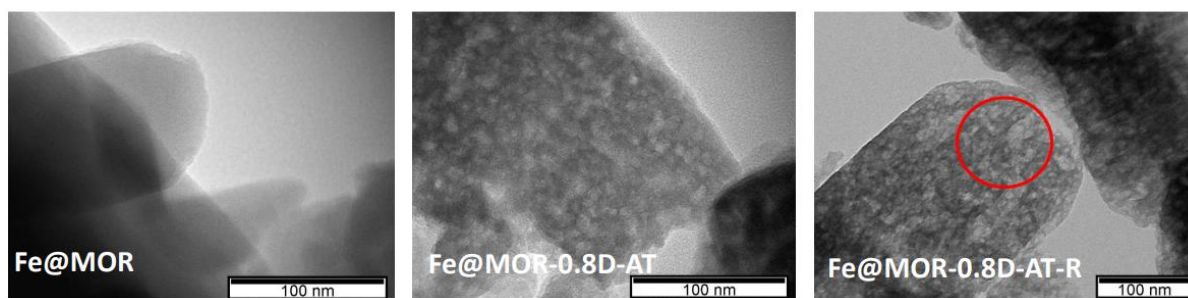


Figura 28 - Imagens do TEM de  $Fe^{II}@M$ ,  $Fe^{II}@M08AT$  e  $Fe^{II}@M08AT$  (após 1 teste catalítico).

É possível observar a estrutura cristalina, e é visível que os materiais que sofreram tratamento possuem zonas “picadas”, sofreram corrosão, perda de massa e criação de poros relativamente grandes, criou-se mesoporosidade. Nota-se com maior facilidade no MOR que possui grãos de tamanho superior ao BEA. Observa-se que o tamanho e forma dos cristais é, no entanto, preservado, sem que seja visível fragmentação. Contudo as diferenças entre o zeólito que sofreu reciclagem e o zeólito que ainda não foi sujeito às condições reacionais, mas sofreu tratamento alcalino e ácido não são notórias.

Verifica-se que a aplicação do tratamento alcalino seguido de tratamento ácido funcionou e foi bem-sucedido na criação de poros de maiores dimensões como era pretendido.

### 3.1.4. Análise química por ICP

A espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente foi realizada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico de modo a identificar a quantidade verídica de metal imobilizado.

Tabela 5 - Quantidades de ferro determinadas pelo ICP.

Designação do catalisador	Quantidade de ferro imobilizada medida (% m/m)	Quantidade de ferro determinada através do ICP (% m/m)
$Fe^{II}@B$	0,2	0,36
$Fe^{III}@B$	0,2	0,33
$Fe^{II}@B02AT$	0,2	0,54
$Fe^{II}@B02AT$ (após 5 reações)	0,2	0,09
$Fe^{II}@M$	0,2	0,35
$Fe^{II}@M08AT$	0,2	0,39
$Fe^{II}@M08AT$ (após 1 reação)	0,2	0,40

Destaca-se o  $Fe^{II}@B02AT$  (após 5 reações) com apenas 0,09 % de Fe, o que é devida à lixiviação após múltiplos ensaios catalíticos. No caso do  $Fe^{II}@M08AT$  (após 1 reação) nota-se que a quantidade de Fe determinada pelo ICP é aproximada à de  $Fe^{II}@M08AT$  o que indica que não ocorre efeitos de lixiviação após uma única reação. O facto de a quantidade de ferro ser superior à pretendida devem-se a erros de medição.

### 3.2. Reação catalítica: oxidação do 1-feniletanol

Nos ensaios catalíticos foram utilizados 1,66 mol de 1-feniletanol, 9,79 mol de peróxido de hidrogénio, 38,15 mol de acetonitrilo e 0,05 g de catalisador. Os restantes ciclos utilizaram quantidades proporcionais de reagente, oxidante e solvente de acordo com a massa de catalisador restante. A solução é colocada no reator de micro-ondas com a temperatura, tempo de reação e agitação pretendidos.



Figura 29 - Reator micro-ondas, Anton Paar Monowave 300.

O produto é analisado utilizando cromatografia em fase gasosa, como padrão interno utilizou-se nitrometano.



Figura 30 - Cromatógrafo gasoso FISIONS Instruments GC 8000 series.

As análises dos produtos foram efetuadas em fase gasosa (GC), tendo sido realizadas num cromatógrafo gasoso FISIONS Instruments GC 8000 series com detector FID e coluna capilar (DB-WAX, comprimento da coluna: 30 m, diâmetro interno: 0,32 mm). A temperatura de injeção foi de 240 °C. A amostra foi injetada a temperatura de 120 °C, onde se manteve durante 1 min, depois aumenta à velocidade de 10 °C/min até chegar aos 200 °C, temperatura esta que foi mantida durante 1 min novamente. O tempo total de análise é de 10 minutos. Foi usado hélio como gás de arrastamento. Foi utilizado nitrometano como padrão interno.

Os cálculos do rendimento, conversão e seletividade são obtidos através das concentrações do produto e substrato determinadas pelo método do padrão interno.

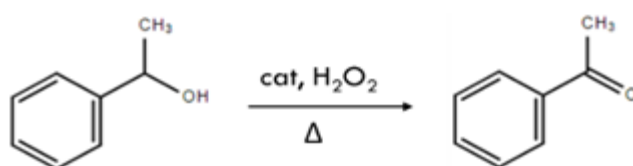
## Capítulo 4 – Resultados e discussão do estudo da reação de oxidação de 1-feniletanol catalisado por $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imobilizado em suportes zeolíticos

A oxidação de álcoois é considerada uma síntese orgânica fundamental. Os produtos, como cetonas e aldeídos são intermediários de elevado valor para a indústria agroquímica, indústria de perfumes ou componentes farmacêuticos. A utilização de catalisadores heterogêneos que permitem uma reação com água como subproduto da reação é um caminho reacional na obtenção do produto desejável

bastante ecológico e com elevada eficiência. [57] A acetofenona não é exceção como visto no capítulo 1, a acetofenona é utilizada na indústria de diversos ramos.

Os zeólitos como materiais porosos permitem a imobilização de catalisadores dentro da sua rede tridimensional. O que torna os seus canais internos em zonas de elevada atividade. Adicionalmente, os zeólitos têm centros ácidos que tal como foi visto no subcapítulo 1.3 funcionam como catalisadores bifuncionais quando existe introdução da espécie de Fe. Todas as características mencionadas no capítulo 1 levam a concluir que os zeólitos demonstram alto potencial na catalise heterogénea de álcoois.

Neste trabalho foram escolhidos os zeólitos MOR, MFI e BEA e, embora apenas o MFI e o BEA possuam rede tridimensional, após o tratamento alcalino e ácido é possível que os zeólitos demonstrem propriedades benéficas na oxidação do 1-feniletanol.



Esquema 7 - Oxidação do 1-feniletanol em acetofenona com peróxido de hidrogénio.

O acetonitrilo foi escolhido como solvente, devido à sua elevada resistência ao agente oxidante.

A escolha do peróxido de hidrogénio como agente oxidante reside no facto de ter um bom desempenho como oxidante na reação e produzir apenas água como subproduto (redução do impacto ambiental). [8]

Realizaram-se 2 ensaios em branco sem utilização de catalisador, quer zeólito ou Fe suportado, para averiguar se a oxidação ocorre, nessas condições e 2 ensaios em branco com os sais de ferro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), de modo a obter resultados sobre a reação em fase homogénea com a utilização do catalisador metálico não suportado. A figura 31 ilustra os resultados do rendimento em acetofenona.

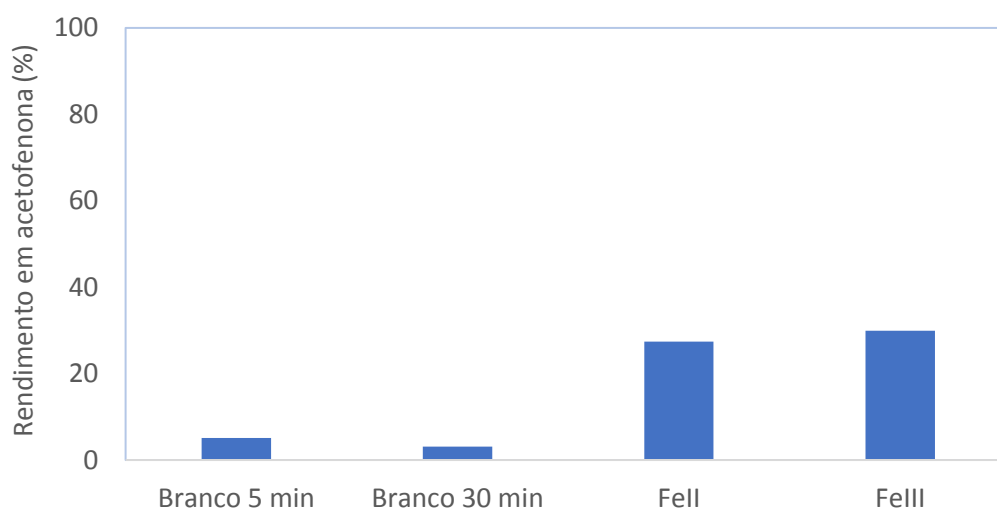


Figura 31 – Rendimentos em acetofenona dos ensaios em branco de 5 e 30 min e na presença dos sais metálicos (50 min). (A denominação das amostras consta segundo as regras da nomenclatura escolhidas no subcapítulo 2.1).

Observa-se que o rendimento em acetofenona da síntese do 1-feniletanol em acetofenona é desprezável e este diminui ao longo do tempo, de 5 % para 3 %, no caso dos ensaios são assistência de qualquer catalisador.

Foram obtidos rendimentos em acetofenona de 27 % para o caso da amostra denominada Fell e 30 % para Felll.

A partir dos cálculos do método do padrão interno determina-se as moles de produto e possibilita o cálculo do TON e TOF ( $s^{-1}$ ).

A amostra Fell tem um TON de 137436,2 e um TOF de  $45,8 s^{-1}$  e a amostra Felll tem um TON de 150134,5 e um TOF de  $50,0 s^{-1}$ .

#### 4.1. Influência da estrutura zeolítica

Nas figuras 32–34 apresentam-se os resultados do rendimento em acetofenona para o caso dos zeólitos MOR, ZSM-5 e BEA, respetivamente, sem a imobilização das espécies de Fe.

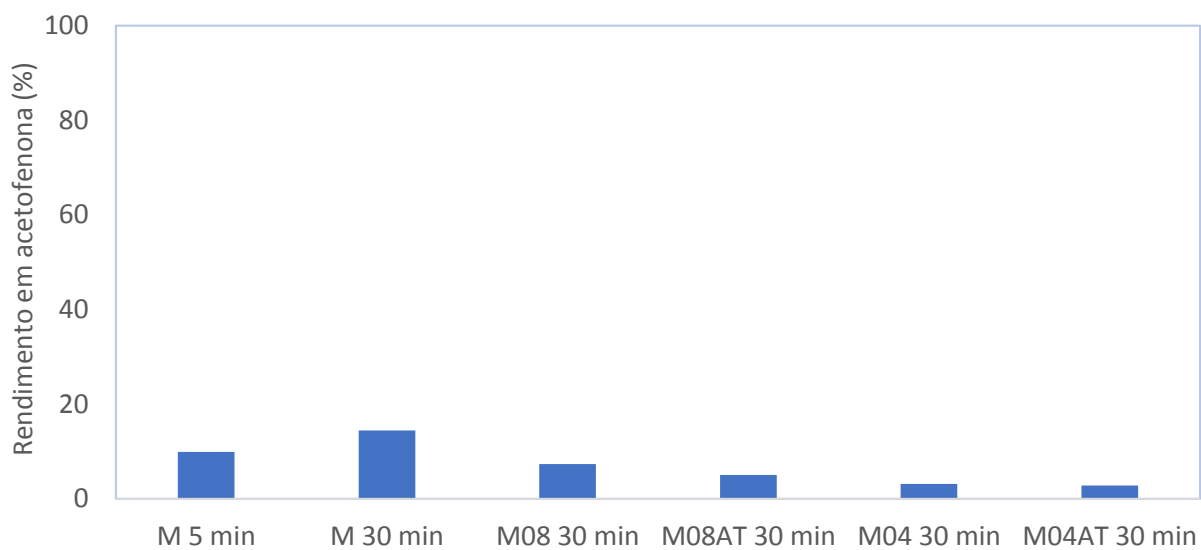


Figura 32 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR comercial e modificado.

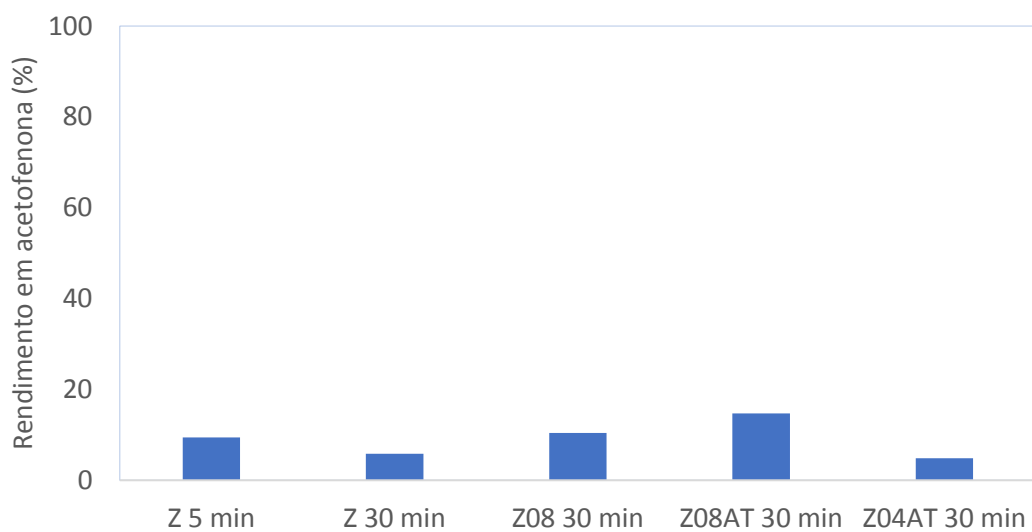


Figura 33 - Rendimentos em acetofenona do zeólito ZSM-5 comercial e modificado.

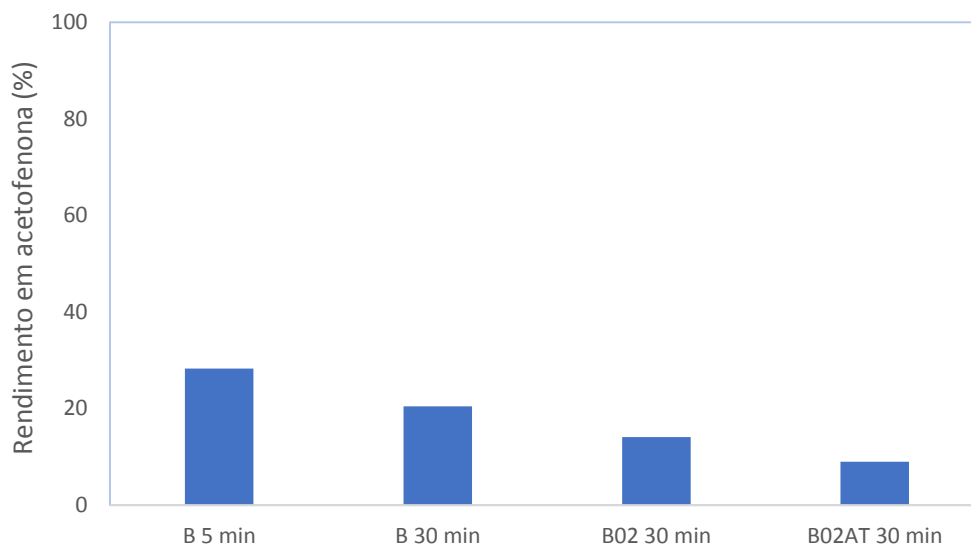


Figura 34 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA comercial e modificado.

Os zeólitos sem a imobilização do metal demonstram atividade catalítica. Como visto no subcapítulo 1.3 o zeólito possui centros ácidos, e a possibilidade de formar espécies Al-OOH na sua superfície, devido ao peróxido de hidrogénio presente na solução, estas espécies são altamente ativas e desempenham um papel importante na promoção da oxidação do 1-feniletanol.

Observa-se que o BEA com 5 min de tempo de reação tem o melhor rendimento em acetofenona de 28 %. No caso do zeólito MOR o melhor tempo de reação foi de 30 min, enquanto que no BEA e ZSM-5 ocorre desativação com o aumento do tempo de reação, para os casos dos zeólitos comerciais. Em relação aos tratamentos nota-se que estes têm valores de rendimento inferiores aos zeólitos comerciais, no caso do MOR e BEA, o que se pode dever à perda de cristalinidade associada aos tratamentos, à alteração dos centros ácidos ou à desativação da estrutura devida à sua mesoporosidade. Apesar de, no caso de o ZSM-5 este mostrar melhorias de rendimento em acetofenona após os tratamentos, o que indica que a criação de mesoporosidade, sem contabilizar a imobilização de espécies de Fe, é especialmente benigna para a estrutura ZSM-5.

#### 4.2. Influência do tratamento alcalino e ácido

Segundo a figura 34 não existem vantagens em aplicar os tratamentos aos zeólitos, contudo a imobilização do metal gera observações diferentes como mostram as figuras 35-37, em destaque a figura 37 mostra que os tratamentos à estrutura zeolítica são bastante benignos ao rendimento em acetofenona no caso do BEA, após imobilização da espécie de Fe.

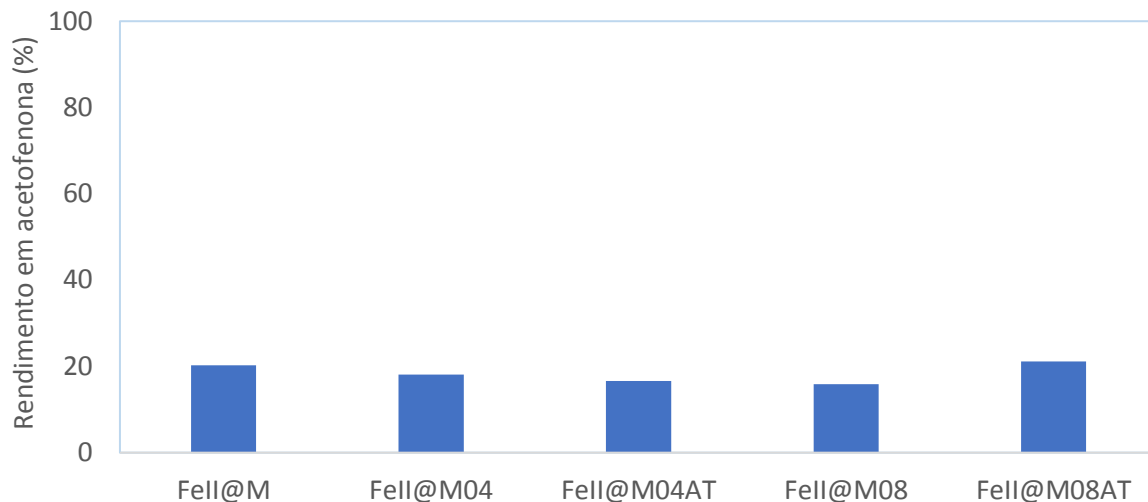


Figura 35 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

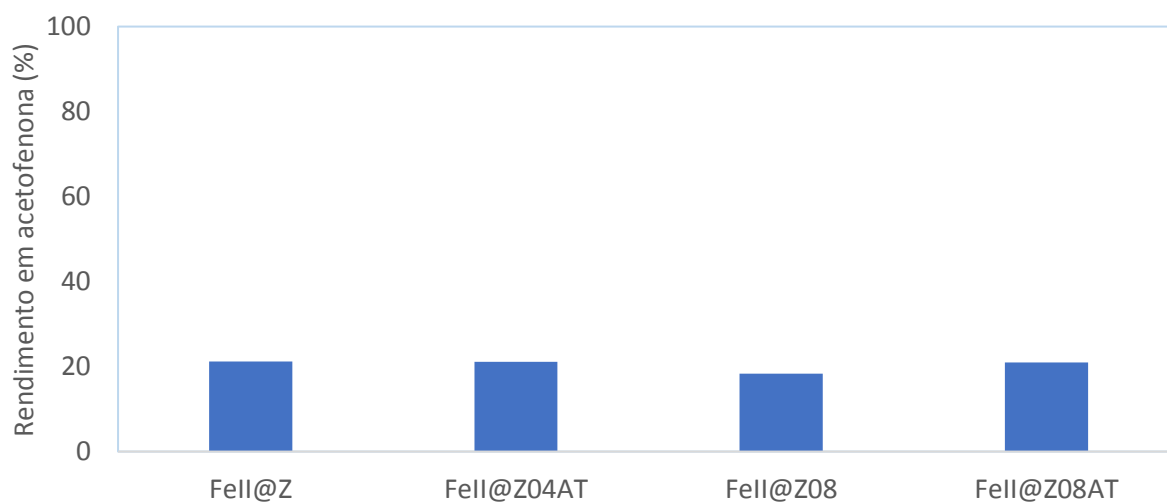


Figura 36 - Rendimentos em acetofenona do zeólito ZSM-5 com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

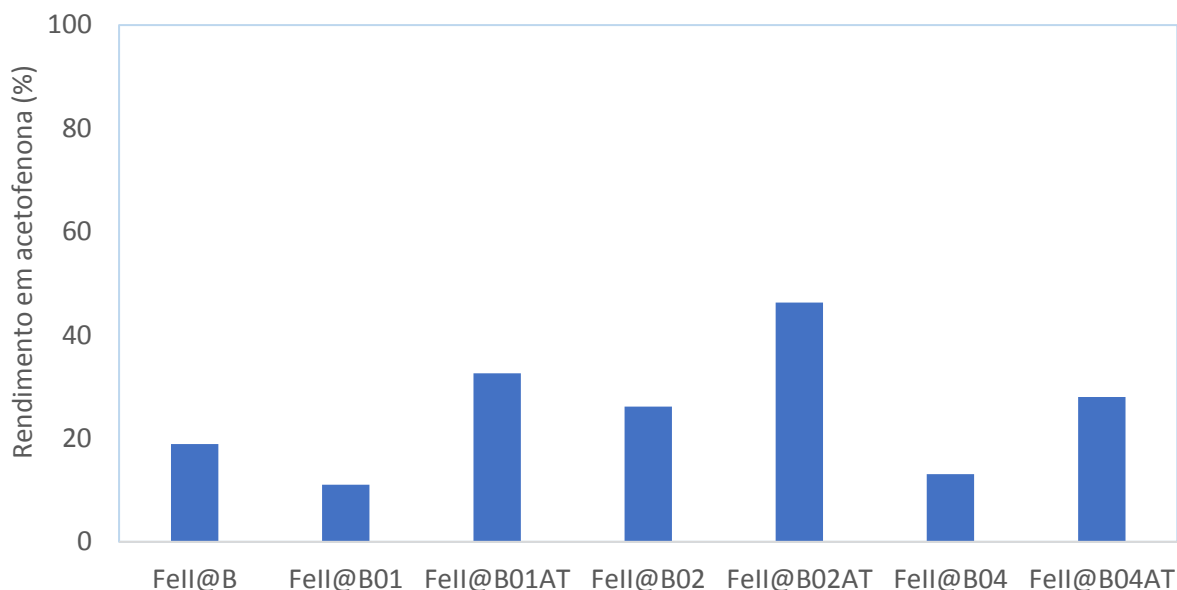


Figura 37 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

Como se pode observar no caso da MOR e MFI não existem grandes vantagens na aplicação dos tratamentos, contudo no caso do BEA o tratamento é bastante benéfico para o rendimento. Logo, nas condições mencionadas na figura 37, um tratamento alcalino + ácido é preferível apenas para o BEA.

O ZSM-5 demonstra rendimentos de 21 % para todas as amostras, com exceção da amostra que apenas sofre tratamento alcalino, como tal o tratamento alcalino é deteriorante ao objetivo do material proposto no presente trabalho, também não existe benefício em utilizar o tratamento alcalino e ácido neste caso, nestas condições. Tal pode dever-se ao facto do Fell@Z08 ter uma cristalinidade baixa.

O MOR mostra um rendimento de 20 e 21 %, no seu estado comercial e com tratamento alcalino e ácido respetivamente, sendo que as restantes amostras demonstram rendimentos inferiores. Podemos atribuir estes resultados ao facto das amostras que apenas sofrem tratamento alcalino têm cristalinidades e volume microporoso inferior às amostras que sofrem tratamento ácido posterior.

O BEA demonstra uma subida de 19 % para 26 e 46 % após tratamento alcalino e tratamento alcalino e ácido respetivamente. O que demonstra que a formação de mesoporosidade teve efeitos positivos sem que ocorra diminuição da cristalinidade significativa (87 e 80 %, para Fell@B02 e Fell@B02AT respetivamente).

A influência da concentração da base no tratamento alcalino é um parâmetro importante. Nas figuras 32 e 33, pode-se observar que nos zeólitos alterados do ZSM-5 e MOR, com concentrações superiores de base (0,8 M NaOH) obteve-se rendimentos em acetofenona superiores. Na análise das figuras 35 e 36, do MOR e MFI, chegamos ao mesmo resultado, sendo que o MFI com 0,2 % (m/m) metal suportado tem valores muito próximos não garantindo vantagens no tratamento. Na figura 37, o BEA mostra melhores rendimentos em acetofenona após um tratamento alcalino de concentrações 0,2 M NaOH, comparativamente às outras concentrações utilizadas.

Relativamente à influência do tratamento ácido após o tratamento alcalino observa-se na figura 32-34 que o tratamento ácido não influencia os zeólitos antes da imobilização do metal de modo positivo (exceto no caso do ZSM-5). Nas figuras 35 e 36, não se verifica vantagens significativas em relação ao zeólito comercial, contudo, os rendimentos são maiores para as amostras com tratamento alcalino e ácido que as amostras que apenas sofrem tratamento alcalino. A figura 37 mostra vantagens na aplicação de ambos os tratamentos ao zeólito BEA, com a imobilização do metal a posteriori.

O cálculo do TON e TOF foi determinado tendo em conta a espécie de Fe como catalisador. Observe-se os seguintes resultados (tabela 6):

*Tabela 6 - TON e TOF calculado a partir das mols da espécie de Fe presente na amostra.*

Amostra	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )
Fell@M	77835	25,9
Fell@M04	69646	23,2
Fell@M04AT	63741	21,2
Fell@M08	60947	20,3
Fell@M08AT	81191	27,1
Fell@Z	81509	27,2
Fell@Z04AT	81012	27,0
Fell@Z08	70340	23,4
Fell@Z08AT	80420	26,8
Fell@B	72599	24,2
Fell@B01	42373	14,1
Fell@B01AT	125361	41,8
Fell@B02	100477	33,5
Fell@B02AT	177540	59,2
Fell@B04	50422	16,8
Fell@B04AT	107728	35,9

### 4.3. Comparação entre os parâmetros de imobilização do metal

Os parâmetros de imobilização do metal no suporte zeolítico são fatores importantes que influenciam os resultados catalíticos. Neste caso, foi estudado o tempo de moagem e a velocidade de rotação. O estudo utilizou o zeólito MOR de modo a otimizar o processo de imobilização dos sais de Fe. Contudo os parâmetros ótimos podem variar de acordo com a estrutura zeolítica, não sendo, no entanto, de esperar que as diferenças sejam significativas. As figuras que se 38 e 39, demonstram os resultados do rendimento para a influência das rpm e do tempo, respetivamente.

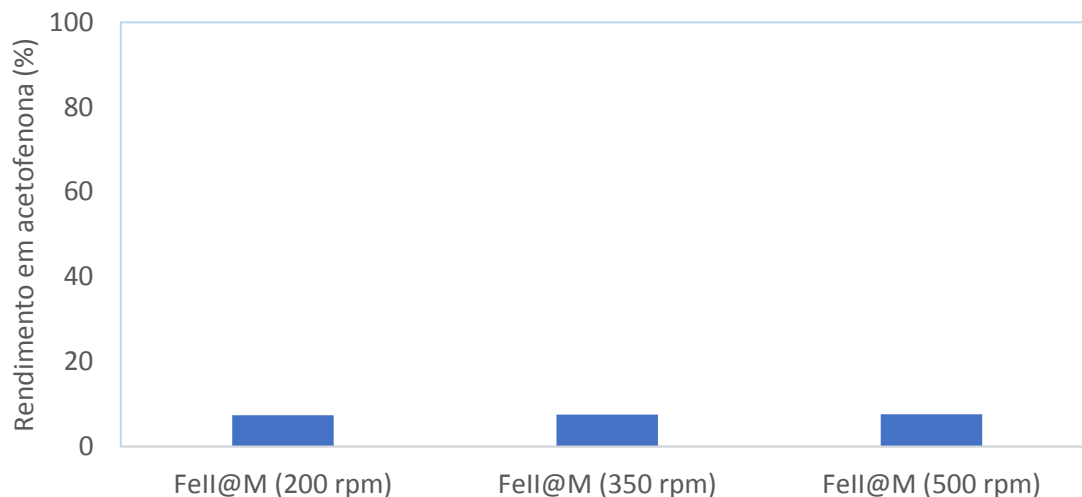


Figura 38 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) para 200, 350 e 500 rpm respetivamente (tempo reacional de 30 min a 600 rpm e tempo de moagem de 10 min).

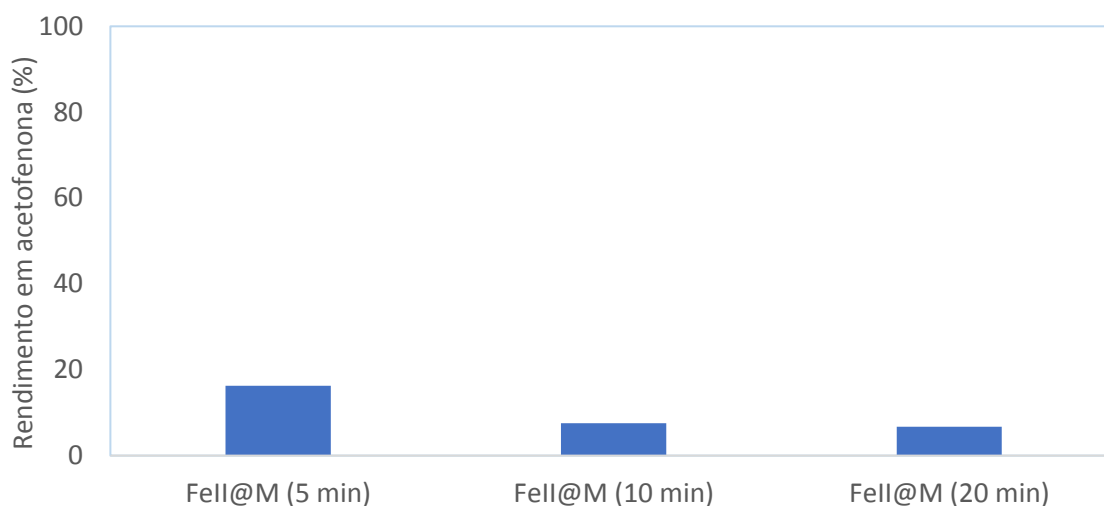


Figura 39 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) para tempos de moagem de 5, 10, 20 min respetivamente (350 rpm de moagem, tempo reacional de 30 min a 600 rpm).

Constata-se que a velocidade de rotação pouco influencia os rendimentos de modo visível, enquanto que o tempo de moagem é favorável para 5 min. Optou-se por utilizar condições de moagem de 5 min e 500 rpm. Nos ensaios seguintes foram efetuados testes de lixiviação dando negativos (figuras 40 e 41).

Como foi verificado a etapa de imobilização diminui a cristalinidade das amostras sendo que existe um decréscimo de cristalinidade de 80 para 48 % para o caso das amostras B02AT e Fell@B02AT respetivamente (tabela 3).

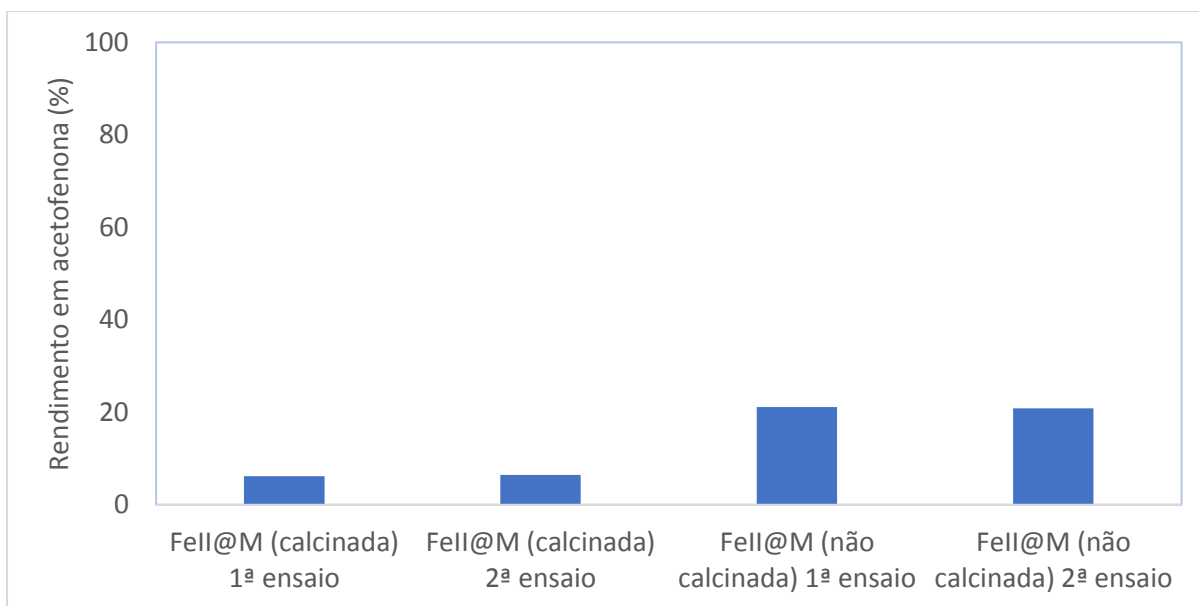


Figura 40 - Rendimentos em acetofenona do teste de lixiviação do zeólito MOR com 0,5 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo de reação de 15 min por sessão a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 200 rpm).

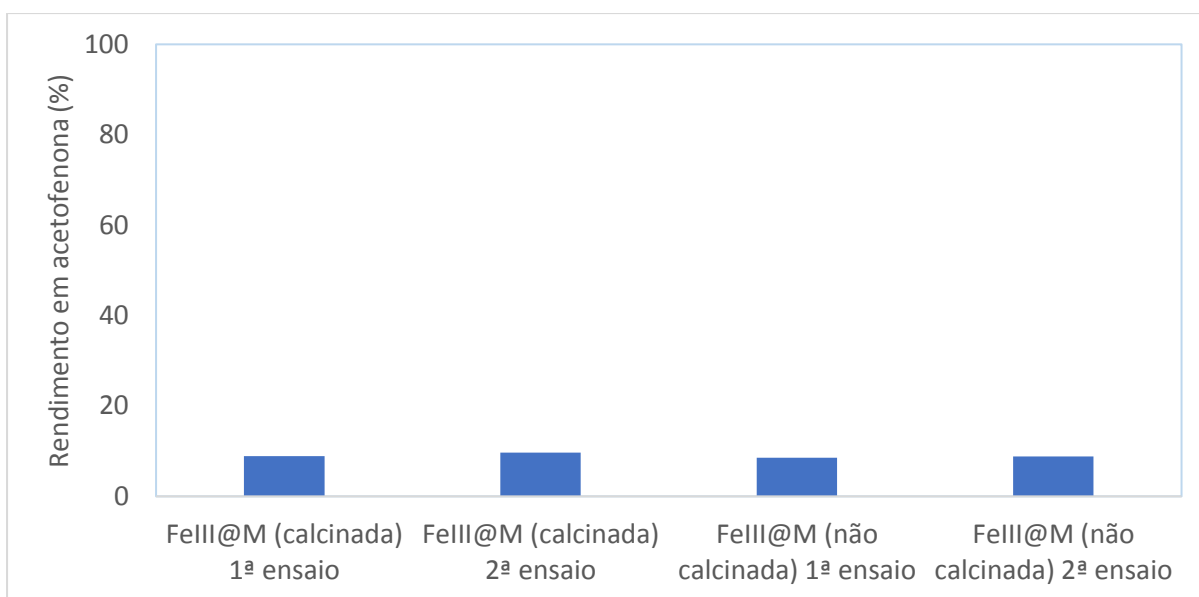


Figura 41 - Rendimentos em acetofenona do teste de lixiviação do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo de reação de 10 min por sessão a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 200 rpm).

Verifica-se que não existe efeito de lixiviação, e que é preferível não calcinar após a imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.4. Influência da quantidade de espécies de Fe imobilizado no suporte zeolítico

De modo a procurar a quantidade ideal de espécies de Fe imobilizado foram feitos ensaios para o estudo comparativo dos zeólitos. A figura 42 compara a % mássica do metal com valores entre os 0,5 e 1 % e figura 43 entre os 0,2 e 0,5 %.

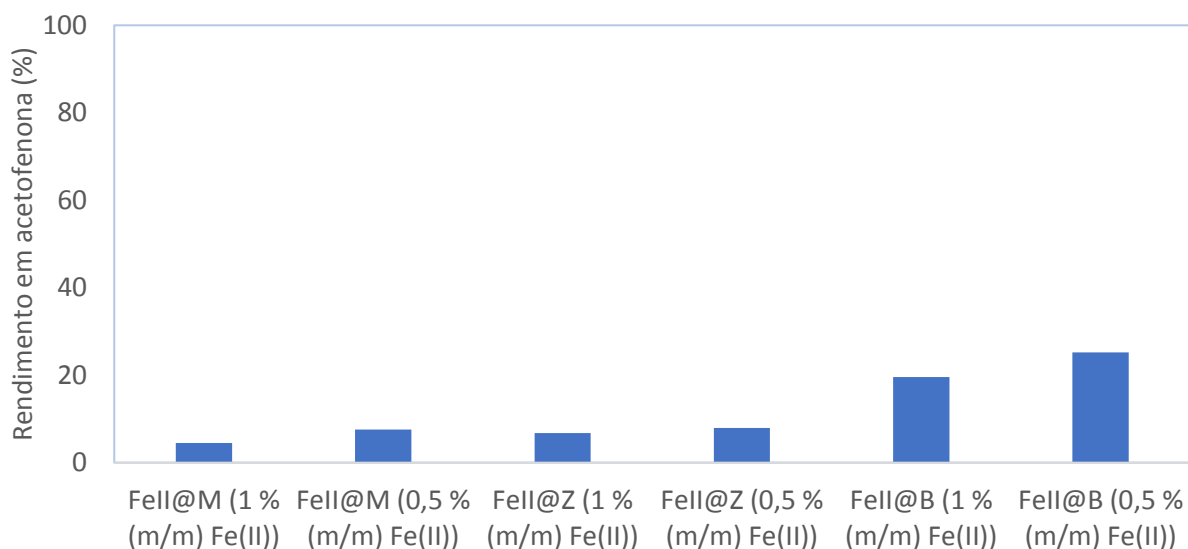


Figura 42 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização de 0,5 e 1 % (m/m) de ferro (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo reacional de 30 min a 600 rpm, tempo de moagem de 10 min a 350 rpm, amostras calcinadas após imobilização).

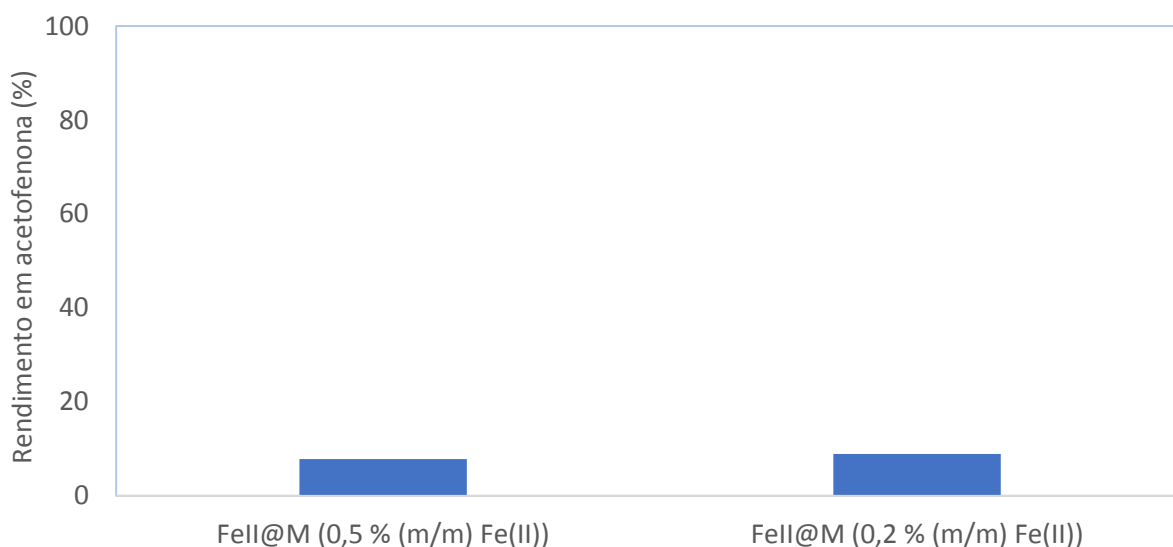
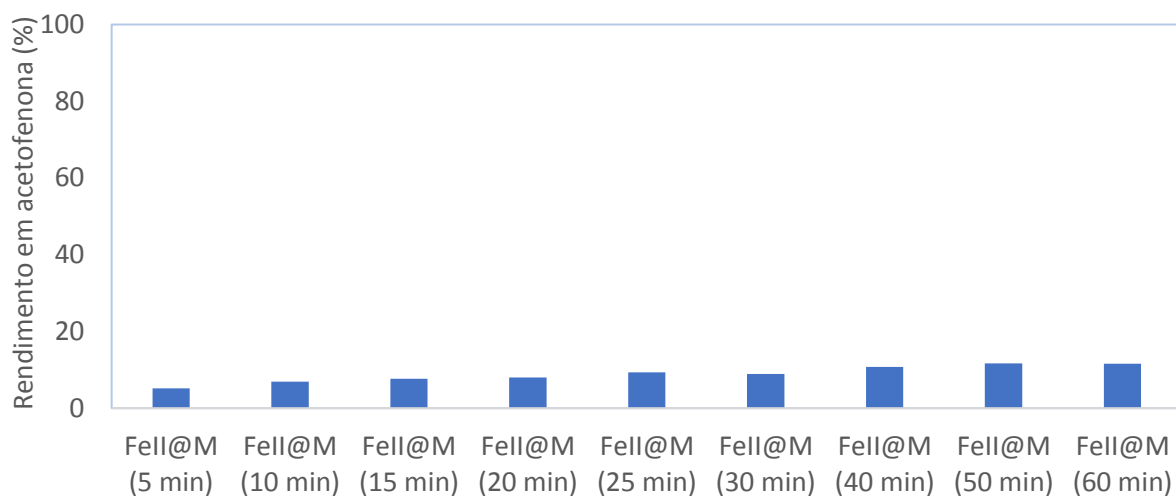


Figura 43 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com imobilização de 0,2 e 0,5 % (m/m) de ferro (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (tempo reacional de 30 min a 600 rpm, tempo de moagem de 10 min a 350 rpm, amostras calcinadas após imobilização).

Pode-se entender que os rendimentos são superiores para menores quantidades de Fe imobilizado.

#### 4.5. Influência do tempo reacional

Nas figura 44 apresentam-se os resultados do rendimento em acetofenona para o zeólito MOR, com imobilização da espécie de Fe, para diferentes tempos de reação.



*Figura 44 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal correspondente) a diversos tempos de reação (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, amostras calcinadas após imobilização).*

O rendimento aumenta consoante o tempo reacional, sendo que este aumento vai estagnando, logo, foi escolhido um tempo de reação de 50 min nos ensaios futuros.

#### 4.6. Estudo do efeito do estado de oxidação do ferro

Foi estudado o rendimento de diferentes amostras com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A figura 45 ilustra os rendimentos obtidos.

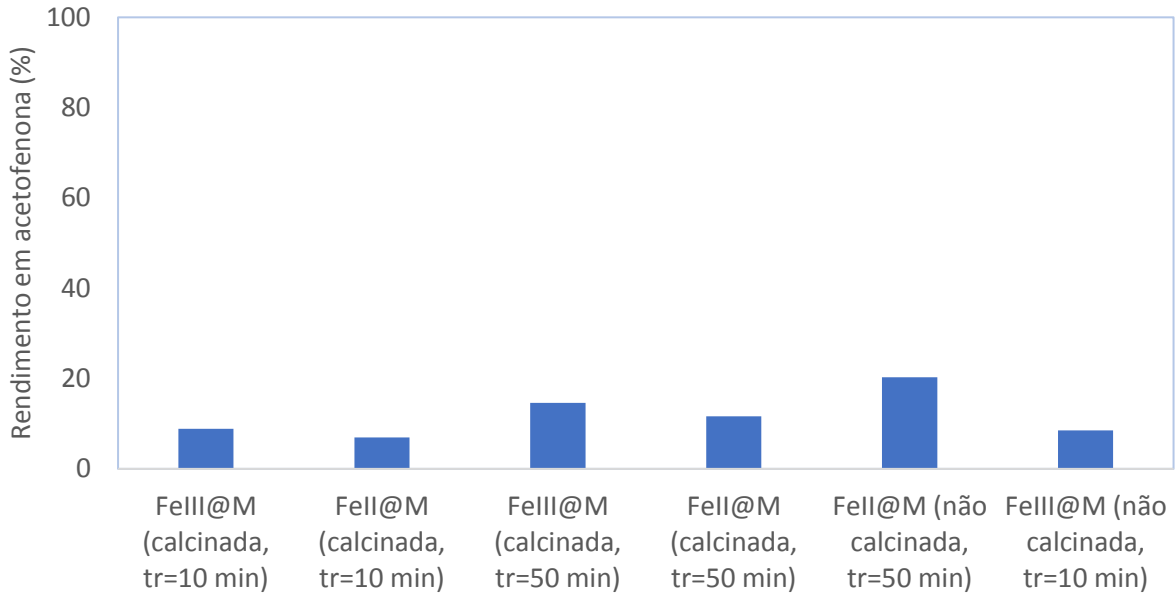


Figura 45 - Rendimentos em acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado com os correspondentes sais (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

A amostra FeII@M não calcinado após imobilização com tempo de reação de 50 min obteve os melhores rendimentos, a única diferente entre dita amostra e a amostra FeII@M (calcinada, tr = 50 min) é o facto de a última ter sido calcinada após a introdução do metal. Ou seja no caso do  $Fe^{2+}$  o rendimento decresce significativamente se a amostra for calcinada após a imobilização do Fe, contudo no caso do  $Fe^{3+}$  tal não acontece, comparemos a amostra FeIII@M (não calcinada, tr = 10 min) com a amostra FeIII@M (calcinada, tr = 10 min) ambas possuem um rendimento de 9 %, logo no caso da imobilização do  $Fe^{3+}$  não existe alteração no rendimento caso ocorra calcinação posterior. Os TON são de 46292 para FeIII@M (calcinada, tr = 10 min), 26692 para FeII@M (calcinada, tr = 10 min), 76293 para FeIII@M (calcinada, tr = 50 min), 44705 para FeII@M (calcinada, tr = 50 min), 77835 para FeII@M (não calcinada, tr = 50 min) e 45742 para FeIII@M (não calcinada, tr = 10 min). Os respetivos TOF correspondem a 77,1; 44,5; 25,4; 14,9; 25,9 e 76,2  $s^{-1}$ .

Em relação à lixiviação, como mostra a figura 40, foram comparadas duas amostras com  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  imobilizado, em que a única diferença foi a etapa de calcinação, em que os resultados demonstram que no caso da imobilização do sal  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , o rendimento é superior caso não ocorra a etapa de calcinação posterior à imobilização. Como tal, em futuras amostras foi optado pela imobilização do sal  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  sem calcinação posterior.

Também foram estudados os efeitos do estado de oxidação da espécie de Fe quando imobilizado no zeólito BEA, os resultados constam na figura 46.

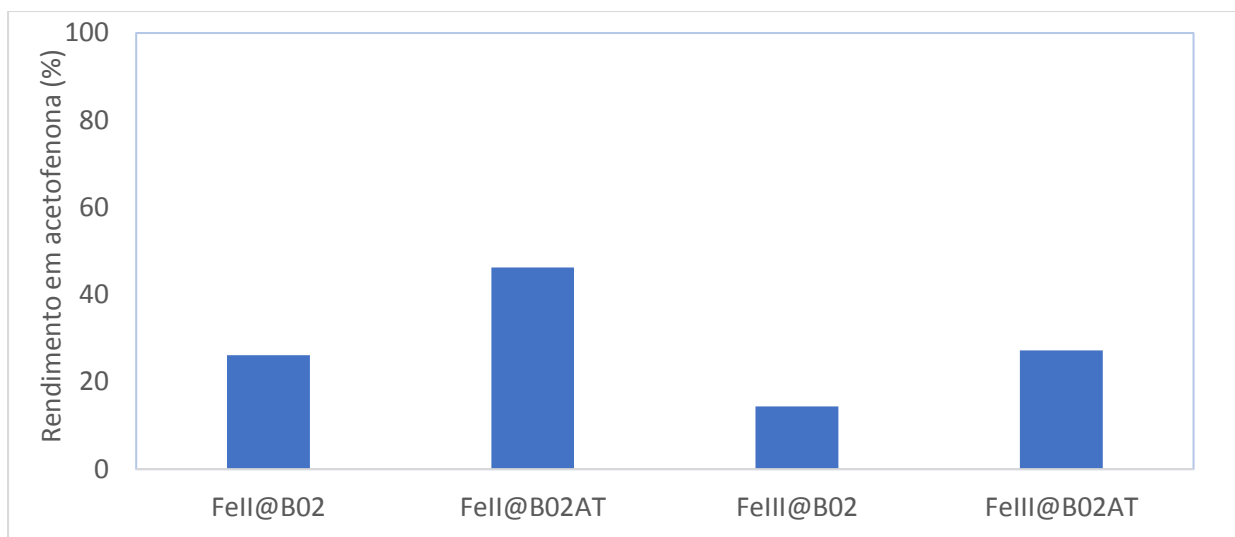


Figura 46 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais (tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm).

A espécie de  $\text{Fe}^{2+}$  imobilizada demonstra melhores resultados em relação à espécie  $\text{Fe}^{3+}$ , com a utilização de BEA como suporte. Os rendimentos em acetofenona são de 26 % no caso da amostra FeII@B02, 46 % em FeII@B02AT, 14 % em FeIII@B02 e 27 % em FeIII@B02AT. Os TON são de 100477 para FeII@B02, 177540 para FeII@B02AT, 75283 para FeIII@B02 e 142342 para FeIII@B02AT. Os TOF respetivos são 33,5, para FeII@B02, 59,2 para FeII@B02AT, 25,1 para FeIII@B02 e 47,4  $\text{s}^{-1}$  para FeIII@B02AT.

#### 4.7. Estudo da Pressão

Foram feitos 2 ensaios catalíticos nas condições habituais utilizando o FeII@B04 como catalisador, em que foi alterado o volume de solvente (acetonitrilo). Foi utilizado 57,2 mol e 76,3 mol de acetonitrilo nos respetivos ensaios (figura 47).

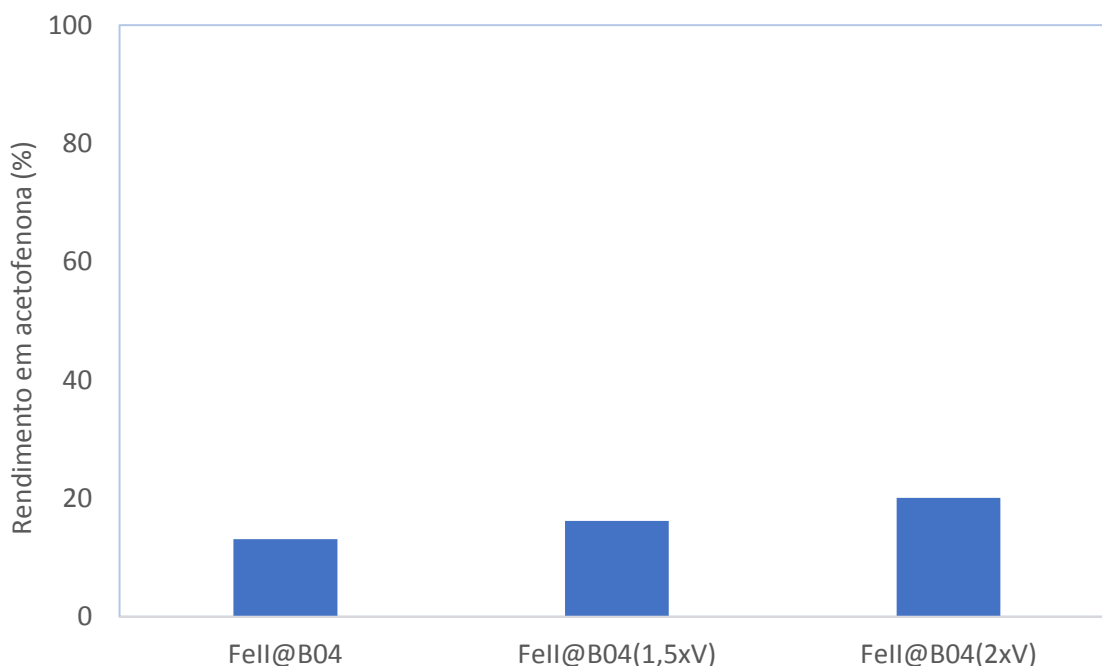


Figura 47 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais (tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm), para quantidades de solvente distintos, 38,1; 57,2 mol e 76,3 que correspondem a uma pressão média de 2,2; 3,8 e 4,1 bar.

Registou-se a media da pressão indicada no reator micro-ondas e observaram-se os seguintes resultados (tabela 7):

Tabela 7 - Amostras e a pressão correspondente.

Amostra	Pressão (bar)
FeII@B04	2,2
FeII@B04(1,5xV)	3,8
FeII@B04(2xV)	4,1

Observa-se que de facto a pressão aumenta com a quantidade de solvente.

Segundo os resultados de rendimento, conclui-se que o aumento da pressão é benigno ao valor de rendimento.

#### 4.8. Estudo da reutilização

O estudo da reciclagem do catalisador é de alta importância pois indica a sua viabilidade industrial. Neste estudo avaliou-se a capacidade de utilização dos catalisadores ao longo de vários ciclos consecutivos. O presente catalisador firmemente destacado com os melhores rendimentos, Fe<sup>2+</sup> suportado em BEA que sofreu o tratamento alcalino e ácido, com condições de imobilização de 5 min e 500 rpm, e tempo reacional de 50 min, foi sujeito a 5 reações em série. O zeólito comercial também foi estudado com o Fe imobilizado identicamente nas mesmas condições (figura 48).

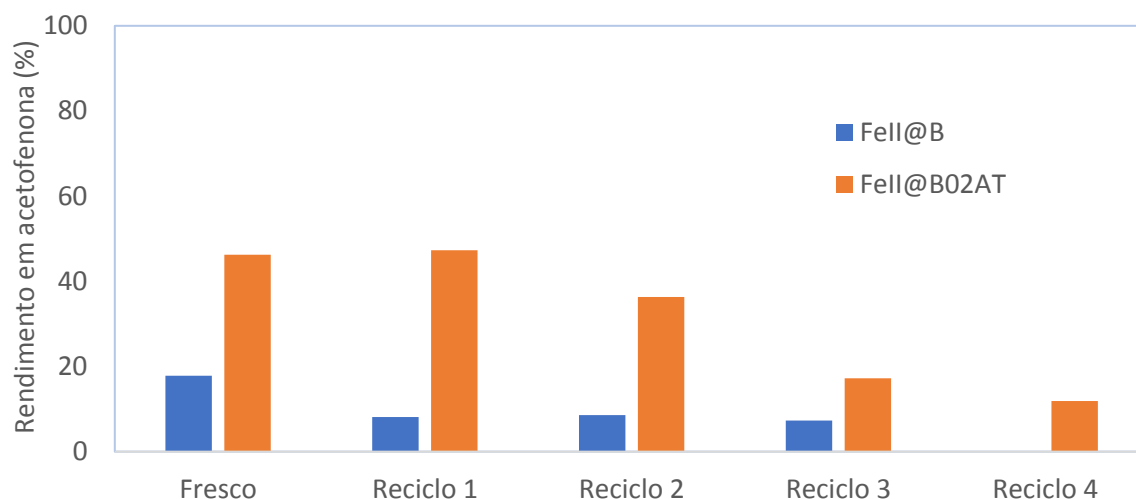


Figura 48 - Rendimentos em acetofenona do zeólito BEA com 0,2 % (m/m) ferro imobilizado com os correspondentes sais ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  imobilizado, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, tempo reacional de 50 min a 600 rpm).

O suporte zeolítico comercial tem uma queda brusca em > 50 % de rendimento após o 1º ensaio, de 18 % para 8 %, mantendo o rendimento no 3º e 4º ensaio, de 9 % e 7% respetivamente. O suporte zeolítico tratado mantém o rendimento no 2º, de 46 %, e diminui no 3º ensaio para 36 %, no 4º e 5º ensaio este perde bastante rendimento, tendo 17 % e 12 % respetivamente.

Os resultados anteriores podem estar relacionados com vários fatores, lixiviação do catalisador, envenenamento dos centros ativos, bloqueio dos canais, entre outros.

A tabela 8 indica os valores de TON e TOF tendo em conta os resultados do método ICP.

Tabela 8 - TON e TOF calculado a partir das mols da espécie de Fe presente na amostra, determinadas pelo método ICP.

Amostra	TON	TOF( $\text{s}^{-1}$ )
FeII@B	40333	13,4
FeIII@B	45626	15,2
FeII@B02AT	65756	21,9
FeII@B02AT (4º Reciclo)	101473	33,8
FeII@M	44477	14,8
FeII@M08AT	41637	13,9

#### 4.9. Resultados catalíticos de diferentes estudos relativamente à oxidação de 1-feniletanol a acetofenona

Seguidamente serão discutidos os resultados catalíticos de estudos com o objetivo idêntico ao presente trabalho.

O complexo de Fe  $\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$ ,  $[\text{Tpm} = \kappa^3 - \text{HC}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$  demonstra rendimentos de 97 % quando o complexo é suportado em NDoxNa (nanodiamante oxidadas), possibilitando uma catalise heterogénea eficiente retendo 90 % da sua atividade inicial após o seu sexto ciclo, com seletividades

em acetofenona elevadas. O TOF determinado pelo autor tem valor de  $970 \text{ h}^{-1}$ , sem serem detetados subprodutos pela análise de GC-MS. O aquecimento é realizado por irradiação MW (25 W) durante 1 h, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . [58]

A preparação da solução consistiu em 10 mmol de TBHP (70 % sol. aq.), 5 mmol de 1-feniletanol e 0,5 mmol do complexo de ferro  $\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$  suportado em  $\text{NDoxNa}$ . [58]

O complexo de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $[\text{Fe}(\kappa\text{N}^3\text{-HL}^2)_2]$ , conseguiu catalisar a oxidação de 1-feniletanol a acetofenona em fase homogênea e obteve rendimentos de entre os 70 e 80 % e seletividades  $> 99 \%$ , determinadas por análise de GC. O aquecimento foi por irradiação MW (20 W) durante 1,5 h, a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . [59]

A preparação da solução teve como quantidades, 2,5 mmol de 1-feniletanol, 5  $\mu\text{mol}$  do catalisador, 5 mmol de  $\text{Bu}^t\text{OOH}$  (70 % sol. aq.). [59]

O complexo tris(pirazol-1-il)metano de  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $[\text{FeCl}_2\{\eta^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]^5$ , suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas consegue oxidar o 1-feniletanol a acetofenona, com rendimentos de 70 %, sem aditivos, e com seletividade elevada, por análise de GC-MS. O aquecimento é realizado por irradiação MW durante 1 h, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . [60]

A preparação da solução teve como razão 0,1 % molar de catalisador/substrato, utilizando  $\text{Bu}^t\text{OOH}$  (70 % sol. aq.) como oxidante. [60]

Embora todas as soluções mencionadas utilizem TBHP, este é um oxidante orgânico considerado como pouco perigoso para o meio ambiente. [60]

#### 4.9.1. Comparação da performance dos diferentes sistemas

A oxidação do 1-feniletanol foi abordada perante diversos sistemas catalíticos, sendo que iremos comparar alguns resultados dos catalisadores dentro das suas melhores condições encontradas. Nas figuras 49 e 50 são demonstrados os rendimentos de diversos catalisadores heterogêneos e homogêneos, respetivamente.

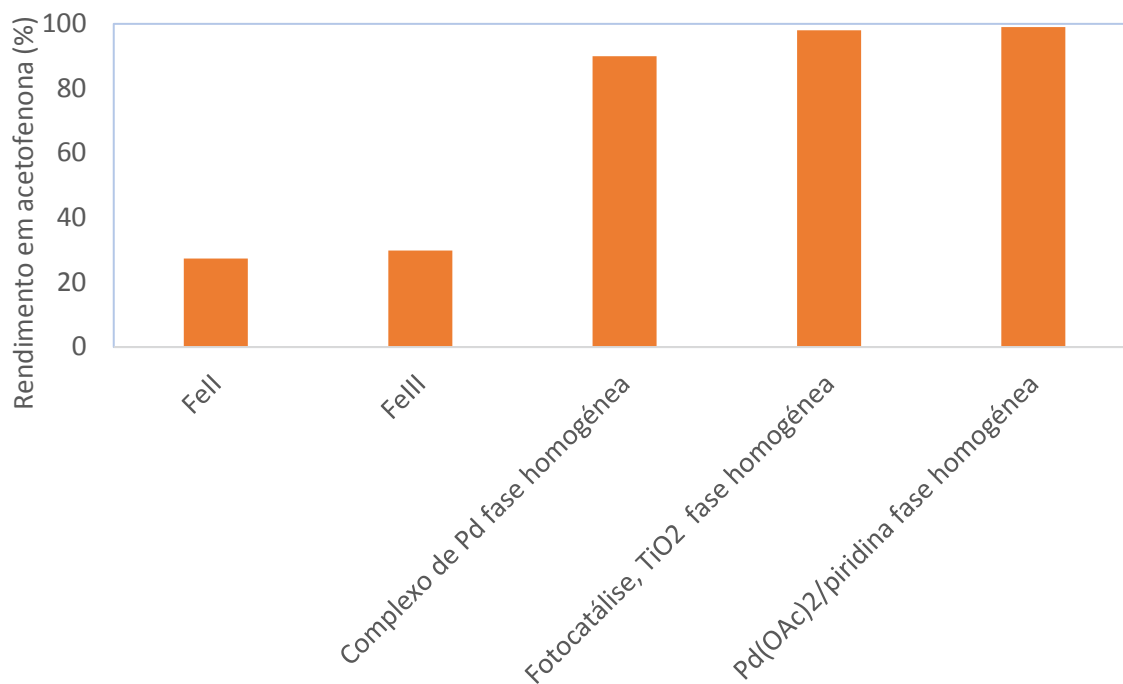


Figura 49 - Rendimentos em acetofenona para sistemas catalíticos homogéneos.

Na figura 49 podemos observar os sistemas homogéneos como complexo de Pd com rendimento de 90 % e seletividade de 100 %, as condições foram de 10 mmol de substrato, 0,05 mmol do complexo de Pd, 50 mg de água, 1 mmol de NaOAc, pH de 11,5, 100 °C e 30 bar [6], a desidrogenação oxidativa do 1-feniletanol dissolvido em tolueno, catalisada por 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>/ 4 mol% piridina, a 100 °C, com a presença de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, com caudal de alimentação de 7,2 mmol min<sup>-1</sup> de substrato e 7,9 mmol min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, com tempo reacional de 4,5 h no reator teve rendimentos de 99,5 % [5], fotocatalise com o catalisador de TiO<sub>2</sub> em CH<sub>3</sub>CN a 1 atm com radiação no intervalo do espectro visível, teve rendimentos de 98 % [5].

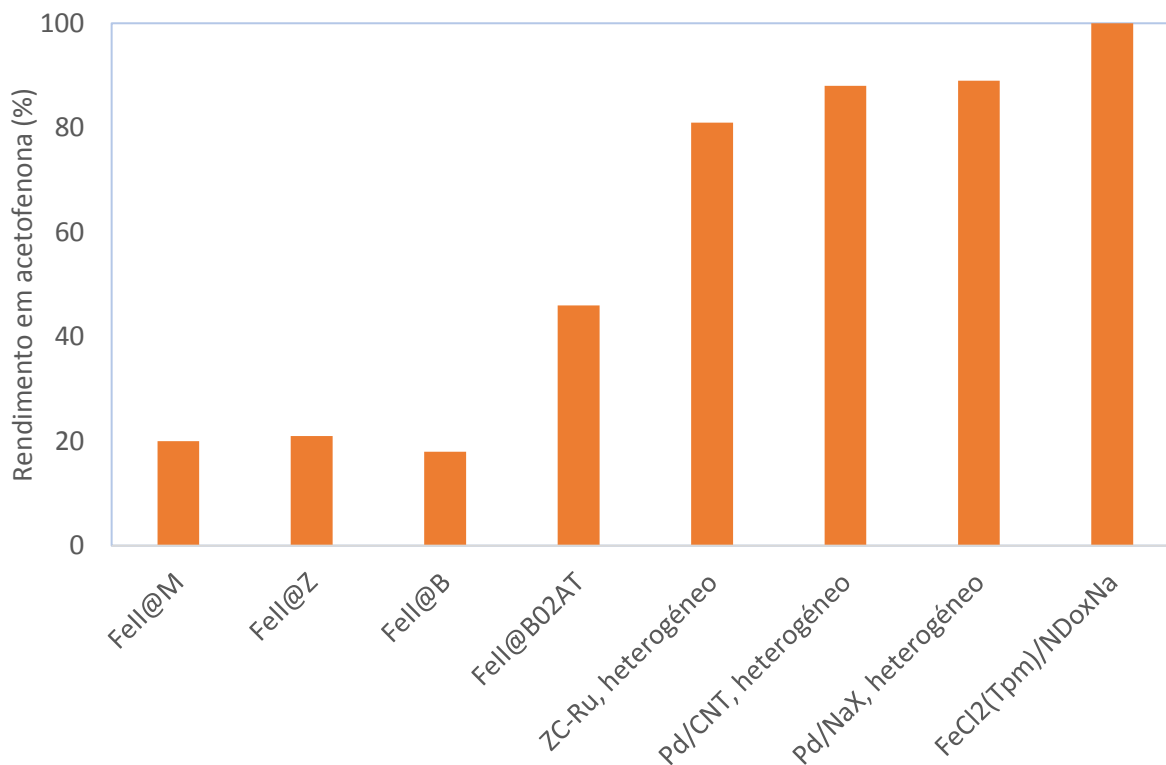


Figura 50 - Rendimentos em acetofenona para sistemas catalíticos heterogéneos.

Na figura 50 podemos observar os sistemas heterogéneos como o complexo suportado FeCl<sub>2</sub>(Tpm)/NDoxNa como visto no subcapítulo 4.9 com rendimentos de 100 % [58], o catalisador de Pd/CNT com rendimento de 88 % em que as condições experimentais foram 160 °C, 1 h, com 20 mL min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> e uma razão de 5 mmol mg<sup>-1</sup> de 1-feniletanol por catalisador [57], a oxidação aeróbica de 1-feniletanol em acetofenona com o catalisador ZC-Ru, nas condições de 160 °C, a pressão inferior a 1 atm de O<sub>2</sub> e uma razão de 2,5 mmol mg<sup>-1</sup> de 1-feniletanol por catalisador, obtendo um rendimento de 81 % [9] e a oxidação aeróbica sem solvente com o catalisador Pd/NaX, 1,35 % (m/m) de Pd imobilizado, em condições de 150 °C, tempo de reação de 4 h, 50 mmol de substrato e um caudal de 3 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, teve rendimento de 89 % e seletividade de 91 % [61]. Todos estes sistemas apresentam rendimentos superiores aos catalisadores do presente trabalho em que o Fell@B02AT apresenta um rendimento de 46 %.

O Pd é um catalisador bastante utilizado nesta reação que embora tenha rendimentos superiores é mais exigente economicamente que o Fe.

Os sistemas homogéneos mostram ser bastante competitivos em termos de rendimento, contudo é necessário considerar que estes sistemas apresentam algumas dificuldades e fatores menos favoráveis em relação aos sistemas heterogéneos, onde ocorreu um grande investimento nos últimos anos de modo a obter um sistema heterogéneo mais eficaz, económico e ecológico.

Em termos de seletividade todos os sistemas homogéneos e heterogéneos apresentam seletividades superiores a 80 %. Em vários dos sistemas homogéneos, o substrato pode oxidar no respetivo ácido carboxílico, ácido benzoico, o que justifica as seletividades de valores inferiores a 80 %. Consequência do facto do oxidante, na presença do catalisador, conseguir oxidar a acetofenona em ácido benzoico.

#### 4.9.2. Comparação da reciclabilidade

O catalisador de ZC-Ru, em sistema heterogéneo possui atividade catalítica desejável até 8 ciclos da reação [9], de acordo com Mallat *et al.*, [7] alguns catalisadores com Ru apresentam elevados níveis de reciclabilidade. Os sistemas heterogéneos com Pd apresentam altas seletividades e rendimentos positivos até 5 ciclos, o que se deve à perda de massa do catalisador entre ciclos. [57]

No presente trabalho a o FeII@B02AT possui elevado rendimento e seletividade (figura 53 do anexo) até 3 ciclos, sendo que após o 3º ciclo o rendimento decresce para 17 % e 12%, 4º e 5º ciclos respetivamente. Os resultados podem ser devidos à perda de massa do catalisador entre ciclos, na separação do sólido da solução reacional, contudo os valores de ICP demonstram que existiu um efeito de lixiviação após 5 ciclos. Este evolui de 0,54 % de Fe (m/m) para 0,09 %.

Os resultados da reciclabilidade são de elevado interesse e estão diretamente relacionados com a viabilidade industrial e económica do catalisador heterogéneo.

### Capítulo 5 – Conclusões e perspetivas de trabalho futuro

A dissertação teve como objetivo a otimização das condições experimentais na preparação de catalisadores heterogéneos para suportar espécies de Fe imobilizados pelo moinho de bolas, de modo a oxidar 1-feniletanol a acetofenona.

Iniciou-se o trabalho por aplicar o tratamento alcalino aos zeólitos modernite, beta e MFI, foram utilizadas diferentes concentrações de NaOH, neste passo criou-se mesoporosidade, de modo a tornar os zeólitos hierárquicos, de seguida permutou-se os zeólitos tratados que são a posteriori calcinados, este passo garante que todos os cátions de compensação são H<sup>+</sup>, que o zeólito esteja na forma protónica. Por final, os zeólitos são sujeitos a um tratamento ácido para finalizar – cria tridimensionalidade.

O tratamento anterior influenciou a catalise, pois, a melhor amostra encontrada trata-se do BEA hierárquico com tridimensionalidade, com o sal FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O imobilizado. De acordo com a caracterização estrutural, o DRX aponta para uma cristalinidade de 48 %. As restantes amostras apresentam cristalinidades entre 40 e 90 %.

A isotérmica da amostra do zeólito comercial é do tipo I; as amostras dos zeólitos que sofreram tratamento alcalino são do tipo I + IV. Conclui-se que existe mudança de uma estrutura estritamente microporosa para uma estrutura com mesoporosidade, sem perda significativa de microporosidade, ao seja, um material hierárquico. O  $V_{\text{micro}}$  diminui no caso do B02, comparativamente ao material comercial, contudo o seu  $V_{\text{meso}}$  aumenta bastante, no caso do B02AT ambos o  $V_{\text{micro}}$  e  $V_{\text{meso}}$  aumentam em relação ao B02 (clara criação de mesoporos sem perda de microporos), o  $V_{\text{micro}}$  é igual ao do material comercial, o que indica que após tratamento ácido a microporosidade é idêntica ou quase idêntica à do material comercial, enquanto que a mesoporosidade viu benefícios com a etapa do tratamento ácido, logo, o tratamento ácido é altamente benéfico. Estas ocorrências podem ser explicadas pelo facto que a dessilicação cria detritos de Al após criar os mesoporos, estes detritos podem alojar-se no interior dos poros, o tratamento ácido elimina tais detritos e cria tridimensionalidade no interior do material.

A caracterização morfológica verificou que o tratamento alcalino corroeu a amostra, tal é principalmente visível no MOR que possui grãos cristalinos de maior dimensão, este passa de uma aparência baça para uma aparência perfurada.

Os rendimentos superiores pelo BEA (46 %) em comparação com MFI (21 %) e MOR (21 %), podem ser explicados ao facto de a estrutura zeolítica do beta ser mais frágil e permitir a sua deformação com menos esforço, além que o beta já possui uma porosidade intrínseca mais elevada. Como tal o BEA tem um  $V_{\text{meso}}$ , e  $V_{\text{total}}$  muito mais elevado que o MFI ou MOR, o que confere ao 1-feniletanol maior acesso aos centros catalíticos. Por consequência não só os rendimentos são mais elevados, mas, também possui maior resistência ao bloqueamento dos poros, e formação de “coque”, além de que caso os centros superficiais sejam envenenados este permite um acesso mais facilitado aos centros no interior das câmaras tridimensionais que no caso MOR ou MFI.

O  $\text{Fe}^{2+}$  foi o catalisador de excelência no trabalho caso este não seja calcinado após a sua imobilização, apesar dos diversos receios de lixiviação, os testes não acusam. O  $\text{Fe}^{3+}$  não foi afetado pela etapa de calcinação pós imobilização, sendo que teve resultados superiores ao  $\text{Fe}^{2+}$  que foi calcinado.

Como demonstrado pelo ensaio branco, o 1-feniletanol oxida sem catalisador nas condições reacionais descritas no reator micro-ondas. Este teve rendimentos de 9 % o que indica que existe uma pequena cinética a favor da reação sem necessidade de catalisador. Quando se adicionou o zeólito sem metal imobilizado a oxidação chegou a resultados de rendimentos de 28 % para o BEA comercial no estado protónico. O que indica que o suporte zeolítico possui propriedades catalíticas intrínsecas. De facto, o zeólito BEA sem imobilização de metal, mostrou maiores rendimentos que os zeólitos MFI e MOR com Fe imobilizado, o que indica que os centros ácidos do zeólito BEA têm um papel importante na reação.

#### **Perspetivas futuras:**

Ainda existe possibilidade de estudar parâmetros adicionais assim como otimizar alguns do parâmetros já estudados no presente trabalho:

- Estudo da temperatura;
- Outros métodos de imobilização do metal;
- Outra espécie atómica de metal;
- Outra estrutura zeolítica;
- Quantidade de catalisador.

## Bibliografia

- [1] R. A. Sheldon; I. W. C. E Arends; U. Hanefeld; *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007;
- [2] P. Anastas, *Catalysis as a foundational pillar of green chemistry*, Applied Catalysis A: General Vol. 221 (1–2), 2001, 3-13;
- [3] A.P. Carvalho; N. Nunes; A. Martins; *Chapter 7 –Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications in Comprehensive Guide for Mesoporous Materials*. Vol.3: Properties and Development, edited by M. Aliofkhazraei, Nova Science Publishers, 2015;
- [4] NIIR Board of Consultants & Engineers, *Handbook on Manufacture of Acetophenone, Alcohols, Allethrin, Anthracene, Barium Potassium Chromate Pigment, Calcium Cyanamide, Carboxymethylcellulose, Carotene, Chlorophyll, Chemicals from Acetaldehyde, Fats, Milk, Oranges, Wood, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes, Fine Chemicals, Formaldehyde, Granulated Fertilizers, Granulated Triple Superphosphate and Hydroquinone*, ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., Shahzada Bagh, 2018;
- [5] J. Cruz; *Nanomateriais de carbono como catalisadores de processos oxidativos industrialmente sustentáveis*. Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2018;
- [6] G. Brink; I. Arends; *Green, Catalytic Oxidation of Alcohols in Water*, Science, Vol. 287 (5458), 2000, 1636-1639;
- [7] T. Mallat; A. Baiker; *Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts*. Chemical Reviews, 104 (6), 2004, 3037-3058;
- [8] R. Campos; A. A. Romero, *Hierarchical Zeolites and their Catalytic Performance in Selective Oxidative Processes*, ChemSusChem, 8, 2015, 1328-1333;
- [9] M. Zahmakıran, *Zeolite confined nanostructured dinuclear ruthenium clusters: preparation, characterization and catalytic properties in the aerobic oxidation of alcohols under mild conditions*, J. Mater. Chem. 19, 2009, 7112–7118;
- [10] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004;
- [11] <http://www.iza-online.org/>, consultado a 28 de Setembro de 2019;
- [12] A. Corma; *State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts*. J. Catal., 216 (1-2), 2003, 298-312;
- [13] P. Alaba; W. M. Daud; Chapter 4 - Synthesis of hierarchical mesoporous zeolite in Zeolites: Synthesis, Characterisation & Practice, Vol.1: Synthesis of hierarchical mesoporous zeolite, 1º Ed., Ideal International E-Publication Pvt. Ltd., 2017;
- [14] R. Campos; A. A. Romero, *Insights into the Active Species of NanoparticleFunctionalized Hierarchical Zeolites in Alkylation Reactions*, ChemCatChem, 6 (12), 2014, 3530-3539;
- [15] K. Li; J. Valla, J. Garcia-Martinez; *Corrigendum: Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking*. ChemCatChem, 6 (10), 2014, 2754-2754;

- [16] W. Khan; X. Jia; Z. Wu, Incorporating Hierarchy into Conventional Zeolites for Catalytic Biomass Conversions: A Review, *Catalysts* 9(2), 2019, 127;
- [17] K. Zhang; M.L. Ostraat; *Innovations in hierarchical zeolite synthesis*. Catal. Today, 264, 2016, 3-15;
- [18] R.M. Mihályi; M. Kollár; P. Király; Z. Karoly; V. Mavrodinova; *Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance*. Appl. Catal. A: Gen. 417, 2012, 76–86;
- [19] Dessau; R.M.; Valyocsik, E.W.; Goeke, N.H., *Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal*. Zeolites, 12 (7), 1992, 776-779;
- [20] Lietz, G.; Schnabel, K.H.; Peuker, C.; Gross, T.; Storek, W.; Volter, J., *Modifications of H-ZSM-5 catalysts by NaOH treatment*. Journal of Catalysis, 148 (2), 1994, 562-568;
- [21] Ogura, M.; Shinomiya, S.Y.; Tateno, J.; Nara, Y.; Kikuchi, E.; Matsukata, H., *Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution*. Chemistry Letters, (8), 2000, 882-883;
- [22] D. Verboekend; S. Mitchell; M. Milina; J. C. Groen; *Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication*. J. Phys. Chem. C, 115 (29), 2011, 14193 – 14203;
- [23] Groen, J.C.; Jansen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J., *Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication*. Journal of Physical Chemistry B, 108 (35), 2004, 13062-13065;
- [24] Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J., *Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 241 (1-3), 2004, 53-58;
- [25] Groen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J., *Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites*. Journal of Materials Chemistry, 16 (22), 2006, 2121- 2131;
- [26] Groen, J.C.; Hamminga, G.M.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J., *In situ monitoring of desilication of MFI-type zeolites in alkaline medium*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (34), 2007, 4822-4830;
- [27] Groen, J.C.; Abelló, S.; Villaescusa, L.A.; Pérez-Ramírez, J., *Mesoporous Beta zeolite obtained by desilication*. Microporous and Mesoporous Materials, 114 (1-3), 2008, 93- 102;
- [28] Verboekend, D.; Vile, G.; Pérez-Ramírez, J., *Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies*. Advanced Functional Materials, 22 (5), 2012, 916-928;
- [29] Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J., *Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis*. Journal of Catalysis, 265 (2), 2009, 170-180;
- [30] Paixão, V.; Carvalho, A.P.; Rocha, J.; Fernandes, A.; Martins, A., *Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 131 (1-3), 2010, 350-357;
- [31] Paixão, V.; Monteiro, R.; Andrade, M.; Fernandes, A.; Rocha, J.; Carvalho, A.P.; Martins, A., *Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating*. Applied Catalysis A: General, 402 (1-2), 2011, 59-68;
- [32] Groen, J.C.; Sano, T.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramírez, J., *Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions*. Journal of Catalysis, 251 (1), 2007, 21-27;

- [33] Matias, P.; Couto, C.S.; Graca, I.; Lopes, J.M.; Carvalho, A.P.; Ribeiro, F.R.; Guisnet, M., Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, 399 (1-2), 2011, 100-109;
- [34] D. Verboekend; Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. *Crystengcomm*, 13 (10), 2011, 3408- 3416;
- [35] V. Machado; Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour. *Applied Catalysis A: General*, 445, 2012, 329-338;
- [36] J. Pawlesa; *Alkaline modification of MCM-22 to a 3D interconnected pore system and its application in toluene disproportionation and alkylation*. *Topics in Catalysis*, 52 (9), 2009, 1190-1202;
- [37] J. Groen; *Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87 (2), 2005, 153-161;
- [38] Paixão Carvalho, V., *Modificação de estruturas zeolíticas por desilicação*, Master, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Lisboa, 2008;
- [39] A. Cizmek; *Dissolution of highsilica zeolites in alkaline-solutions*. 1. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content. *Microporous Materials*, 4 (2-3), 1995, 159-168;
- [40] D. Verboekend D; *Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication*. *J. Phys. Chem. C*, 115 (29), 2011, 14193–14203;
- [41] P. Matias; J.M. Lopes; P. Ayrault; S. Laforge; P. Magnoux; M. Guisnet; F. Ramôa Ribeiro; *Effect of dealumination by acid treatment of a HMCM-22 zeolite on the acidity and activity of the pore systems*. *Appl. Catal. A: Gen.* 365, 2009, 207–213;
- [42] V.A. Tuan, V.T. Nghiem, F. Lefevbre, V.T. Há; *Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22*. *J. Catal.* 185 (2), 1999, 378–385;
- [43] C. N. Satterfield; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2<sup>a</sup> Ed., Mc-Graw- Hill, Inc., EUA, 1991;
- [44] J. L. Figueiredo; F. Ramôa Ribeiro; *Catálise Heterogénea*, 2<sup>a</sup> Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007;
- [45] R. Nascimento; F. W. Sousa; V. O. S. Neto, P. B. A. Fchine, R.N.P.T., P.T.C.Freire, M.A.Silva, *Chapter 5- Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions from Electroplating Industry Wastewater*, in *Electroplating*, edited by D.S.S.B.H.Hasan, In Tech, 2012;
- [46] Y. Waseda; E. Matsubara; *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2011;
- [47] V. Van-Dúnem, *Novos Catalisadores Heterogéneos para Reações Orgânicas Industriais Sustentáveis*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2016;
- [48] A. Martins; N. Nunes; A. P. Carvalho; *Zeólitos Hierárquicos: De curiosidade laboratorial à próxima geração de catalisadores industriais*. *Revista Ingenium* 147, 2015, 90-93;
- [49] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Roquerol, K. S.W. Sing; *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.*, 87, 2015, 1051-1069;

- [50] F. Rouquerol; J. Rouquerol, K.S.W.Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, 2<sup>a</sup> Ed., Academic Press, Londres, 1999;
- [51] D. Ottaviani, *New environmentally sustainable catalytic processes. Immobilization of catalysts in efficient zeolitic supports for alkane oxidation reaction*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2016;
- [52] A. Monteiro, *Aplicação de zeólitos modificados por dessilicação à catálise bifuncional*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2010;
- [53] S. J. Gregg; K.S.W. Sing; *Adsorption, Surface Area and porosity*. 2<sup>a</sup> Ed., Academic Press, Londres, 1982;
- [54] D. A Payne; K. S. W. Sing, D. H. Turk; *Comparison of argon and nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous hydroxylated silica*. J. Colloid and Interf. Sc. 43 (2), 1973, 287-293;
- [55] J. C. Groen; J. C. Jansen; J. A. Moulijn; J. Prez-Ramrez; *Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication*. J. Phys. Chem. B 108 (35), 2004, 13062 – 13065;
- [56] M. M. J. Treacy; J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD powder Patterns for zeolites*, 4<sup>a</sup> Ed., Elsevier, Tóquio, 2001;
- [57] Y. Chen, *Palladium-catalyzed aerobic oxidation of 1-phenylethanol with an ionic liquid additive*, Chem. Commun., 47, 2011, 6452–6454;
- [58] L. Martins; *Heterogenized C-Scorpionate Iron(II) Complex on Nanostructured Carbon Materials as Recyclable Catalysts for Microwave-Assisted Oxidation Reactions*. ChemCatChem, 10, 2018, 1821-1828;
- [59] L. Martins; *Copper(II) and iron(III) complexes with arylhydrazone of ethyl 2-cyanoacetate or formazan ligands: E/Z isomerization assisted by cooperative coordination and ionic interaction, catalysts for oxidation of alcohols*. New Journal of Chemistry, 40, 2016, 10071-10083;
- [60] L. Martins; *Highly efficient and reusable CNT supported iron(II) catalyst for microwave assisted alcohol oxidation*. Dalton Transactions, (16), 2016;
- [61] F. Li, *Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-supported palladium nanoparticles*, Applied Catalysis A: General, 334, 2008, 217–226.

## Anexos

### Anexo I – Escolha dos picos característicos

Os picos característicos de acordo com a referência de literatura são no caso do BEA entre a gama de 15 e 30  $2\theta$  ( $^\circ$ ), são: 21.53, 22.51, 27.16, 28.89 e 29.76 que correspondem respetivamente aos picos a 21.92, 22.11, 27.01, 28.40 e 29.32 da literatura. No zeólito HMOR entre a gama de 15 e 30  $2\theta$  ( $^\circ$ ), são: 15.34, 17.57, 19.41, 19.76, 22.54, 23.44, 23.83, 25.43, 25.82, 26.52, 27.31, 27.74, 27.96, 28.52 e 29.09 que correspondem respetivamente aos picos a 15.30, 18.19, 19.34, 19.61, 22.20, 23.16, 23.64, 25.20, 25.63, 26.25, 27.49, 27.67, 27.87, 28.28 e 28.85 da literatura. No zeólito HZSM-5 entre a gama de 15 e 30  $2\theta$  ( $^\circ$ ), são a 15.57, 15.92, 16.01, 17.88, 19.32, 20.38, 20.92, 22.22, 23.14, 23.37, 23.74, 23.97, 24.43, 25.60, 25.90, 26.66, 26.99, 29.35 e 29.91 que correspondem respetivamente aos picos a 15.50, 15.63, 15.92, 17.85, 19.24, 20.37, 20.92, 22.20, 23.10, 23.42, 23.84, 23.98, 24.61, 25.54, 26.02, 26.60, 27.05, 29.46 e 29.93 da literatura.

### Anexo II – Massas de zeólito utilizadas nos ensaios catalíticos

Foram adicionadas quantidades de zeólitos nas quantidades apresentadas na tabela 7:

*Tabela 9 - Massa de zeólito adicionado à reação.*

<b>Designação do Zeólito</b>	<b>Massa (g)</b>
ZSM-5 (5 min)	0,0508
MOR (5 min)	0,0501
BEA (5 min)	0,0501
ZSM-5 (30 min)	0,0502
MOR (30 min)	0,0501
BEA (30 min)	0,0502
Z08	0,0500
Z08AT	0,0507
B02	0,0505
B02AT	0,0500
M08	0,0507
M08AT	0,0500
Z04AT	0,0500
M04	0,0500
M04AT	0,0500

### Anexo III – Seletividades em acetofenona

Nas figuras 51-53 são apresentados os resultados das seletividades, sendo que o produto desejado é considerado a acetofenona. A análise do GS-MS detetou como subprodutos o ácido benzoico, 1-(1-fenil-etoxi)-etilbenzeno e formato de 1-feniletíl.

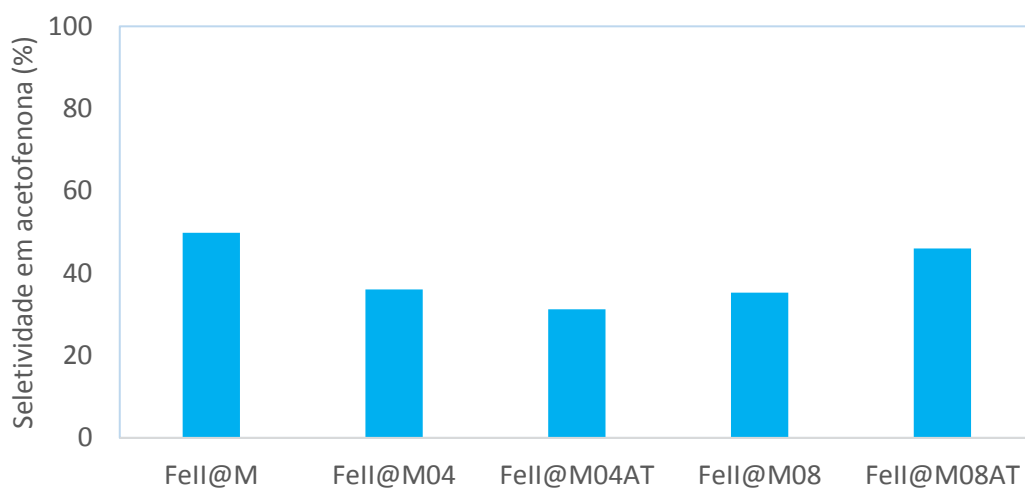


Figura 51 - Seletividade da acetofenona do zeólito MOR com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

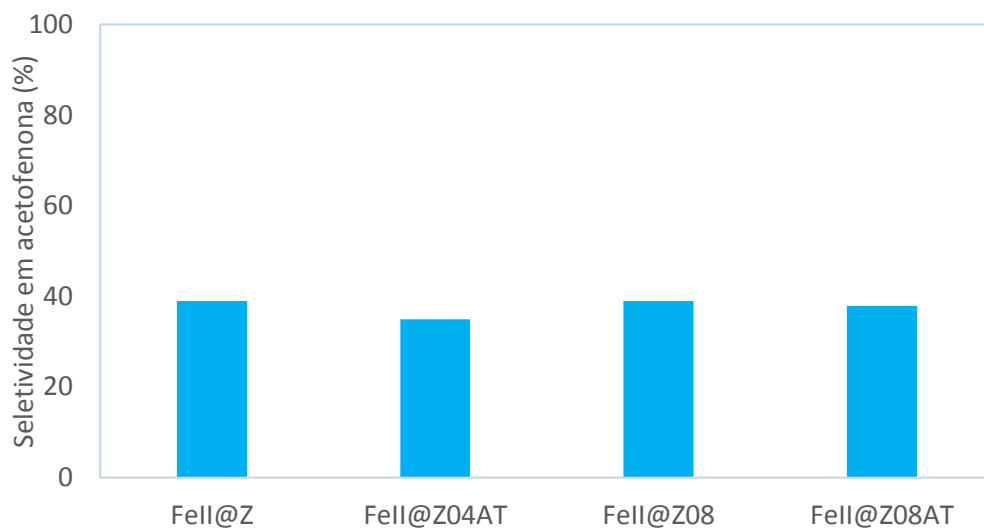


Figura 52 - Seletividade da acetofenona do zeólito ZSM-5 com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

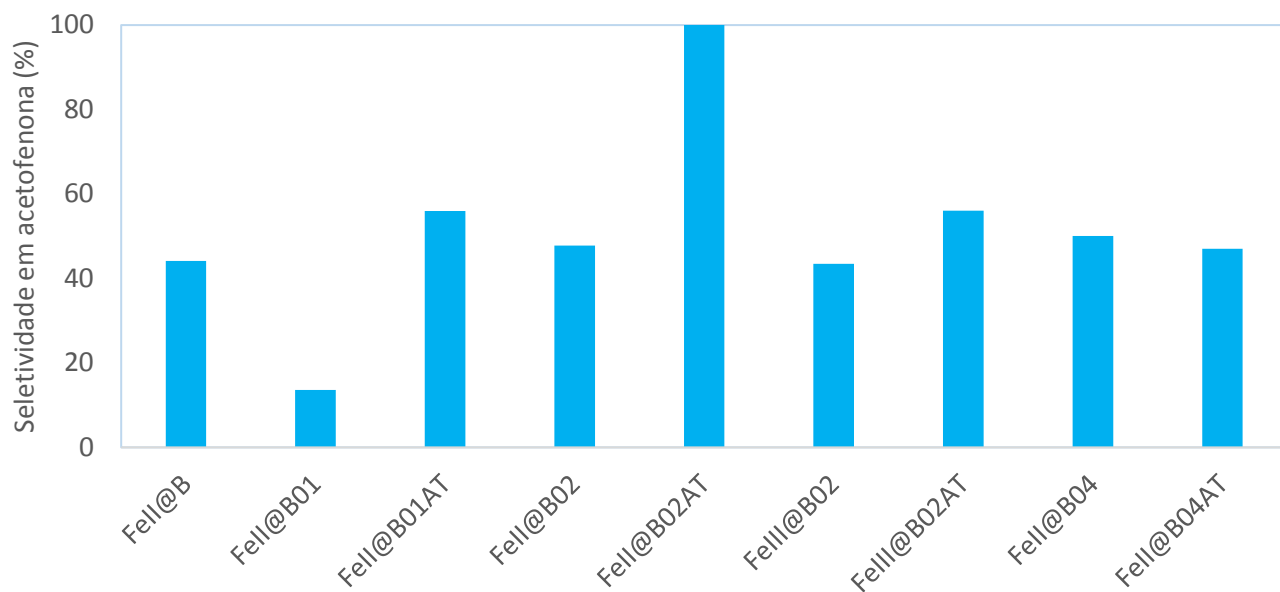


Figura 53 – Seletividade da acetofenona do zeólito BEA com imobilização (imobilização do sal  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,2 % (m/m) de ferro e influência dos tratamentos (tempo de reação de 50 min a 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm).

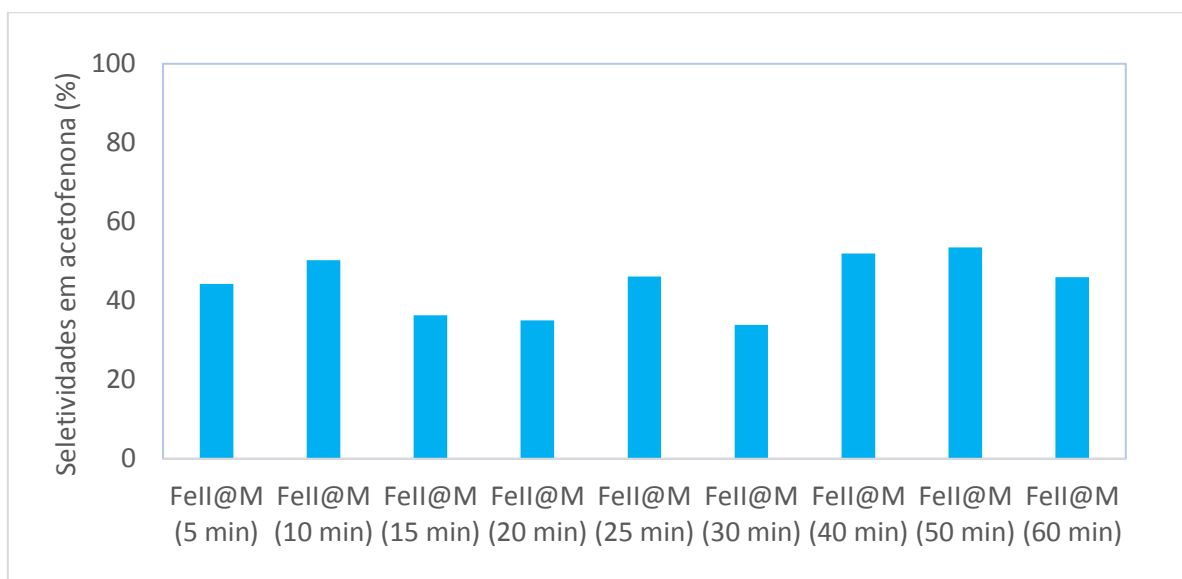


Figura 54 – Seletividade da acetofenona do zeólito MOR com 0,2 % (m/m) de ferro imobilizado (imobilização do sal correspondente) a diversos tempos de reação (agitação reacional de 600 rpm, tempo de moagem de 5 min a 500 rpm, amostras calcinadas após imobilização).

## Anexo IV – Comunicações

O seguinte poster foi apresentado no encontro da 4ECQUL, em Lisboa decorrido de 16-18 de julho de 2019.

## Introduction

In this work hierarchical MOR zeolite structures (Figure 1) were prepared by desilication, followed by acid treatment. The catalytic behavior of Fe(II) metal loaded at hierarchical zeolites structures were explored in the oxidation of 1-phenylethanol into acetophenone (Figure 2). The metal was introduced by mechanochemical grinding using a ball mill and the catalytic reaction was performed using microwave radiation as a heating source.

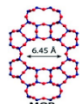


Figure 1. Zeolite structure studied.

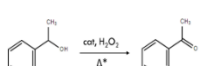
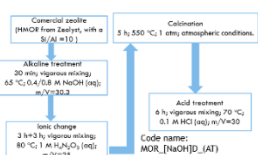


Figure 2. Oxidation of 1-phenylethanol into acetophenone.

## Experimental Procedure

### Preparation of the hierarchical MOR structures:



### Immobilization of Fe(II) in the supports:

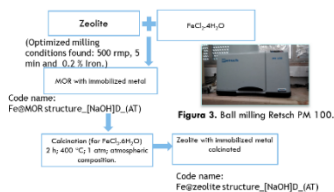


Figure 3. Ball milling Retsch PM 100.

### Characterization methods:

X-Ray Diffraction - Analytical X'Pert PRO with X'Celerator detector with an angular scan ( $2\theta$ ) ranging between 5 and 40, with a step of  $0.017^\circ$  and a time/step of 20 s.

Adsorption of  $N_2$  at  $-196^\circ\text{C}$  - Micromeritics ASAP 2010;  $m_{\text{sample}} = 50\text{ mg}$ ; degasification at  $T = 150^\circ\text{C}$ , for 2 h under vacuum better than  $10^{-2}$  Pa.

## References

[1] Grau-Atienza A., Campos R., Serrano E., Ojeda M., Romero A., García-Martínez, J., Luque R. ChemCatChem 6 (2014) 3530-3539.



## Acknowledgements:

Authors thank by Fundação para a Ciência e Tecnologia for financial support through projects UID/QUI/00100/2019, UID/MULTI/00612/2019 and PTDC/QUE/ERQ/1648/2019



## Results

### Characterization:

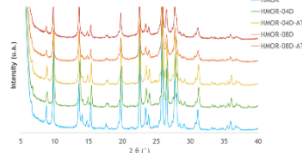


Figure 4. Diffraction patterns of parent and modified MOR.

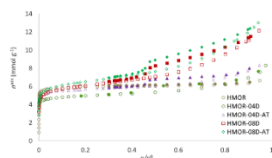


Figure 5.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms at  $-196^\circ\text{C}$  for parent and modified MOR.

Table 1. Crystallinity ( $C_{\text{MOR}}$ ) from X-ray patterns and textural parameters calculated from  $N_2$  adsorption isotherms: micropore ( $V_{\text{microp}}$ ), mesopore ( $V_{\text{mesop}}$ ) and total pore ( $V_{\text{total}}$ ) volumes and external surface area ( $A_{\text{ext}}$ ).

Sample	$C_{\text{MOR}}$ (%)	$V_{\text{microp}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mesop}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
MOR	100	0.20	0.03	0.23	18
MOR_0.4D	81	0.13	0.35	0.29	102
MOR_0.4D_AT	85	0.15	0.14	0.29	106
MOR_0.8D	44	0.11	0.31	0.42	228
MOR_0.8D_AT	49	0.12	0.34	0.46	245

### Catalytic tests:

The catalytic tests were performed in a microwave reactor under previously optimized conditions:  $100^\circ\text{C}$ , 600 rpm and 50 min.



Figure 6. Microwave reactor, Anton Paar.

Product analysis - Gas Chromatograph FISON5 Instruments. Nitromethane was used as internal standard.

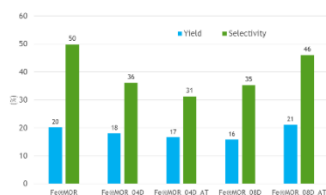


Figure 7. Product yield and selectivity.

As a consequence of the zeolite modifications distinct behaviour are observed depending on the NaOH concentration (Figure 7):

- For 0.4 NaOH there is an accentuated decrease in product selectivity for both Fe@MOR\_0.4D and Fe@MOR\_0.4D\_AT.
- For 0.8 M, upon acid treatment Fe@MOR\_0.8D\_AT shows an important selectivity recover

## Conclusions

- Hierarchical zeolite supports were successfully prepared exhibiting micro + mesoporosity, especially when high NaOH concentration were used, besides an important crystallinity loss is also detected.
- The treatments affected the catalytic behaviour distinctively, depending on the NaOH concentration.
- Besides lower selectivities were obtained for modified supports an important recover was observed for Fe@MOR\_0.8D\_AT, evidencing the importance of the textural properties of the support.

# Hierarchical Fe(II)@HMOR zeolite for catalytic oxidation under microwave radiation

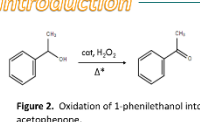
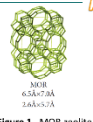
Leonardo Ansari<sup>a,b</sup>, Ana P. Carvalho<sup>c</sup>, Angela Martins<sup>a,c</sup>, Luísa M.D.R.S Martins<sup>b</sup>

a) ADEQ, ISEL, IPL, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal b) CQE, Complexo I, IST, UTL Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal c) CQB and CQE, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

Email: luisamargaridamartins@tecnico.ulisboa.pt

## Introduction

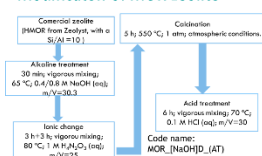
The aim of this work is to optimize the experimental conditions to prepare heterogeneous catalysts based on supported iron species that were incorporated into hierarchical MOR (Figure 1) zeolite by mechanochemical grinding. The catalytic behavior of the prepared catalysts was studied in 1-phenylethanol oxidation into acetophenone (Figure 2).



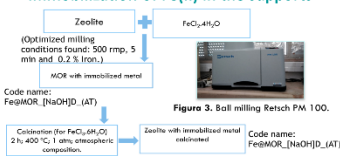
The MOR zeolite was modified through alkaline treatments [NaOH] = 0.4 or 0.8 M followed by acid leaching [HCl] = 0.1 M, following the procedure described in [1,2]. Parent and modified samples were characterized by powder XRD, N<sub>2</sub> adsorption isotherms and TEM. The Optimization procedure for the incorporation of Fe species was carried out in a ball mill (Figure 3) and the catalytic behavior was investigated using microwave radiation as a heating source (Figure 7).

## Experimental

### - Modification of MOR zeolite



### - Immobilization of Fe(II) in the supports



### - Characterization methods

X-Ray Diffraction – Analytical X'Pert PRO with X'Celerator detector with an angular scan (2θ) ranging between 5 and 40, with a step of 0.017° and a time/step of 20 s.  
Adsorption of N<sub>2</sub> at -196 °C – Micromeritics ASAP 2010; m<sub>sample</sub> = 50 mg; degasification at T=150 °C, for 2 h under vacuum better than 10<sup>-2</sup> Pa.  
Transmission Electron Microscopy (TEM) – Hitachi 8100 with ThermoNoran light elements EDS detector.

## Results

### - Powder X-ray diffraction

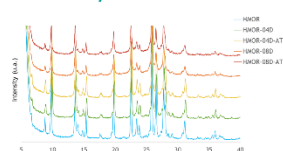


Figure 4. Diffraction patterns of parent and modified MOR.

Table 1. Crystallinity (C<sub>exp</sub>) from X-ray patterns and textural parameters calculated from N<sub>2</sub> adsorption isotherms: micropore (V<sub>m,100</sub>), mesopore (V<sub>m,400</sub>) and total pore (V<sub>m,tot</sub>) volumes and external surface area (A<sub>ext</sub>).

Sample	C <sub>exp</sub> (%)	V <sub>m,100</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>m,400</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>m,tot</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
MOR	100	0.20	0.03	0.23	18
MOR_0.4D	81	0.13	0.16	0.29	102
MOR_0.4D-AT	85	0.15	0.14	0.29	106
MOR_0.8D	41	0.11	0.31	0.42	228
MOR_0.8D-AT	49	0.12	0.34	0.46	245

### - N<sub>2</sub> adsorption isotherms



Figure 5. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C for parent and modified MOR.

### - TEM images

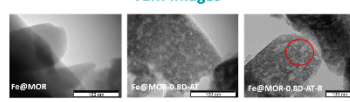


Figure 6. TEM images of Fe@MOR, Fe@MOR-0.8D-AT and after recycling Fe@MOR-0.8D-AT-R.

- Upon treatments, the MOR supports clearly show lighter zones that correspond to mesopores.
- Fe particles are rarely disclosed, except on the sample visualized after recycling (red circle).
- Desilication treatments lead to decrease of micropore volume along with the development of mesoporosity, more accentuated when NaOH, 8M was used.
- Acid treatment allowed to recover some of the microporosity loss upon base treatment. In the case of sample treated with NaOH, 8 M a further mesopore development also occurred.

### - Catalytic test

The catalytic tests were performed in a microwave reactor under previously optimized conditions: 100 °C, 600 rpm and 50 min.

Product analysis - Gas Chromatograph FISONS Instruments. Nitromethane was used as internal standard.



Figure 7. Microwave reactor, Anton Paar.



Figure 8. Product yield and selectivity.

- All modified samples present the diffraction patterns characteristic of MOR structure (Figure 4). However, crystallinity loss is detected, especially for 0.8 M NaOH concentration.
- As a consequence of the zeolite modifications distinct behaviour are observed depending on the NaOH concentration (Figure 8):
  - For 0.4 NaOH there is an accentuated decrease in product selectivity for both Fe@MOR-0.4D and Fe@MOR-0.4D-AT.
  - For 0.8 M, upon acid treatment Fe@MOR-0.8D-AT sample shows an important selectivity recover.
- Recycling tests are currently being performed.

## Conclusions

- Hierarchical zeolite supports were successfully prepared exhibiting micro + mesoporosity, besides an important crystallinity loss is also detected, especially for [NaOH]=0.8M.
- The treatments affected the catalytic behaviour distinctively, depending on the NaOH concentration. Besides lower selectivities were found for modified supports an important recover was observed for Fe@MOR-0.8D-AT, evidencing the importance of textural properties.

## References

- [1] Grau-Arenzana A., Campos R., Serrano E., Ojeda M., Romero A., Garcia-Martinez, J. Luque R. ChemCatChem 6 (2014) 3530-3539
- [2] Paixão V., Carvalho A.P., Rocha J., Fernandes A., Martins A. Microporous Mesoporous Mat., 131 (2010) 350-357



## Acknowledgments

The authors would like to thank Portuguese FCT for financial support through projects UIDB/04544/2019, UIDP/04544/2019 and PTDC/QUI/1648/2019.

# Improved catalytic behavior in microwave-assisted alcohol oxidation reaction using hierarchical Fe@BEA catalysts

Ansari, L.<sup>a,b</sup>, Carvalho, A. P.<sup>c</sup>, Martins, L.M.D.R.S.<sup>b</sup>, Martins, A.<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL, R. Cons. Emídio Navarro, 1959-007 Lisbon, Portugal  
<sup>b</sup> CQE, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal  
<sup>c</sup> CQB and CQE, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal  
 Email: amartins@deq.isel.ipl.pt

## Introduction

The demand for efficient heterogeneous catalysts for oxidation reactions under sustainable conditions remains challenging. In this work the potentialities of Fe(II) loaded on hierarchical BEA zeolite were studied in the catalytic oxidation of 1-phenylethanol into acetophenone (Figure 1). Commercial BEA zeolite (Si/Al=12.5) was modified by alkaline treatment using NaOH solutions and further submitted to an acid treatment (AT) with HCl in order to unblock porosity<sup>1,2</sup> (Figure 2) The samples were characterized by X-ray powder diffraction, N<sub>2</sub> adsorption at -196 °C, and TEM. The zeolite samples were loaded with Fe from FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O using a ball mill. The catalytic reaction was performed in a microwave reactor using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant agent.

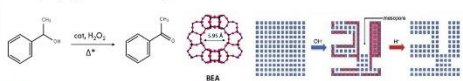


Fig. 1 Oxidation of 1-phenylethanol into acetophenone using microwave heating

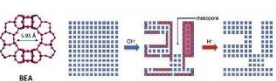
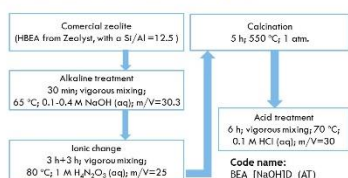


Fig. 2 BEA zeolite structure (left). The role of desilication in the formation of mesopores and the importance of acid treatment in unblocking tridimensional BEA zeolite (right)<sup>2</sup>

## Experimental Procedure

### Preparation of hierarchical BEA samples



### Immobilization of Fe(II) at BEA supports

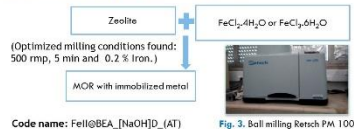


Fig. 3. Ball milling Retsch PM 100.

### Re-use essays:



\*The process repeats until there is not enough zeolite or the yield is far below initial values.

### Characterization:

- X-Ray Diffraction** – Analytical X'Pert PRO with X'Celerator detector, scan from 5 to 40 (°2θ), step of 0,017° and time/step of 20s.
- Adsorption of N<sub>2</sub> at -196 °C** – Micromeritics ASAP 2010; m<sub>sample</sub> = 50 mg ; degasification at T=150 °C, 2 h, vacuum better than 10<sup>-2</sup> Pa.
- TEM** - Hitachi 8100 with ThermoNoran light elements EDS detector.

### Catalytic Tests:

- The catalytic tests were performed in a microwave reactor under previously optimized conditions: 100°C, 600 rpm and 50 min
- Product analysis - Gas Chromatograph FISONs Instruments. Nitromethane was used as internal standard.



Fig. 4. Microwave reactor; Anton Paar.

## Results

### Characterization

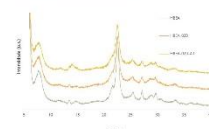


Fig.5 X-ray diffraction patterns for parent and modified BEA samples

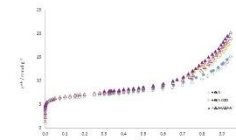


Fig.6 N<sub>2</sub> adsorption isotherms for parent and modified BEA samples

Table 1. Crystallinity (C<sub>XRD</sub>) from X-ray patterns and textural parameters calculated from N<sub>2</sub> adsorption isotherms: micropore (V<sub>micro</sub>), mesopore (V<sub>meso</sub>) and total pore (V<sub>total</sub>) volumes and external surface area (A<sub>ext</sub>).

Sample	C <sub>XRD</sub> (%)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
BEA	100	0.14	0.39	0.53	220
BEA_02D	87	0.12	0.54	0.66	281
BEA_02D_AT	80	0.14	0.57	0.71	261

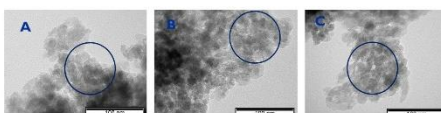


Fig.7 TEM images of Fe@BEA samples A= FeII@BEA; B = FeII@BEA\_0.2D\_AT; C = FeII@BEA\_0.2D\_AT(after 5 re-use tests). Blue circles evidence the presence of Fe particles.

### Catalytic tests

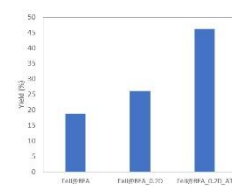


Fig.8 Acetophenone yield for fresh FeII loaded BEA catalysts.

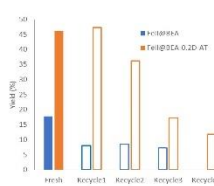


Fig.9 Comparison between fresh and Recycled FeII@BEA and FeII@BEA\_0.2D\_AT catalysts.

## Discussion and Conclusions

- The treatment performed on BEA supports led to a substantial increase on V<sub>meso</sub>, maintaining V<sub>micro</sub>, without significant loss of crystallinity.
- Upon FeII loading the catalytic behaviour improves with the textural modifications of the support, when compared with FeII@BEA. In the case of FeII@BEA\_0.2D\_AT the acetophenone yield is more than double.
- Recycling tests show that FeII@BEA\_0.2D\_AT catalyst stands for three consecutive cycles without significant yield loss whereas for FeII@BEA an important yield loss is verified at Recycle 1.
- The work made so far shows that the textural modifications performed on BEA support have a critical effect on the catalytic behaviour of Fe loaded catalysts!
- The effect of NaOH concentration on the textural modifications of BEA support as well as the catalytic behaviour of FeII loaded catalyst is currently under study.

## References

- [1] Grau-Artaza A., Campos R., Serrano E., Ojeda M., Romero A., Garcia-Martinez, J., Luque R. ChemCatChem 6 (2014) 3530-3539
- [2] Paixão V., Carvalho A.P., Rocha J., Fernandes A., Martins A. Microporous Mesoporous Mat. 131 (2010) 350-357.
- [3] Verboekend D., Mitchell S., Milina M., Groen J. C. and Pérez-Ramírez, J. J. Phys. Chem. C. 115, (2011) 14193-14203