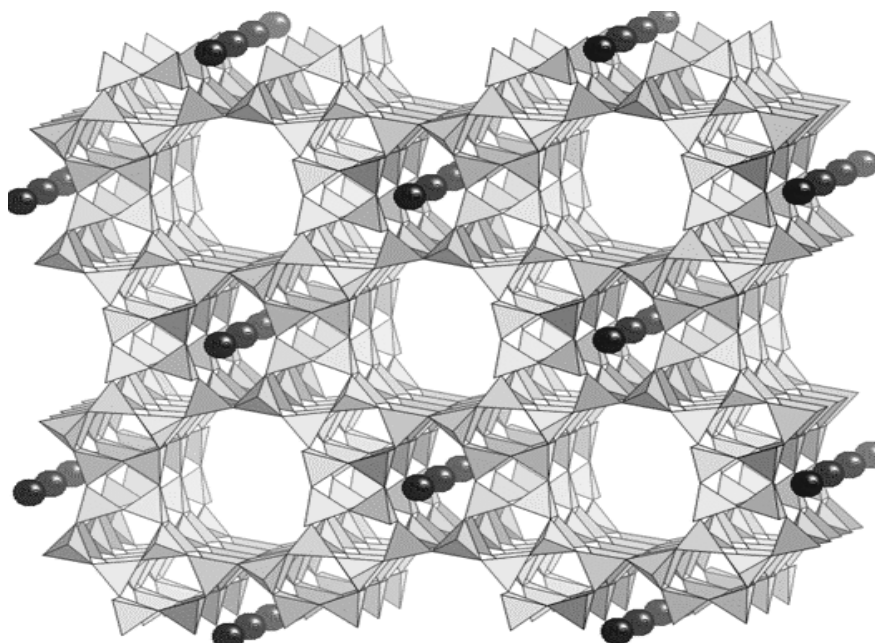




INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Departamento de Engenharia Química



Aplicação de Zeólitos Modificados por Dessilicação à Catálise Bifuncional

Ana Rita Crisóstomo Monteiro
(Licenciada em Engenharia Química)

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

Orientadoras:

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

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes
Vogais: Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho
Doutor João Miguel Alves da Silva
Doutora Maria Paula Alves Robalo

Novembro de 2010

O presente Trabalho Final de Mestrado foi realizado no Laboratório de Química-Física e Catálise e no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) em colaboração com o Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Uma parte dos resultados obtidos neste trabalho deram origem a um artigo, em processo de revisão numa revista internacional, *Applied Catalysis A: General*, com o seguinte título: *Desilication of MOR zeolite: Conventional versus Microwave Assisted Treatment* (Anexo VI) e também a uma comunicação em painel na XXXV Reunião Ibérica de Adsorção (Anexo VII), realizada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (de 8 a 10 de Setembro de 2010), com o título: *Dessilicação do Zeólito Mordenite por Tratamentos Convencionais e usando Radiação Microondas*.

Agradecimentos

A concretização de uma Tese Final de Mestrado representa um caminho longo de várias pesquisas, reflexões, anotações e muito trabalho. Durante este caminho, vivem-se momentos de optimismo e desânimo, de certezas e dúvidas e há medida que avançamos vão surgindo as dificuldades típicas de cada etapa. A resolução destas dificuldades exige a capacidade de decisão, determinação, adaptação e promove um desenvolvimento pessoal e interpessoal que só é possível quando se trabalha com pessoas competentes e muito profissionais.

Quero agradecer em primeiro lugar, às minhas orientadoras, a Doutora Ângela Martins pelos seus conselhos, apoio e amizade que demonstrou por mim, e à Doutora Ana Paula Carvalho, por toda a sua disponibilidade, simpatia e alegria. Por vezes um simples olhar já significa muito.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe Néli e ao meu irmão Luís por todo o apoio que me deram não só no decorrer do desenvolvimento desta Tese, mas também ao longo de toda a minha vida, se hoje sou a pessoa que sou devo muito a eles. Um agradecimento muito sentido ao meu pai que apesar de já não estar entre nós, tenho a certeza que se iria orgulhar muito de mim.

Finalmente, e não poderia deixar de prestar publicamente os meus agradecimentos a colegas tanto do ISEL como da FCUL, pela dedicação, compreensão e ajuda que sempre tiveram por mim. O meu muito obrigada também aos meus Amigos por partilharem comigo os bons e maus momentos da minha vida e estarem sempre presentes quando preciso!

Lisboa, Novembro de 2010

Ana Rita Monteiro

Resumo

Este trabalho experimental teve como principal objectivo o estudo da influência do método de dessilicação - convencional e por acção de radiação microondas - numa amostra de zeólito mordenite de razão Si/Al de 10. Por outro lado, estudou-se a influência da variação da razão Si/Al nos tratamentos de dessilicação utilizando como amostra de base uma mordenite com razão Si/Al de 45.

As amostras foram caracterizadas por difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia electrónica de transmissão e adsorção de azoto. Adicionalmente, nas amostras dessilicadas a partir do zeólito de razão de Si/Al=10 foram testados o envelhecimento e a reprodutibilidade. Amostras seleccionadas foram também caracterizadas por RMN. Para avaliar a influência do tratamento de dessilicação na acidez e porosidade das amostras recorreu-se à reacção modelo de isomerização de *m*-xileno.

As propriedades hydrogenantes das amostras suportadas com Pt foram avaliadas pela reacção modelo de hidrogenação do tolueno. As potencialidades dos catalisadores bifuncionais foram testadas na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

Os resultados obtidos demonstram que a realização de tratamentos de dessilicação por acção da radiação de microondas permite reduzir substancialmente a duração do tratamento alcalino, e em simultâneo com o desenvolvimento da mesoporosidade observa-se a formação de microporos mais largos que os característicos da mordenite. Com os tratamentos convencionais ocorre apenas o desenvolvimento da mesoporosidade. Relativamente à acidez, as amostras dessilicadas por acção da radiação de microondas apresentaram propriedades mais próximas das do zeólito de partida.

Os estudos relativamente à influência da razão Si/Al mostraram que a amostra de partida com razão Si/Al=45 é mais sensível e frágil à duração do tratamento alcalino do que a amostra com razão Si/Al de 10. Entre outros factores, estes resultados parecem estar relacionados com o tamanho das cristalites.

Nas amostras suportadas com Pt, a reacção modelo de hidrogenação do tolueno, mostrou que o processo de dessilicação permite aumentar a actividade hydrogenante, uma vez que a presença de mesoporosidade facilita o acesso do reagente aos centros metálicos. Na hidroisomerização do *n*-hexano, a amostra PtM10_0,1_120^V foi a que permitiu obter maior selectividade de produtos bi-ramificados.

Palavras- Chave: MOR, Dessilicação, Acidez, Pt, Catálise Bifuncional

Abstract

The main objective of this work was to study the influence of the desilication method - both conventional and microwave radiation – using a mordenite structure with Si/Al ratio of 10. Furthermore, we studied the influence of the Si/Al ratio in the desilication treatment using as parent material a mordenite with Si/Al ratio of 45.

The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and nitrogen adsorption. The aging and reproducibility of the samples preparation process was also investigated. Selected samples were also characterized by NMR. To evaluate the influence of the desilication treatment on the acidity and porosity of the samples we used the model reaction of *m*-xylene isomerization.

The hydrogenating properties of Pt supported samples were evaluated by the model reaction of toluene hydrogenation. bifunctional catalysts were tested in the reaction of *n*-hexane hydroisomerization.

The results demonstrated that microwave radiation can reduce substantially the duration of alkaline treatment, and simultaneously with the development of mesoporosity the formation of micropores larger than those characteristic of the mordenite is observed. Conventional heating only lead to the mesoporosity development. Samples desilicated by microwave radiation present acidity properties closer to that of the starting zeolite than samples treated by conventional heating.

The study on the influence of Si/Al ratio showed that the sample with Si/Al=45 is more sensitive to the duration of alkaline treatment than the sample with Si/Al ratio of 10. Among other factors, these results seem to point out the influence of the crystals size.

Concerning the Bifunctional catalysts the results of the model reaction of hydrogenation of toluene showed that the desilication process can increase the hydrogenating activity, since the presence of mesoporosity facilitates access of the reagent to the metal centers. In *n*-hexane hydroisomerization, the sample PtM10_0, 1_120^V was the one that allowed for greater selectivity of branched bi-products.

Keywords: Mordenite, Desilication, Acidity, Pt, Bifunctional Catalysis

Índice

Índice

Introdução	1
Capítulo I- Estudo bibliográfico	4
I.1. Evolução do estudo dos zeólitos	5
I.2. Modificação das estruturas zeolíticas por tratamentos alcalinos	7
I.3. Caracterização de catalisadores	16
I.3.1. Caracterização estrutural	17
I.3.1.1. Difrakção de raios-X	17
I.3.1.2. Espectroscopia de infravermelho	20
I.3.2. Caracterização textural	22
I.3.2.1. Definições gerais e terminologia	23
I.3.2.2. Isotérmicas de adsorção	24
I.3.2.3. Modelos de análise de isotérmicas de adsorção	27
I.3.3. Caracterização morfológica	31
I.3.4. Caracterização da acidez	31
I.3.4.1. Reacções modelo	34
I.3.4.1.1. Reacção de isomerização de xilenos	36
I.3.5. Catálise bifuncional	42
I.3.5.1. Caracterização da função metálica: reacção de hidrogenação do tolueno ..	44
I.3.5.2. Estudo do comportamento dos catalisadores bifuncionais na reacção de hidrogenação do <i>n</i> -hexano	45
Capítulo II- Catalisadores mássicos	51
II.1. Preparação das amostras pelo método convencional	52
II.2. Preparação das amostras por acção de radiação microondas	54
II.3. Caracterização das amostras	55
II.4. Análise dos resultados: influência do método de dessilicação	57
II.4.1. Difrakção de raios-X	57
II.4.2. Espectroscopia de infravermelho	62
II.4.3. Espectroscopia de RMN e análise elementar	67
II.4.4. Microscopia electrónica de transmissão	70
II.4.5. Isotérmicas de adsorção	71
II.4.6. Reacção de isomerização de <i>m</i> -xileno	79
II.4.6.1. Avaliação do grau conversão	80
II.4.6.2. Avaliação da selectividade aos produtos de reacção	84
II.4.6.3. Avaliação da razão transalquilação/isomerização	86
II.4.6.4. Avaliação da razão orto/para	90
II.5. Análise dos resultados: influência da razão Si/Al na caracterização das amostras ..	91
II.5.1. Difrakção de raios-X	92
II.5.2. Espectroscopia de infravermelho	96
II.5.3. Microscopia electrónica de transmissão	101
II.5.4. Isotérmicas de adsorção	102
II.6. Conclusões parciais	107
Capítulo III- Catalisadores bifuncionais	110

III.1. Preparação de catalisadores bifuncionais	111
III.2. Caracterização de catalisadores bifuncionais	112
III.2.1. Difracção de raios-X.....	112
III.2.2. Caracterização da função metálica: Reacção modelo de hidrogenação do tolueno	113
III.4. Reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano	117
III.5. Variação do tempo de reacção.....	118
III.6. Variação do tempo de contacto	119
III.6.1. Actividade catalítica das amostras.....	119
III.6.1. Análise da distribuição de produtos.....	124
III.6.2. Estudo da razão MP/DMB em função da conversão.....	128
III.6.3. Estudo da razão produtos de isomerização/produtos de cracking em função da conversão	130
III.7. Conclusões parciais	134
Capítulo IV-Conclusões finais e prespectivas futuras.....	136
Bibliografia.....	140
Anexos.....	149
Anexo I- Preparação das amostras.....	150
I.1. Reagentes utilizados.....	150
I.2. Montagem usada na dessilicação pelo método convencional	150
I.3. Reactor de microondas	151
I.4. Perfil térmico da calcinação do zeólito MOR na forma amónio.....	151
I.5. Perfil térmico da calcinação do zeólito PtMOR.....	152
Anexo II- Técnicas experimentais de caracterização das amostras.....	153
II.1. Difracção de raios-X.....	153
II.2. Isotérmicas de adsorção	155
II.3. Espectroscopia de infravermelho	156
Anexo III- Reprodutibilidade e envelhecimento das amostras.....	156
III.1. Reprodutibilidade das amostras.....	156
III.2. Envelhecimento das amostras.....	158
Anexo IV- Unidades de ensaios catalíticos	159
IV.1. Unidade de isomerização de xilenos	159
IV.1.1. Descrição da instalação de testes catalíticos	159
IV.1.2. Procedimento experimental	161
IV.1.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa	163
IV.2. Unidade de hidrogenação do tolueno	164
IV.2.1. Descrição da instalação de testes catalíticos	164
IV.2.2. Procedimento experimental.....	164
IV.2.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa	165
IV.3. Unidade de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano	166
IV.3.1. Descrição da instalação de testes catalíticos	166
IV.3.2. Procedimento experimental.....	168
IV.3.3. Condições de análise cromatográfica	170
IV.3.4. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa	170
Anexo V- Tratamento dos cromatogramas.....	171
V.1. Reacção de isomerização de xilenos e hidroisomerização do <i>n</i> -hexano	172

V.2. Reacção de hidrogenação do tolueno	173
Anexo VI- Artigo científico (sujeito a revisão).....	174
Anexo VII- Poster para a comunicação em painel na XXXV Reunião Ibérica de Adsorção.....	200

Índice de figuras

Figura 1: Estrutura do zeólito mordenite [3].	7
Figura 2: Desaluminação por intermédio de tratamentos térmicos sob fluxo de vapor de água (<i>steaming</i>) ou por tratamentos ácidos [8].....	11
Figura 3: Processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino adaptado de [8,39].	12
Figura 4: Influência da razão Si/Al na dessilicação do zeólito ZSM-5 [8].	14
Figura 5: Difraccção de raios-X segundo a Lei de Bragg [51].	18
Figura 6: Esquema de um difractómetro de raios-X, evidenciando o posicionamento relativo do porta-amostras, fonte e detector [51].....	19
Figura 7: Espectro de infravermelho característico das estruturas zeolíticas, apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T (2) e dos grupos OH (3) [51].	21
Figura 8: Representação esquemática do processo de adsorção [54].....	23
Figura 9: Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação da IUPAC [55].....	24
Figura 10: Classificação dos ciclos de Histerese segundo a IUPAC [55].	26
Figura 11: Representações das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes [60].	
Figura 12: Formação dos centros de <i>Brönsted</i> num zeólito por permuta iónica com NH_4NO_3 [33].....	33
Figura 13: Formação dos centros ácido de <i>Lewis</i> por tratamentos térmicos [33].	33
Figura 14: Representação tridimensional dos isómeros de xileno e etilbenzeno [66]....	37
Figura 15: Principais produtos obtidos a partir dos isómeros <i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>o</i> -xileno [64].	37
Figura 16: Mecanismo monomolecular de isomerização de xilenos [1].	38

Figura 17: Selectividade de forma aos produtos de reacção de isomerização para o caso particular do zeólito MFI [67].	39
Figura 18: Mecanismo bimolecular de isomerização de xilenos [1].	40
Figura 19: Selectividade para o estado de transição na dismutação do <i>m</i> -xileno sobre MOR [67].	41
Figura 20: Transformação de alcanos lineares C ₅ e C ₆ de baixo índice de octano em alcanos ramificados de levado índice de octano [1].	46
Figura 21: Representação esquemática de algumas reacções de hidroisomerização do <i>n</i> -C ₆ , em função do número de centros ácidos e metálicos disponíveis [85].	48
Figura 22: Distribuição dos isómeros da reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano em condições de equilíbrio, em função da temperatura [64].	49
Figura 23: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de concentração).	58
Figura 24: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de tempo).	58
Figura 25: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.	61
Figura 26: Espectros de infravermelho da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração e b) série de tempo.	62
Figura 27: Espectros de infravermelho da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por radiação microondas.	64
Figura 28: Comparação entre o método de dessilicação convencional e por acção de radiação microondas: símbolos com preenchimento – número de onda da banda de estiramento assimétrico; símbolos sem preenchimento – percentagem de cristalinidade.	66
Figura 29: Espectros de RMN ²⁹ Si (A) e ²⁷ Al (B) das amostras (a) M10; (b) M10_0,2_120 ^V ; (c) M10_0,2_60 ^V ; (d) M10_0,2_15* ^V .	67
Figura 30: Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (MET) para as amostras (a) M10; (b) amostra dessilicada por tratamento convencional (M10_0,2_120 ^V); (c) amostra dessilicada por acção de radiação microondas (M10_0,2_15* ^V).	70
Figura 31: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de concentração). Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.	72

Figura 32: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de tempo). Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.	73
Figura 33: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M10 e das estruturas dessilicadas acção de radiação de microondas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente... 74	74
Figura 34: Representação do método α_s para a amostra M10_0,1_120 ^V	75
Figura 35: Distribuição do tamanho de mesoporos para algumas amostras onde se realizou a dessilicacão pelo método convencional (série de tempo) e por acção de radiação microondas.	78
Figura 36: Variação da conversão de <i>m</i> -xileno (em % molar) em função do tempo de reacção para a amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentraçãõ; b) série de tempo.	81
Figura 37: Variação do grau de conversão (em % molar) em função do tempo de reacção para as amostra M10 e das estruturas dessilicadas por radiação microondas. ...	83
Figura 38: Representação gráfica da razão transalquilação/isomerização (T/I) da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional a) Série de concentraçãõ; b) série de tempo.	87
Figura 39: Representação gráfica da razão transalquilação/isomerização (T/I) da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.....	89
Figura 40: Difractogramas da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.....	92
Figura 41: Difractogramas da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.....	94
Figura 42: Espectros de infravermelho da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.....	96
Figura 43: Espectros de infravermelho da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.....	98
Figura 44: Comparação dos números de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de zeólito MOR de razão Si/Al 10 e 45.....	100
Figura 45: Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (MET) para as amostras (a) M45; (b) amostra dessilicada por tratamento convencional (M45_0,2_120 ^R); (c) amostra dessilicada por acção de radiação microondas (M45_0,2_15 ^{*R}).	101

Figura 46: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.	102
Figura 47: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.	103
Figura 48: Representação do método α_s para a amostra M45.....	104
Figura 49: Distribuição do tamanho de mesoporos para amostras dessilicadas a) método convencional e b) por acção de radiação microondas.	107
Figura 50: Difractogramas da amostra PtM10 e das estruturas impregnadas com platina dessilicadas pelo método convencional.....	112
Figura 51: Variação da actividade catalítica em função do tempo de reacção para o zeólito de partida e para as amostras dessilicadas pelo método convencional, impregnadas com platina.	115
Figura 52: Variação da conversão em função do tempo de reacção relativa à hidroisomerização do <i>n</i> -hexano a 250 °C para uma WHSV= 12,2 h ⁻¹	118
Figura 53: Variação da conversão em função do tempo de contacto relativa à hidroisomerização do <i>n</i> -hexano para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração; b) série de tempo.....	120
Figura 54: Variação da conversão em função do tempo de contacto relativa à hidroisomerização do <i>n</i> -hexano para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.....	122
Figura 55: Determinação da actividade catalítica relativa à reacção de hidroisomerização de <i>n</i> -hexano para a amostra PtM10_0,1_120 ^V	123
Figura 56: Rendimento em função da conversão para as três famílias principais da transformação do <i>n</i> -hexano: a) PtM10; b) PtM10_0,1_120 ^V ; c) PtM10_0,2_120 ^V ; d) PtM10_0,2_15* ^V	125
Figura 57: Estudo da razão MP/DMB em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração; b) série de tempo.....	128
Figura 58: Estudo da razão MP/DMB em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.	130
Figura 59: Razão I/C em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração e b) série de tempo.	131
Figura 60: Selectividade aos produtos leves (C ₂ -C ₅) para a transformação do <i>n</i> -hexano sobre os catalisadores PtM10 e as estruturas dessilicadas a iso-conversão de 9-12 %..	132

Figura 61: Estudo da razão I/C em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.	133
Figura 62: Montagem usada para a dessilicção das amostras pelo método convencional.	150
Figura 63: Apresentação geral da instalação de microondas.	151
Figura 64: Perfil térmico da calcinação do zeólito MOR na forma amónio.	152
Figura 65: Perfil térmico da calcinação do zeólito PtMOR.	152
Figura 66: A Instalação e o esquema representativo do equipamento ASAP 2010. (1-11) torneiras; (A) célula com amostras; (N) azoto líquido; (Vac) vácuo; (He) entrada de hélio; (N ₂) entrada de azoto; (Psat) pressão de saturação.	155
Figura 67: Aparelho de espectroscopia de infravermelho.	156
Figura 68: Difractogramas das amostras M10_0,2_120 ^V /M10_0,2_120 ^R	157
Figura 69: Espectros de infravermelho das amostras M10_0,2_120 ^V /M10_0,2_120 ^R	157
Figura 70: Difractogramas das amostras M10_0,5_120 ^V _2008/ M10_0,5_120 ^V _2010.	158
Figura 71: Espectros de infravermelho das amostras M10_0,5_120 ^V _2010/ M10_0,5_120 ^V _2008.	158
Figura 72: Instalação de testes catalíticos para a reacção de isomerização de xilenos e hidrogenação do tolueno.	159
Figura 73: Ilustração do software e do esquema da instalação.	161
Figura 74: Perfil térmico de pré-tratamento das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de isomerização de xilenos.	161
Figura 75: Cromatograma tipo da reacção modelo de isomerização de xilenos.	163
Figura 76: Perfil térmico da redução das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de hidrogenação do tolueno.	164
Figura 77: Cromatograma tipo da reacção modelo de hidrogenação do tolueno.	166
Figura 78: Aspecto geral da instalação de testes catalíticos da reacção do <i>n</i> -hexano e respectivo esquema.	167
Figura 79: Perfil térmico da redução das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano.	168

Figura 80: Cromatograma tipo da reacção modelo de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano.	170
---	-----

Índice de tabelas

Tabela 1: Classificação dos zeólitos de acordo com o tamanho dos poros.	6
Tabela 2: Comparação dos catalisadores de hidroisomerização de <i>n</i> -alcanos C ₅ -C ₆	50
Tabela 3: Designação adoptada para as amostras de razão Si/Al=10.	55
Tabela 4: Designação adoptada para as amostras de razão Si/Al=45.	55
Tabela 5: Percentagem de cristalinidade para as amostras dessilicadas pelo método convencional.	59
Tabela 6: Análise do envelhecimento das amostras em difracção de raios-X.	60
Tabela 7: Percentagem de cristalinidade para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.	61
Tabela 8: Números de onda referentes à banda de estiramento assimétrico da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.	63
Tabela 9: Análise do envelhecimento das amostras em espectroscopia de infravermelho.	64
Tabela 10: Números de onda referentes à banda de estiramento assimétrico da amostra M10 e das amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.	65
Tabela 11: Razão Si/Al obtida por análise química (total) e por espectroscopia de RMN (estrutura).	68
Tabela 12: Parâmetros texturas para a amostra M10 e estruturas dessilicadas pelo tratamento convencional e por acção de radiação microondas.	76
Tabela 13: Desactivação catalítica da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.	82
Tabela 14: Desactivação catalítica da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.	84
Tabela 15: Selectividade aos produtos principais da reacção para a amostra M10 e para as estruturas dessilicadas pelo método convencional.	85
Tabela 16: Selectividade aos produtos principais da reacção para a amostra M10 e para as estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.	85

Tabela 17: Avaliação da razão O/P para a amostra de partida (M10) e para as estruturas dessilicadas.	91
Tabela 18: Percentagem de cristalinidade das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional a partir de mordenites com razão Si/Al=45 e 10.	93
Tabela 19: Percentagem de cristalinidade das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas a partir de mordenites com razão Si/Al=45 e 10.	95
Tabela 20: Número de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional de razão Si/Al=45 e 10.	97
Tabela 21: Números de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas de razão Si/Al=45 e 10.	99
Tabela 22: Registo do valor das massas ao longo do tratamento alcalino.	99
Tabela 23: Parâmetros texturas para a amostra M45 e estruturas dessilicadas pelo tratamento convencional e por acção de radiação microondas.	105
Tabela 24: Percentagem de cristalinidade das amostras impregnadas com platina.	113
Tabela 25: Actividade inicial e desactivação catalítica (% molar) da amostra PtM10 e das amostras dessilicadas pelo método convencional e que foram posteriormente impregnadas com platina.	116
Tabela 26: Variação da conversão para as amostras impregnadas com platina.	119
Tabela 27: Actividade catalítica calculada a partir da tangente dos gráficos conversão vs 1/WHSV para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas.	123
Tabela 28: Selectividades para os vários produtos de reacção obtidos durante a reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano para conversões entre 9-12 %.	126
Tabela 29: Listagem dos principais produtos da reacção de isomerização de xileno e respectivos tempos de retenção.	163
Tabela 30: Listagem dos principais produtos da reacção de hidrogenação do tolueno e respectivos tempos de retenção.	166
Tabela 31: Listagem dos principais produtos da reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano e respectivos tempos de retenção.	171
Tabela 32: Tamanho molecular cinético dos isómeros da reacção de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano e dimensões do zeólito mordenite [85].	171

Glossário de abreviaturas e símbolos

ALPOs-	aluminofosfatos
B.D.D.T.-	Brunauer, Deming, Deming, Teller
B.E.T.-	Brunauer, Emmett, Teller
BEA-	zeólito beta, de acordo com a classificação da <i>International Zeolite Association</i> , IZA
C-	<i>cracking</i>
DEQ-	Departamento de Engenharia Química
DQB-	Departamento de Química e Bioquímica
DMB-	dimetilbutano
DRX-	Difracção de raios-X
ETS-	titanossilicatos
FAU-	zeólito faujasite, de acordo com a classificação da <i>International Zeolite Association</i> , IZA
FCUL-	Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
FER-	zeólito ferrierite, de acordo com a classificação da <i>International Zeolite Association</i> , IZA
FID-	detector de ionização de chama
FTIR-	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do acrónimo inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GaPOs-	galofosfatos
ICP-	espectroscopia de emissão com plasma
ISEL-	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
IZA-	<i>International Zeolite Association</i>
LTA-	zeólito sintético um análogo da mordenite e o zeólito A
MCP-	metilciclopentano
MOR-	zeólito mordenite, de acordo com a classificação da <i>International Zeolite Association</i> , IZA
MP-	metilpentano
PA-	ácido ftálico
PET-	politereftalato de etileno
PIA-	ácido isoftálico

PTA-	ácido tereftálico
RMN-	ressonância magnética nuclear
SAPOS-	sílico-aluminofosfato
SEM-	microscopia electrónica de varrimento (do acrónimo inglês <i>scanning electron microscopy</i>)
STEM-	microscopia electrónica de transmissão e varrimento (do acrónimo inglês <i>scanning trasmission electron microscopy</i>)
T-	tolueno
TEM-	microscopia electrónica de transmissão (do acrónimo inglês <i>trasmission electron microscopy</i>)
TMBs-	trimetilbenzenos
TTMBs-	tetrametilbenzenos
T/I-	razão entre os produtos de transalquilação/ Isomerização
UPRS-	resinas de poliéster
WHSV-	velocidade espacial
A -	actividade do catalisador
A_{ext} -	área externa
A_i -	actividade inicial do catalisador
A_f -	actividade final do catalisador
A_s -	área de superfície específica
a -	declive
a_i -	área do produto i
a_m -	área ocupada por uma molécula em monocamada
b -	ordenada na origem
c -	constante da equação B.E.T.
c_i -	número de átomos de carbono do produto i
D -	percentagem de desactivação
d -	densidade do reagente
D_R -	débito de reagente
E_i -	calor de adsorção relativa à primeira camada
E_L -	calor de condensação de vapor
i -	percentagem molar do produto i
M -	Massa molar do reagente

m -	massa de catalisador
N_A -	Número de Avogadro
n_A -	número de centros ácidos
n^{ads} -	quantidade adsorvida
n_m -	capacidade da monocamada
n_{Pt} -	número de centros metálicos
n_s -	quantidade adsorvida a $(p/p^0)_s = 0,4$
Ni-	níquel
p/p^0 -	pressão relativa
p^0 -	pressão de saturação do adsorvato
Pd-	paládio
Pt-	Platina
$Q_n(T)$ -	caudal molar do tolueno
s-	solução
t -	espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso
V_{meso} -	volume mesoporoso
V_{micro} -	volume microporoso
V_{total} -	volume total
$V_{supermicro}$	volume supermicroporoso
$V_{ultramicro}$ -	volume ultramicroporoso
X -	conversão da reacção
z-	zeólito
σ -	espessura média de uma única camada adsorvida

Introdução



Para que um processo catalítico possa ser implementado à escala industrial, as reacções químicas têm de ser rápidas e, por outro lado, selectivas aos produtos de maior valorização comercial.

A utilização de catalisadores permite não só aumentar a velocidade das transformações químicas, mas também orientar o processo para a formação de produtos pretendidos. Assim, os processos catalíticos são mais eficientes não só em termos de custos (menores consumos de energias e matérias-primas) mas também em termos ambientais (menor produção de resíduos).

Os zeólitos são os catalisadores mais utilizados nas transformações de hidrocarbonetos em refinação do petróleo e da petroquímica. Nestes domínios desempenham também um papel essencial na protecção do ambiente, permitindo produzir de forma ecológica combustíveis e produtos de base para a Indústria Química.

O presente trabalho teve como objectivo estudar a influência de tratamentos de dessilicação por diferentes métodos no desempenho do zeólito mordenite. Foi estudado o efeito da remoção de Si da rede estrutural deste zeólito na distribuição dos centros activos (ácidos e metálicos) e na acessibilidade de reagentes e intermediários reaccionais.

No Capítulo I é apresentado o estudo bibliográfico que incidiu na descrição do zeólito em estudo, as técnicas utilizadas para a criação de mesoporosidade, em particular o método de dessilicação convencional e por acção da radiação microondas. São também descritas as principais técnicas de caracterização e as reacções modelo utilizadas.

No Capítulo II, relativo aos catalisadores mássicos, descreve-se num primeiro ponto a preparação das amostras pelo método de dessilicação convencional e por acção de radiação microondas. Adicionalmente são apresentados os resultados de caracterização, relativos à influência do método de dessilicação (com zeólito mordenite de razão Si/Al=10) e também a influência da razão Si/Al (com zeólito mordenite de razão Si/Al=45), por técnicas de caracterização estrutural (difracção de raios-X e espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*), texturais (adsorção de azoto) e morfológicas (microscopia electrónica de transmissão). Por outro lado pretendeu-se também testar a reprodutibilidade e o envelhecimento das amostras mordenite de razão 10, uma vez que foram estudadas algumas amostras que já se encontravam preparadas há cerca de dois anos. Em amostras seleccionadas a



caracterização foi complementada pelos resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear. A influência do tratamento de dessilicação na acidez e porosidade do catalisador mordenite de razão Si/Al de 10 foi avaliada através da reacção de isomerização de *m*-xileno.

No Capítulo III é apresentada a preparação de catalisadores bifuncionais, tendo sido introduzido centros activos com função hidrogenante sob a forma de 1 % (massa) de Pt pela técnica de impregnação. Alguns desses catalisadores foram caracterizados por difracção de raios-X. A função metálica dos catalisadores foi testada pela reacção modelo de hidrogenação do tolueno. Finalmente foi estudado o comportamento de catalisadores bifuncionais na transformação de alcanos lineares de cadeia curta através da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

Por último, no Capítulo IV, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas de trabalho futuro.

Capítulo I
Estudo bibliográfico



I.1. Evolução do estudo dos zeólitos

A história dos zeólitos começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Crönstedt, há 250 anos atrás, de um mineral (a estilbite, $\text{NaCa}_2\text{Na}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) que intumescia quando aquecido por uma chama. A esta nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados), Crönstedt deu o nome de zeólitos, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólito: pedra que “ferve”). Durante cerca de 200 anos, os zeólitos foram essencialmente usados pela beleza dos seus cristais (joalheria). O advento dos zeólitos sintéticos e a descoberta de grandes bacias sedimentares veio alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações. Os especialistas em síntese de zeólitos foram (e continuam a ser) particularmente criativos: basta verificar que mais de 130 zeólitos foram já sintetizados, enquanto que na natureza só foram encontrados cerca de quatro dezenas. No entanto o campo da síntese permanece largamente em aberto, uma vez que considerações teóricas sugerem a possibilidade de um número bem mais elevado de estruturas zeolíticas [1].

Os primeiros estudos visavam reproduzir em laboratório as condições adequadas à formação e crescimento de cristais com características estruturais idênticas aos zeólitos naturais. Foi nos anos 40 do século XX, que os trabalhos de R. Barrer e R. Milton conduziram pela primeira vez à preparação de zeólitos sintéticos: um análogo da mordenite e o zeólito A (LTA). Os trabalhos de síntese utilizavam como reagentes unicamente componentes inorgânicos, mas no início dos anos 60 a gama de reagentes passou a incluir compostos orgânicos. Desde então, foi sintetizado um elevado número de novas estruturas zeolíticas, assim como novas famílias de materiais análogos aos zeólitos, entre os quais aluminofosfatos (AlPOs), sílico-aluminofosfatos (SAPOS), os galofosfatos (GaPOs) e os titanossilicatos (ETS-10) [2].

Os zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos de fórmula geral $\text{M}_{2/n}\text{O}$, Al_2O_3 , $z\text{SiO}_2$ onde n é a valência do catião M e z pode variar entre 2 (regra de Loewenstein) e infinito. Estruturalmente, os zeólitos são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-), ligados pelos seus átomos de oxigénio para formar subunidades e finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (as malhas elementares) [1].



A separação por adsorção bem como a catálise, são duas das mais importantes aplicações das estruturas zeolíticas e ambas requerem a difusão das moléculas para o interior da estrutura dos zeólitos. Assim, os zeólitos com maior aplicação são aqueles cujas aberturas de poro tenham pelo menos 8 átomos T (em que T é Al ou Si). A maior parte dos zeólitos pode ser classificada em 3 categorias, definidas pelo número de átomos T (8, 10 ou 12) presentes nas aberturas dos poros mais largos [1]. Na Tabela 1 são apresentados os diferentes tamanhos de poros dos zeólitos.

Tabela 1: Classificação dos zeólitos de acordo com o tamanho dos poros.

Tamanho dos poros	Aberturas	Diâmetro livre (nm)
Pequenos	8 átomos T	0,30 - 0,45
Intermédios	10 átomos T	0,45 - 0,60
Largos	12 átomos T	0,60 - 0,80

Para designar as estruturas zeolíticas, a Comissão da *International Zeolite Association* (IZA), definiu um código composto por 3 letras maiúsculas. Por exemplo, MOR corresponde à estrutura mordenite [1].

No presente trabalho foi realizado um estudo centrado na modificação do zeólito MOR. Este tipo de material apresenta como fórmula estrutural $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [3,4] e pertence à família de zeólitos de poros largos, contendo canais de maiores dimensões com “janelas” de doze membros cuja abertura é de 0,65 x 0,70 nm, conectados entre si por canais de dimensões mais pequenas com abertura elíptica de oito membros de 0,26 x 0,57 nm, como mostra a Figura 1 [4-6].

Devido aos canais de oito membros serem demasiado pequenos para permitir o acesso à maioria das moléculas, a mordenite é geralmente considerada como uma estrutura porosa unidimensional, possibilitando a difusão molecular num único sentido [6].

O zeólito MOR é amplamente utilizado em catálise, em processos de separação e purificação, e em refinação e petroquímica, nomeadamente em reacções de alquilação, hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia curta ($\text{C}_5\text{-C}_6$) e isomerização de xilenos (C_8) [1,6].

A estrutura porosa monodimensional do zeólito MOR é muito vulnerável à formação de moléculas de coque (espécies retidas nos poros do catalisador, sejam elas



poliaromáticas ou não). A formação de moléculas de coque dificulta a transferência de massa de reagentes e produtos e faz com que o catalisador se desactive muito rapidamente. Esta desactivação é usualmente observada quando a densidade de centros ácidos é elevada [7].

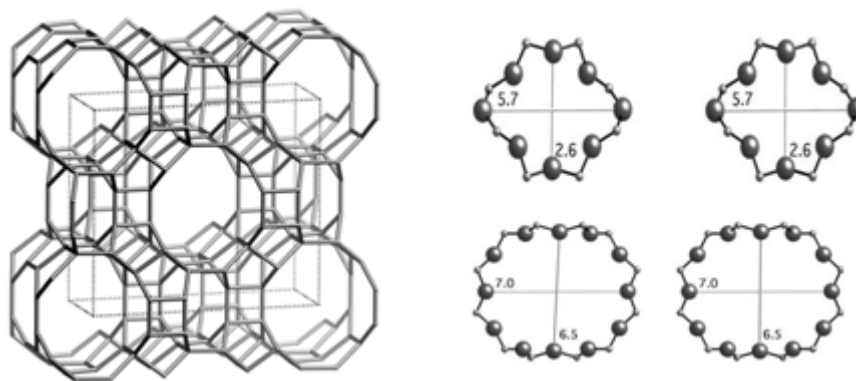


Figura 1: Estrutura do zeólito mordenite (dimensões em Å) [3].

I.2. Modificação das estruturas zeolíticas por tratamentos alcalinos

Os zeólitos são largamente usados na indústria nomeadamente em processos de separação e em catálise heterogénea na refinação de petróleo, na indústria petroquímica e em química fina, bem como em diversas aplicações ambientais [6,8].

Todas estas aplicações resultam do facto dos zeólitos possuírem uma combinação única de propriedades tais como: tamanho uniforme de poros (tipicamente 0,25-1 nm), elevada estabilidade térmica e área superficial, acidez intrínseca, selectividade de forma e capacidade única para estabilizar espécies metálicas [8-13].

A elevada área superficial é o resultado da rede microporosa, cujas cavidades de dimensões moleculares funcionam como “micro-reactores” e que proporcionam uma matriz ideal para actividade e selectividade de forma [14].

No entanto esta matriz microporosa característica dos zeólitos com maiores aplicações industriais (ZSM-5, mordenite, beta, ferrierite) cria dificuldades na acessibilidade aos centros activos e também no transporte molecular de reagentes e produtos especialmente quando estão envolvidas moléculas volumosas, criando limitações em aplicações catalíticas como o *cracking*, hidroisomerização e alquilação, uma vez que afectam o desempenho do catalisador [6,11,15].



Estas limitações podem ser ultrapassadas se forem criadas condições para melhorar a acessibilidade aos centros activos, proporcionando melhores condições de transporte de moléculas de, e para, os centros activos. Na prática, podem ser adoptadas duas diferentes abordagens: aumentar a difusividade efectiva nos microporos ou diminuir o percurso de difusão nos microporos. Foram propostos diversos métodos que possibilitam a modificação da estrutura dos zeólitos e permitem aumentar o desempenho. Estes métodos podem ser divididos em modificações durante a síntese e pós-síntese e são descritos nos próximos pontos [8,14,16].

- Modificações da estrutura do zeólito durante a síntese

Neste tipo de modificação incluem-se a síntese de zeólitos com grandes cavidades, a síntese de nanocristais e o método de “*carbon templating*”.

Na síntese de zeólitos com grandes cavidades ou zeólitos de poros largos, [17, 18] as cavidades de maior diâmetro ou intersecção dos canais, facilitam o transporte dos reagentes para os centros activos. Exemplos recentes são, por exemplo, a estrutura ITQ-21 que contém cavidades com 1,18 nm de diâmetro, que tem mostrado um desempenho superior ao do zeólito Y no *cracking*; e a estrutura ITQ-15, com intersecção de canais com 12 e 14 átomos T, conduzindo a uma maior taxa de desalquilação do di-isopropilbenzeno, comparativamente com o zeólito UTD-1 [14].

A síntese de nanocristais, [19,20] diz respeito à síntese de zeólitos com cristais com dimensões na ordem do nanómetro, isto é, inferior a 200 nm. Esses nanocristais têm uma superfície externa relativamente elevada com pequeno comprimento de trajecto de difusão que facilita a acessibilidade aos centros activos, bem como a difusão de produtos. De acordo com Vogel *et al.* [21] a diminuição do tamanho dos cristais no zeólito ZSM-5, proporciona uma melhoria na conversão do tolueno para cresol. No entanto, na síntese desses pequenos cristais, o controlo do tamanho exige medidas de precaução, sobretudo nas técnicas de separação convencionais [8,14].

O método de *carbon templating* ou *templating secundário*, [22-24] corresponde a uma síntese do zeólito realizado na presença de carvões. Durante o processo de calcinação a matriz de carbono é queimada deixando a rede de zeólito desimpedida. O principal objectivo desta técnica é encontrar as condições óptimas de zeólito/carvão de



forma a criar uma estrutura zeolítica cristalina, com características ácidas e com mesoporosidade apreciável [8,14,25].

Os resultados da literatura demonstram que o método de *carbon templating* permite induzir mesoporosidade no zeólito ZSM-5, proporcionando um melhor desempenho deste catalisador em reacções de alquilação do benzeno [26], *cracking* catalítico e isomerização do *n*-hexadecano [27].

- Modificações da estrutura do zeólito pós- síntese

Neste tipo de modificação incluem-se a delaminação, a preparação de materiais compósitos, a desaluminação e a dessilicação.

A *delaminação* [28,29], consiste no aumento da superfície externa do zeólito, proporcionando a formação de uma fina camada de natureza zeolítica facilmente acessível. Estudos demonstram que a delaminação resulta numa melhor difusão das moléculas em várias aplicações catalíticas, reduzindo as reacções consecutivas.

A *preparação de materiais compósitos* consiste na mistura de um suporte mesoporoso com o zeólito (microporoso). A presença de mesoporos facilita o transporte de moléculas e fornece uma superfície para a imobilização do zeólito na fase activa. Exemplos recentes de materiais compósitos são beta/TUD-1, beta/MCM-48 e MOR/MCM-41. Apesar destes materiais apresentarem um elevado grau de porosidade, têm como desvantagem o facto de possuírem uma baixa estabilidade térmica e acidez [14].

A *desaluminação* é um método útil para criar mesoporosidade, melhorar a estabilidade térmica e por outro lado reduzir a densidade de centros ácidos, uma vez que se observa que a desactivação dos catalisadores, através da formação de coque, ocorre com maior frequência quando a densidade de centros ácidos é maior [7]. O número total de centros ácidos protónicos é no caso dos zeólitos igual ao número de átomos de alumínio da estrutura zeolítica. Quanto maior for a razão Si/Al da estrutura, mais baixa será a densidade dos centros ácidos, contudo, a força ácida aumenta com a razão Si/Al, tornando-se máxima quando os centros protónicos estão isolados [1].

A desaluminação consiste na remoção selectiva do alumínio da rede do zeólito. A extracção de alumínios leva à formação de defeitos estruturais na rede cristalina,



originando a formação de mesoporos. Este processo pode ser realizado, por exemplo, através de um tratamento térmico de *steaming*, ou por intermédio de tratamento ácido.

O tratamento de *steaming* é um tratamento térmico efectuado sob fluxo de vapor de água [30-32] a temperaturas elevadas. Durante o contacto com o vapor de água, a ligação Al-O-Si é hidrolisada e o alumínio sai da rede do zeólito originando uma vaga na rede e material amorfo. Este material amorfo é uma fonte de átomos de silício, que pode posteriormente preencher os locais deixados pelos átomos de alumínio. A principal desvantagem deste método é a formação parcial de produtos amorfos na rede do zeólito, levando a uma diminuição da cristalinidade e conseqüentemente uma redução da quantidade de fase activa. Parte da porosidade fica preenchida com material amorfo originando o bloqueio parcial dos centros activos. Por outro lado, o número e a natureza dos centros ácidos são alterados pela extracção do alumínio. Todas estas mudanças têm conseqüências directas na actividade catalítica e na desactivação do catalisador [33].

A desaluminação por tratamentos ácidos [34,35] é realizada com soluções mais ou menos diluídas de ácido clorídrico, nítrico ou oxálico, ou até mesmo por tratamentos químicos por intermédio de agentes complexantes. A natureza do ácido usado tem grande influência na formação de mesoporos.

Os objectivos do tratamento ácido consistem na remoção do material extra-rede criado pelo tratamento de *steaming* ou na formação de mesoporos [14]. Na Figura 2 são apresentados os dois tipos de desaluminação anteriormente referidos [8,14].

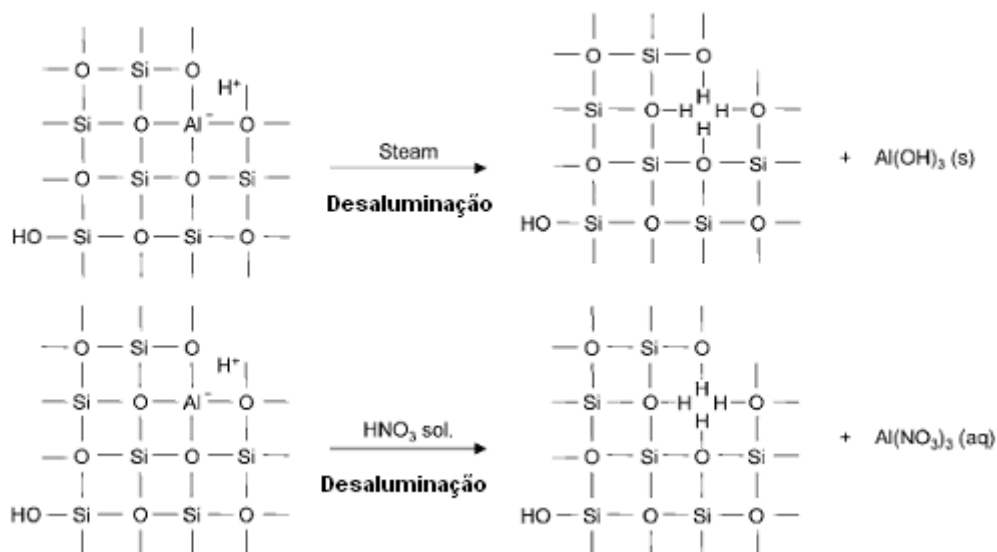


Figura 2: Desaluminação por intermédio de tratamentos térmicos sob fluxo de vapor de água (*steaming*) ou por tratamentos ácidos [8].

Para zeólitos com elevado teor em silício, como é o caso das estruturas do tipo MFI (devido à concentração relativamente baixa de alumínio), os tratamentos de desaluminação dificilmente vão promover a formação de mesoporos, uma vez que não são criados defeitos em número significativo na rede do zeólito [14]. A mesoporosidade criada por este processo é essencialmente eficaz para zeólitos com uma concentração relativamente elevada de alumínio, como é o caso do zeólito Y e da mordenite [8].

Em estudos anteriores de desaluminação onde se usou o zeólito MOR, constatou-se que tratamentos com ácidos fortes (HCl, HNO₃), promovem a remoção do alumínio da rede do zeólito, reduzindo consideravelmente a sua acidez e criando alterações significativas nas propriedades texturais do zeólito [36,37]. O tratamento com ácidos fracos, como é o caso do ácido acético, por longos períodos de tempo, pode ser útil para manter a estrutura porosa, removendo selectivamente os átomos de alumínio da rede cristalina, não provocando um impacto tão elevado na acidez do zeólito [38].

A principal desvantagem da desaluminação está relacionada com o alumínio que é removido da rede do zeólito, proporcionando um aumento da razão Si/Al, e desta forma uma diminuição de centros ácidos [14].

A *dessilicação* [8,9,14] é um método que permite a criação de mesoporos, através da remoção selectiva de silício da rede do zeólito, por intermédio de tratamento alcalino (usualmente soluções de NaOH), preservando não só a cristalinidade das



estruturas zeolíticas mas também as propriedades ácidas. A Figura 3 ilustra o processo de dessilicação [8].

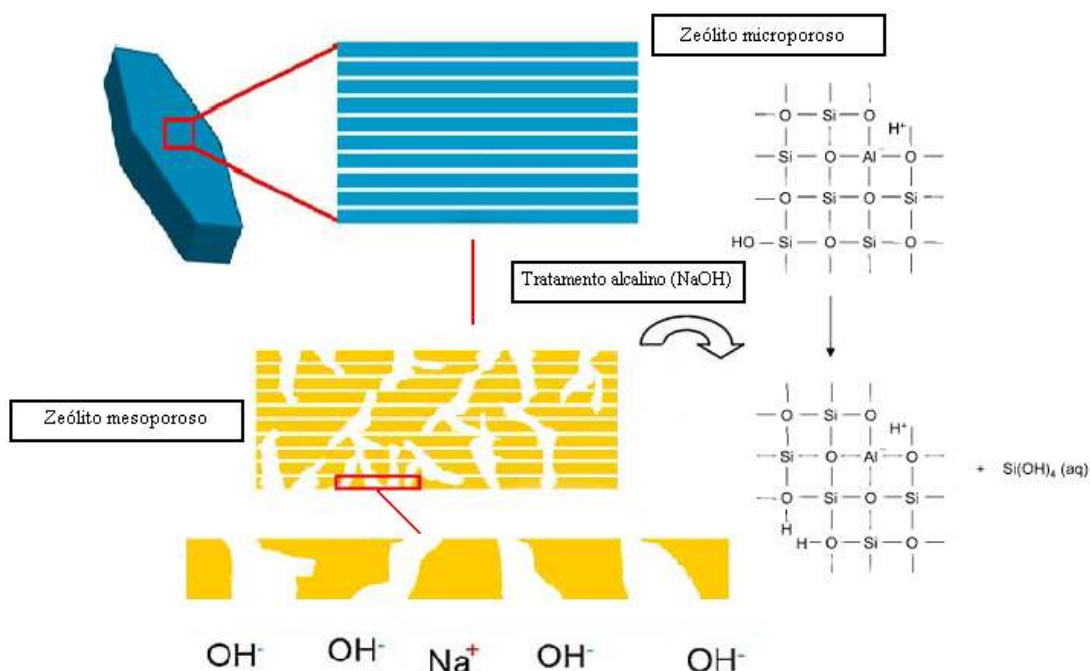


Figura 3: Processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino adaptado de [8,39].

O processo de dessilicação foi estudado no presente trabalho e tem vindo a ser muito explorado ao longo da última década por diversos autores. A título de exemplo referem-se em seguida alguns estudos realizados.

O método de dessilicação foi utilizado pela primeira vez em 1980, nos zeólitos MFI e FAU para estudar fenómenos de dissolução e de alterações estruturais [40].

A título de exemplo pode referir-se o estudo realizado por Ogura *et al.* [41] centrados no tratamento do zeólito ZSM-5 com soluções de NaOH. Sobre estas amostras os autores estudaram a influência do tratamento alcalino na actividade catalítica da reacção de *cracking* do cumeno, observando maiores valores de conversões para as amostras dessilicadas. Su *et al.* [42] estudaram o impacto do ZSM-5 tratado com NaOH na reacção de transformação do metano e concluíram que a mesoporosidade criada favoreceu a difusão de moléculas aromáticas proporcionando valores de conversão elevados. Os autores anteriores atribuíram a melhoria do desempenho catalítico ao tratamento alcalino que proporcionou melhor difusividade dos reagentes e produtos nos poros do zeólito.



O zeólito ZSM-5 tem sido um dos mais estudados devido à elevada reactividade que este zeólito possui que é atribuída aos seus largos e interconectados canais [15]. Podem referir-se os estudos de Groen *et al.* [9,14], onde se conclui que a dessilicação com soluções de NaOH permitem obter amostras com distribuição de mesoporos em torno de 10 nm. Os estudos de dessilicação [9] foram realizados utilizando uma solução de NaOH 0,2 M, a temperaturas entre 35-85 °C e tempos de tratamento entre 15 a 120 min. Existem também alguns trabalhos [16,43] onde se utilizou este zeólito dessilicado para introduzir o ião ferro por diversas técnicas para posterior avaliação da actividade catalítica na decomposição de N₂O. Os estudos destes autores têm sido desenvolvidos em torno da optimização das condições de dessilicação não apenas nesta estrutura [9,14,21] mas também sobre o efeito do tratamento alcalino em outros zeólitos, como o zeólito beta [40], FER [15] e MOR [6]. Os autores comprovaram que a dessilicação é um método eficaz, simples e versátil de criar mesoporosidade, sem alterar as propriedades ácidas das estruturas zeolíticas. [8,14,44]. As condições operatórias para o desenvolvimento da porosidade por dessilicação, dependem directamente da estrutura do zeólito em estudo. O zeólito beta apresenta uma fácil extracção de silício provavelmente como resultado da sua estrutura menos estável, com canais largos interconectados entre si, que promovem um adequado transporte dos iões OH⁻ para a hidrólise das ligações Si-O-Si. Por outro lado, os poros relativamente pequenos da estrutura da ferrierite e a estrutura unidimensional do zeólito mordenite, exigem condições mais severas para a criação de mesoporosidade. Como consequência destes tratamentos mais severos ocorre a dissolução parcial dos cristais e a criação de poros de maiores dimensões nestes dois zeólitos [15].

O desenvolvimento de mesoporosidade através da extracção de Si, é determinada fundamentalmente pela razão de Si/Al do zeólito. Com efeito, devido à presença da carga negativa dos tetraedros AlO₄⁻ a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH⁻ é prejudicada em comparação com a clivagem relativamente fácil da ligação Si-O-Si na ausência de alumínios vizinhos. O número de alumínios da rede é pois determinante para o processo de extracção de Si e, conseqüentemente, para a formação de mesoporos, tal como se esquematiza na Figura 4 para o zeólito ZSM-5 [8].

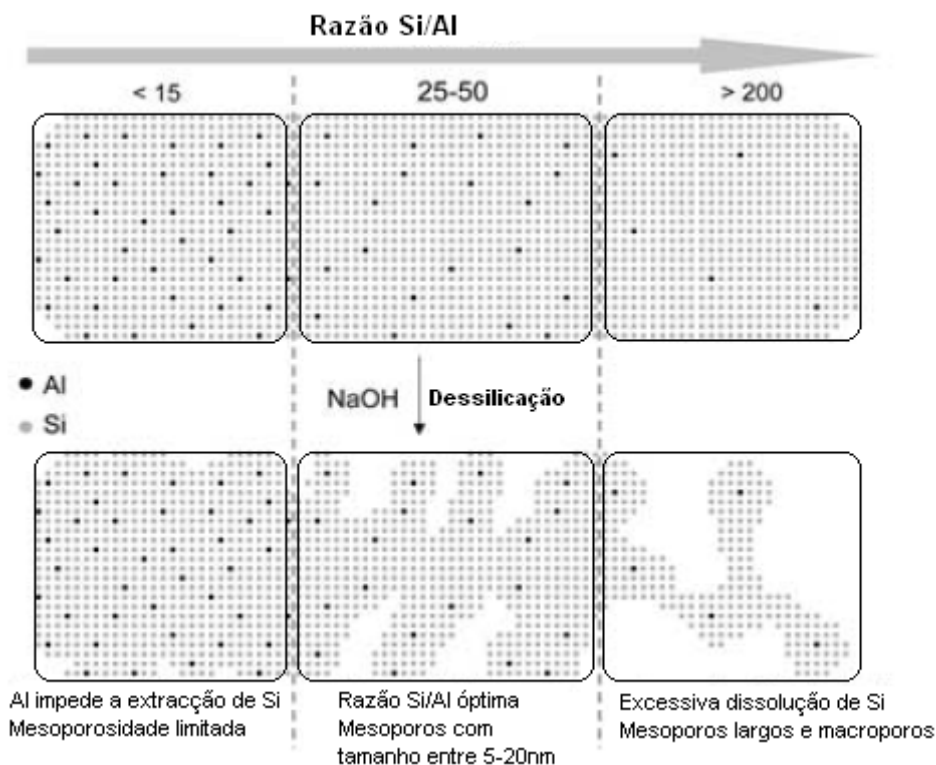


Figura 4: Influência da razão Si/Al na dessilicação do zeólito ZSM-5 [8].

Assim, o zeólito ZSM-5 com elevados teores de Al, é relativamente inerte à extracção de silício. Isto acontece porque a maioria dos átomos de Si são estabilizados perto de tetraedros AlO_4^- . Por conseguinte, estes materiais apresentam um grau relativamente baixo de dissolução de silício e mesoporosidade limitada.

Por outro lado, para baixos teores de Al, ocorre a extracção substancial de Si, proporcionando um desenvolvimento de mesoporos largos, devido à excessiva dissolução de Si [8].

A razão de Si/Al considerada ideal para ocorrer o processo de dessilicação no caso do zeólito ZSM-5 situa-se entre 25-50 [8,45], conduzindo a um grau relativamente moderado de extracção de Si, a partir do qual ocorre formação de mesoporos com dimensões consideráveis. De acordo com Groen *et al.* a preservação das propriedades ácidas dos zeólitos quando submetidos a tratamentos alcalinos está relacionada com a re-aluminação das espécies de alumínio extraídas, que promovem maior acessibilidade aos centros ácidos disponíveis [8].

Para além da influência da razão Si/Al existem diversos parâmetros que influenciam o desenvolvimento de mesoporosidade através da dessilicação e que, portanto, necessitam de ser otimizados, tais como: o tempo de tratamento, a



temperatura e a concentração de agente alcalino [45]. Estes parâmetros dependem das características das estruturas zeolíticas que são utilizadas, como foi dito anteriormente, e estão já documentados em bibliografia [15, 33].

O presente trabalho vem na sequência de uma Tese de Mestrado [33], na qual se reproduziram as condições de dessilicação para os zeólitos ZSM-5, BEA, FER e MOR por tratamentos alcalinos, de acordo com as condições experimentais optimizadas por Groen *et al.* [15]. Posteriormente optimizou-se as condições de dessilicação do zeólito MOR, nomeadamente temperatura, tempo e concentração de NaOH e alguns dos resultados obtidos foram publicados num artigo científico [46].

A modificação da estrutura porosa da mordenite por tratamentos alcalinos [33,46], promove a formação de mesoporosidade intra-cristalina, enquanto preserva os microporos característicos da estrutura e o mais importante, as propriedades ácidas não são significativamente alteradas. Para além disso, observa-se que os mesoporos formados são de dimensões superiores aos obtidos por tratamentos de desaluminação tradicionais.

- *Tratamentos de dessilicação sob o efeito da radiação por microondas*

A radiação por microondas é uma forma de radiação electromagnética de baixa frequência do espectro electromagnético (desde 300 até 300 000 MHz). Nesta gama de energia, a estrutura molecular não é afectada, apenas a rotação molecular é que sofre alterações [47,48].

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

A radiação por microondas é geralmente usada em reacções muito demoradas, cujas energias de activação são bastante elevadas. Assim, as reacções que exigem muitas horas ou mesmo dias, podem ser realizadas em minutos por acção de radiação de



microondas [44]. Esta é uma técnica promissora, porque em comparação com o aquecimento convencional, permite gerar mesoporosidade de uma forma rápida, simples e utilizando energia de modo mais eficiente. Sónia Abelló e Javier Pérez-Ramirez [44], descreveram pela primeira vez o efeito do tratamento alcalino por acção de radiação microondas na formação de mesoporosidade no zeólito ZSM-5, comparando este tratamento com o convencional.

Este método de tratamento alcalino pode ser alargado e aplicado a outras famílias de zeólitos como é o caso do zeólito FER, cujos tempos de dessilicação pelo método convencional são muito demorados [44, 48].

O processo de dessilicação por acção de radiação microondas e pelo método convencional foram utilizados no presente estudo, explorando não só as diferenças das amostras tratadas em termos de caracterização, mas também nos diferentes ensaios catalíticos onde foram usadas. Este estudo, deu origem a um artigo científico [49] (sujeito ainda a revisão), no qual se compara os dois tipos de tratamentos alcalinos e os principais impactos dessas modificações na estrutura do zeólito na reacção de isomerização de *m*-xileno.

I.3. Caracterização de catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogéneos é fundamental para se poderem explicar e prever algumas das suas principais propriedades: actividade, selectividade e estabilidade [2].

São várias as características que determinam as propriedades catalíticas dos zeólitos:

- O tipo e grau de perfeição da estrutura;
- A composição química global e, sobretudo, a composição da malha elementar;
- O tamanho e a forma das cristalites;
- As propriedades de adsorção;
- A natureza, localização, concentração e força dos centros activos.

Determinar todos estes elementos requer não só bastante tempo, mas também um grande número de técnicas. Por isso é necessário determinar as características do catalisador que se consideram mais relevantes para a reacção em causa, tendo em atenção o eventual efeito das propriedades não caracterizadas [1].



Sendo a catálise essencialmente um fenómeno de superfície, o conhecimento da área específica do catalisador será importante para a interpretação da sua actividade catalítica. Por outro lado, o mecanismo das reacções catalíticas heterogéneas envolve etapas de natureza física (transporte dos reagentes desde a fase fluida até os centros activos, e vice-versa para os produtos), cujas velocidades dependem das dimensões dos poros. Sendo assim, é também essencial conhecer o tamanho médio dos poros ou, melhor ainda, a distribuição de tamanhos. A topologia e dimensões dos poros são particularmente importantes no caso de alguns catalisadores, como os zeólitos, que têm poros com dimensões análogas às das moléculas dos reagentes, sendo portanto capazes de seleccionar pelo seu tamanho as moléculas envolvidas nas reacções que catalisam [2]. O acesso das moléculas ao interior da estrutura porosa dos catalisadores zeolíticos depende da relação entre o diâmetro dessas moléculas e o diâmetro dos poros do catalisador, e por consequência, a interpretação da actividade e selectividade dos zeólitos para uma dada reacção química exige o conhecimento da estrutura porosa do catalisador.

No presente trabalho as amostras foram caracterizadas quanto à estrutura através da difracção de raios-X (DRX) e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), quanto à textura pela adsorção de azoto a baixa temperatura e quanto à morfologia através da microscopia electrónica de transmissão (TEM). Relativamente à função ácida e metálica as amostras foram caracterizadas através da reacção modelo de isomerização de xileno e pela reacção modelo de hidrogenação do tolueno, respectivamente.

I.3.1. Caracterização estrutural

I.3.1.1. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X usando o método dos pós, assim designada devido ao número elevado de cristalites, é uma técnica importante na caracterização estrutural de materiais cristalinos, como é o caso dos zeólitos.

Entre as vantagens da técnica de DRX na caracterização de estruturas cristalinas, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a fiabilidade dos resultados obtidos



(pois o difractograma obtido é característico para cada estrutura cristalina), e por outro lado, o facto de ser uma análise não destrutiva, uma vez que possibilita a recuperação da amostra. Esta técnica, permite identificar novas estruturas bem como impurezas que coexistam nessa mesma estrutura [50].

Esta técnica baseia-se no fenómeno de difracção da radiação, que ocorre quando uma dada radiação electromagnética incide sobre partículas com planos cujas dimensões são semelhantes ao comprimento de onda dessa radiação. No caso particular da radiação na região dos raios-X, o seu comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias entre os átomos numa ligação química.

Em sólidos cristalinos, existem planos compostos pelas camadas de átomos dispostos segundo o arranjo estrutural próprio. Estes planos, apresentam uma elevada densidade atómica e consequentemente electrónica. Este facto, leva a que a quantidade de fotões difractados por colisão elástica com os electrões seja elevada, promovendo um fenómeno de interferência dos fotões difractados. Se a geometria formada pela disposição dos planos cristalinos com o ângulo de incidência da radiação permitir que os vários fotões difractados pelos diferentes planos se encontrem em fase, a interferência é construtiva e será observada a difracção [50, 51]. A Figura 5 ilustra o fenómeno de difracção de raios-X pelos planos atómicos de um sólido cristalino.

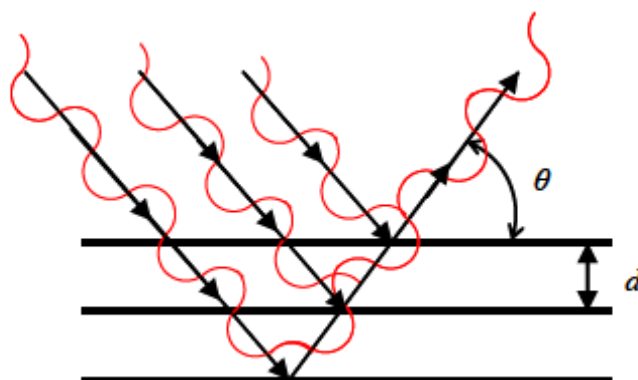


Figura 5: Difracção de raios-X segundo a Lei de Bragg [51].

Como se pode constatar, pela figura anterior, é possível que haja mais do que um plano a contribuir para a refracção de um dado ângulo, o que origina uma maior intensidade da radiação difractada a esse mesmo ângulo.

Este método utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda λ e a amostra é constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é



estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalites que estão em posição *Bragg* para uma dada família de planos hkl , isto é, uma incidência θ tal que [2]:

$$n\lambda = 2d(hkl)\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 1}$$

A equação anterior interpreta a conhecida *Lei de Bragg*, em que n , representa o número inteiro de comprimentos de onda; θ , o ângulo de *Bragg*; d , a distância entre os planos inter-reticulados; hkl , os índices de *Miller* (paralelismo com as orientações xyz), da família de planos hkl . Os índices de *Miller* são números inteiros e correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a , b e c e as distâncias de intersecções dos respectivos planos nos eixos cristalográficos [2].

Relativamente ao funcionamento do difractómetro de raios-X, é ilustrado na Figura 6 os seus principais constituintes.

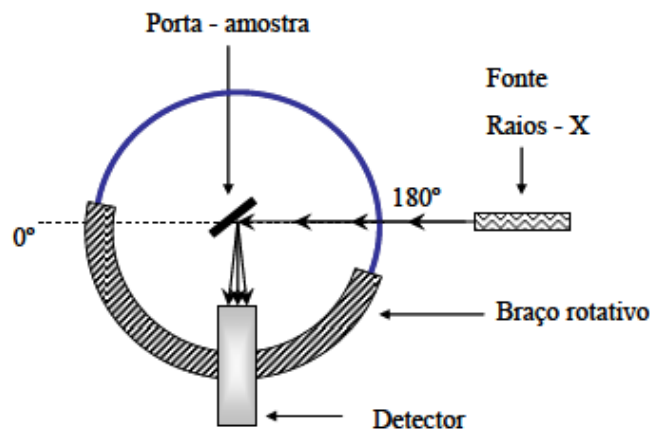


Figura 6: Esquema de um difractómetro de raios-X, evidenciando o posicionamento relativo do porta-amstras, fonte e detector [51].

Num difractómetro de raios-X como o esquematizado, o detector é montado num braço rotativo, com o porta amostras posicionado no centro da circunferência descrita pelo braço. A fonte de raios-X e a amostra encontram-se imobilizadas. A fonte contém uma unidade de aceleração de electrões que atingem um alvo de metal, gerando raios-X. O feixe de fotões é direccionado à amostra de forma contínua, enquanto o detector percorre os vários ângulos 2θ . São contabilizados os fotões de raios-X que



atingem o detector para cada ângulo e o difractograma final é obtido traçando a intensidade da radiação detectada em função do ângulo 2θ [50, 51].

I.3.1.2. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) é uma técnica muito útil em análise estrutural de compostos. Por ser um método simples, expedito e de baixo custo, é a técnica qualitativa ideal para uma caracterização preliminar. Como qualquer outra técnica espectroscópica, a técnica de FTIR baseia-se nas interações da matéria com radiação electromagnética. A região do espectro electromagnético utilizada é a região do infravermelho (780-300 000 nm) [51].

Esta radiação é absorvida pela molécula e o relaxamento é efectuado por variação de estados vibracionais. O tipo de estados vibracionais e os respectivos comprimentos de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula. Por este motivo, o espectro de absorção de infravermelho de uma dada molécula é característico da mesma, o que confere a esta técnica uma aplicabilidade qualitativa útil [51].

O desenvolvimento da electrónica digital nestes últimos anos, permitiu um avanço na espectroscopia de infravermelho com a introdução nos aparelhos a transformada de *Fourier* que, em vez de obterem o espectro fazendo medições a várias frequências de radiações, obtém-se um *interferograma* que contém a informação necessária para a construção do espectro com aspecto convencional através de uma transformada de *Fourier*, permitindo uma maior rapidez de análise e maior sensibilidade [2].

A Figura 7 apresenta o espectro de infravermelho característico de um zeólito com as diferentes regiões assinaladas.

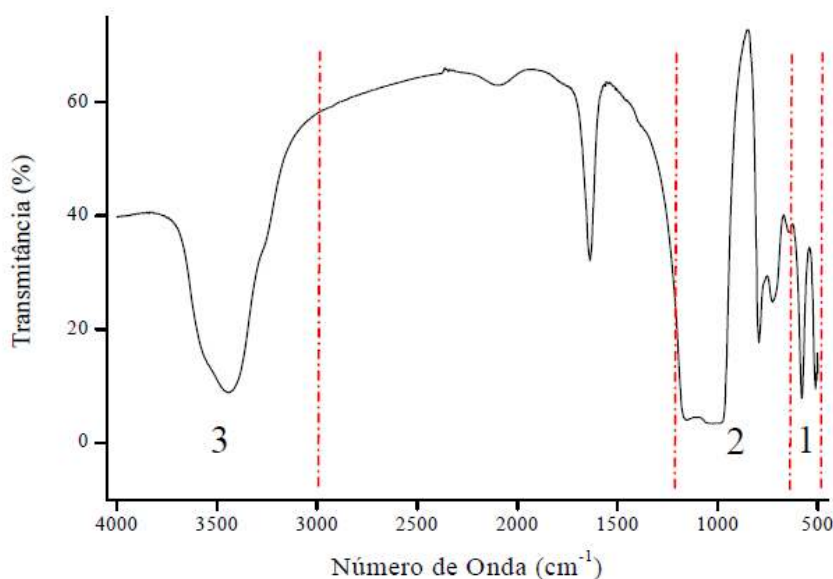


Figura 7: Espectro de infravermelho característico das estruturas zeolíticas, apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T (2) e dos grupos OH (3) [51].

Um espectro de infravermelho típico de um zeólito compreende essencialmente três zonas características. A primeira, entre 500 e 650 cm^{-1} refere-se às vibrações do anel duplo. Entre 650 e 1200 cm^{-1} encontram-se as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T. As vibrações a frequências superiores a 3000 cm^{-1} são referentes aos grupos OH [51].

No presente estudo, a análise deste tipo de resultados centrou-se nas bandas localizadas na região do espectro de infravermelho compreendida entre 1250 e 450 cm^{-1} que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico do zeólito. As alterações na composição da rede cristalina, de acordo com os dados da literatura [1], estão relacionadas com as posições das bandas na região das vibrações da rede, o que permite fazer uma estimativa da razão Si/Al da rede através da análise dos espectros de infravermelho. Encontra-se normalmente uma relação linear decrescente entre o número de onda das bandas compreendidas entre 1250 e 450 cm^{-1} e a fracção molar de alumínio na rede (x_{Al}). A diminuição das frequências de vibração com o aumento do teor em Al explica-se pela diminuição do valor médio da constante de forças das ligações T-O: a ligação Al-O é mais longa que a ligação Si-O e o alumínio é mais electronegativo que o silício.



Existem diversos estudos de análise de infravermelho, em processos de desaluminação, relativos às principais regiões de vibração da estrutura do zeólito, que correspondem à região assinalada com o número 2 na Figura 7. No entanto, conhecem-se muito poucos estudos onde este tipo de análise é feito quando os tratamentos pós-síntese incidem sobre a dessilicação. Contrariamente ao que ocorre na desaluminação, cujos números de onda das bandas desta região vão sendo cada vez maiores à medida que os tratamentos vão sendo mais severos, na dessilicação sucede o contrário, uma vez que se promove a remoção de Si da rede do zeólito, a razão Si/Al irá diminuir. Existe já uma correlação matemática publicada [33,46], que resultou de estudos efectuados sobre amostras de zeólito MOR idênticos às usadas neste trabalho.

A espectroscopia de infravermelho tem algumas limitações, já que a baixa transmitância de algumas amostras sólidas impede a utilização extensiva dos aparelhos ditos “normais” de infravermelho. Esta limitação deve-se ao facto de a razão sinal-ruído ser muito baixa em condições de alta absorvância, o que obrigaria a amplificadores de elevada qualidade, normalmente não acessíveis [2].

Além da caracterização estrutural, a técnica de FTIR permite ainda detectar a presença de compostos orgânicos no zeólito, nomeadamente complexos de metais imobilizados na estrutura, pela observação das regiões não absorventes do espectro do zeólito [51].

I.3.2. Caracterização textural

O conhecimento dos parâmetros texturais, como a área específica, o volume e distribuição de tamanho de poros, contribui para uma melhor compreensão do comportamento de um catalisador num dado processo, uma vez que a extensão da superfície é determinante para uma distribuição eficiente dos centros cataliticamente activos, enquanto que o tipo de porosidade pode afectar a acessibilidade e o processo de difusão de moléculas de reagentes e produtos através da estrutura porosa. Na maioria dos casos, o progresso da reacção é influenciado tanto pelo tamanho como pela forma dos poros [52,53].

I.3.2.1. Definições gerais e terminologia

No contexto de adsorção física, os poros são correntemente classificados de acordo com a sua dimensão. A classificação dos poros tal como hoje é conhecida foi normalizada pela IUPAC, considerando-se três categorias: microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos são os poros cuja abertura não excede os 2 nm, os mesoporos têm uma abertura entre 2 a 50 nm e, no caso dos macroporos a abertura é maior que 50 nm. Os microporos podem ainda classificar-se em ultramicroporos (dimensões menores que 0,7 nm) e supermicroporos (dimensões entre 0,7 e 2 nm) [25].

Na Figura 8 pode-se observar um esquema de um processo de adsorção.

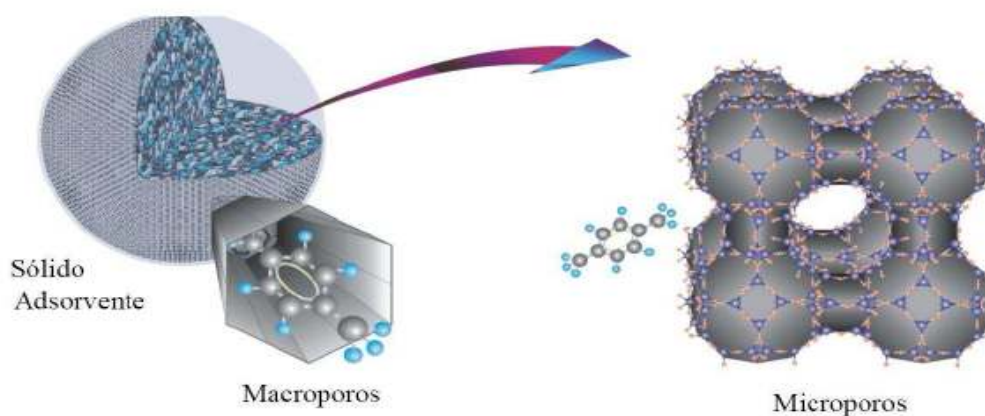


Figura 8: Representação esquemática do processo de adsorção [54].

A adsorção é caracterizada pela retenção de gases ou vapores na superfície de um sólido ou líquido. Quando um gás ou um vapor entra em contacto com o sólido, parte deste desloca-se e acumula-se junto à superfície do sólido, originando uma interface gás-sólido [55].

A adsorção pode ser classificada em adsorção física ou adsorção química. O fenómeno de adsorção física é um fenómeno que ocorre sempre, quer seja acompanhada pela adsorção química ou não, e ocorre quando um gás (o adsorvato) é colocado em contacto com uma superfície sólida (o adsorvente) [53].

As forças envolvidas na adsorção física são as mesmas que são responsáveis pela condensação de vapores e de desvios ao comportamento de gases ideais. Estão incluídas as forças de “dispersão”, atractivas a longas distâncias e repulsivas a curtas distâncias, podendo também existir forças electrostáticas devido a dipolos permanentes, que possam existir entre as moléculas do fluido e/ou no sólido [53, 55].



O ponto de partida para a caracterização textural de um material por adsorção física de gases é a determinação da isotérmica de adsorção, normalmente apresentada sob a forma gráfica da quantidade adsorvida por unidade de massa de sólidos (n^{ads} em mmol g^{-1}) em função da pressão relativa (p/p^0), a uma temperatura constante (p^0 é a pressão de saturação do adsorvato). A forma da isotérmica e a sua interpretação qualitativa, baseada nos possíveis mecanismos envolvidos, pode fornecer informações preliminares valiosas, mas é claro que, nem sempre são conclusivas sobre as características dos materiais [52,53].

I.3.2.2. Isotérmicas de adsorção

Segundo a IUPAC as isotérmicas podem ser classificadas em seis tipos. A classificação de I a V foi inicialmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (classificação B.D.D.T.) [53]. Em 1958 foi proposto um sexto tipo de isotérmicas, pelo que, actualmente, a classificação da IUPAC contempla seis tipos de isotérmicas, como mostra a Figura 9.

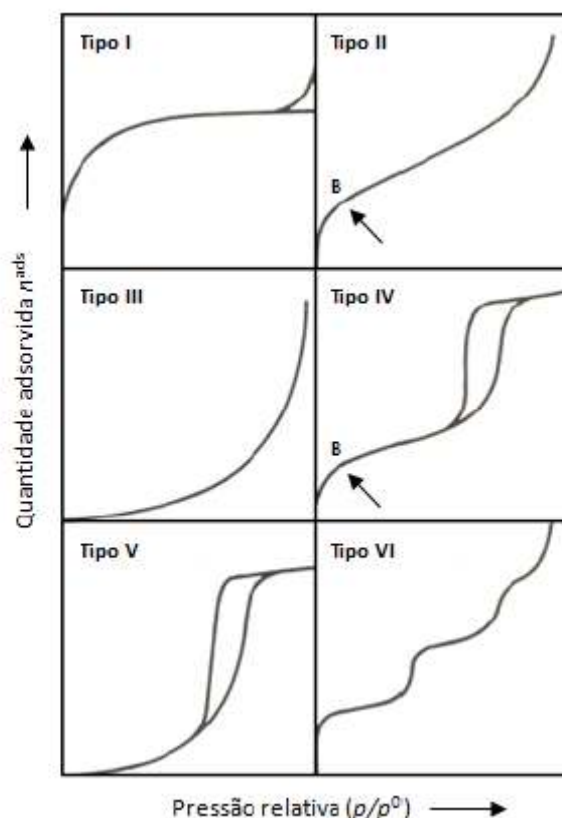


Figura 9: Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação da IUPAC. Ponto **B**: indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada [55].



A *Isotérmica do tipo I*, ou isotérmica de *Langmuir*, é característica de materiais microporosos com forte afinidade para o adsorvato e com pequena área de superfície externa aos microporos, como é o caso dos zeólitos. Estas isotérmicas são côncavas em relação ao eixo das abcissas e os declives da parte inicial da isotérmica, são indicativos das dimensões da microporosidade (quanto mais rectangular for a curva, mais estreitos são os microporos). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p^o \rightarrow 1$, dependente do volume de microporos, ficando o preenchimento dos microporos completo a pressões relativas baixas e, como consequência, a isotérmica atinge um patamar à medida que a área de superfície externa fica disponível para futuras adsorções [52,53,55].

A *Isotérmica do tipo II* é característica de um sólido não poroso ou macroporoso. A inexistência de um patamar é indicativa de adsorção em monocamada-multicamada. O ponto B assinalado, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada [52,55,56].

A *Isotérmica do Tipo III* é característica de materiais não porosos mas restrita a alguns sistemas, sendo este tipo de isotérmica pouco frequente. A natureza convexa em relação ao eixo das pressões, indica uma adsorção menos energética do que ocorre por exemplo na isotérmica do tipo II. Neste caso, as interacções entre as moléculas de adsorvato são mais fortes do que as interacções superfície-adsorvato, e assim, a configuração da isotérmica indica que quanto maior o número de moléculas adsorvidas, maior a probabilidade de uma molécula se adsorver [52,55].

A *Isotérmica do Tipo IV* indica claramente a presença de mesoporos (2-50 nm). Para valores de pressões relativas baixas, a isotérmica não é muito diferente da do tipo II, ocorrendo posteriormente um patamar a pressões relativas elevadas. O aparecimento do ciclo de histerese deve-se à condensação capilar no interior dos mesoporos [52,53].

A *Isotérmica do tipo V* é semelhante à do tipo III, resultante da fraca interacção entre adsorvato-adsorvente. Este tipo de isotérmica é pouco comum e difícil de interpretar [52].



A *Isotérmica do tipo VI*, revela um processo de adsorção gradual de camada em camada. Observa-se em sólidos não porosos, com superfícies muito uniformes, definindo cada patamar o completo preenchimento de uma camada. A altura do patamar corresponde à capacidade da monocamada em cada uma das camadas adsorvidas [52,55,57].

Na adsorção de gases em sólidos porosos, a curva correspondente à adsorção (tipo IV e V) pode não coincidir com a curva de desadsorção, obtida no sentido inverso, a este fenómeno dá-se o nome de histerese.

O fenómeno de histerese nas isotérmicas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, na medida em que na fase de desadsorção o adsorvato condensado precisa de uma pressão relativamente menor do que a correspondente na fase de adsorção, de forma a poder passar novamente ao estado gasoso [55,56].

Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histerese, como mostra a Figura 10, a que correspondem diferentes estruturas de poros [56]:

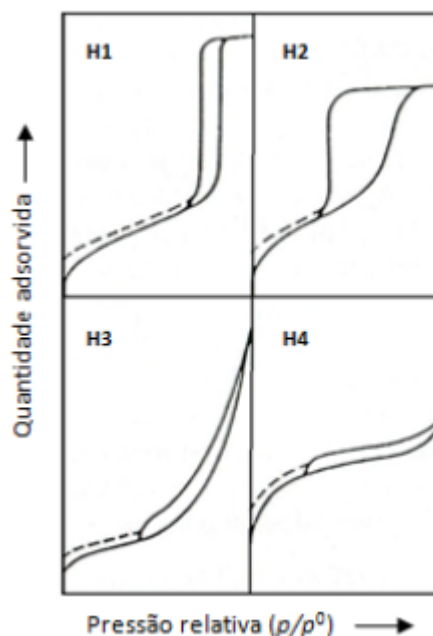


Figura 10: Classificação dos ciclos de Histerese segundo a IUPAC [55].

- Histerese do tipo H1, caracterizada por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente



está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Daqui resulta uma distribuição apertada dos tamanhos de poros. Sendo assim, é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de tamanhos de poros.

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

- Histerese tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p^0=1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

- Histerese tipo H4, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda.

Por vezes, e em particular para sistemas que apresentam microporos, observa-se com frequência a histerese até baixas pressões. Este fenómeno está associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção química irreversível [56].

Na caracterização de materiais a partir de isotérmicas de adsorção, é necessária a utilização de vários métodos de forma a analisar os dados experimentais e determinar parâmetros que caracterizem texturalmente os materiais. Serão, de seguida, descritos alguns métodos e modelos empregues na análise de isotérmicas de adsorção.

I.3.2.3. Modelos de análise de isotérmicas de adsorção

No presente trabalho, a adsorção de gases foi realizada utilizando azoto à sua temperatura normal de ebulição (-196 °C), devido à facilidade de se obter com elevado grau de pureza e também pelo facto de ser experimentalmente fácil de atingir e manter a temperatura de -196 °C, recorrendo a um banho criogénico de azoto líquido.

Com os dados obtidos a partir das isotérmicas de adsorção, é possível determinar os vários parâmetros de forma a caracterizar as diferentes amostras [55].

É usual utilizar o modelo de B.E.T., proposto por Brunauer, Emmett e Teller, no entanto neste trabalho não foi aplicado este modelo dado que para sólidos microporosos,



como é o caso dos zeólitos, o significado da área de B.E.T. é pouco preciso, uma vez que o potencial de adsorção criado no interior dos microporos é bastante superior ao que se observaria se a mesma superfície fosse completamente plana, levando por isso a um aumento considerável das quantidades adsorvidas. Esta é uma das razões pela qual é aconselhada a utilização da designação “área específica aparente” aos valores determinados pela aplicação deste modelo em sólidos microporosos, pois estes valores podem não representar a área superficial dos sólidos, mas sim a área equivalente de uma superfície não porosa nas condições definidas pelo modelo de B.E.T. [53,55].

Apesar de não ter sido utilizado, o modelo de B.E.T. é apresentado no próximo ponto do trabalho, de uma forma muito resumida.

A caracterização textural de sólidos microporosos pode ser obtida através da análise de isotérmicas recorrendo a métodos empíricos que se baseiam numa comparação entre a isotérmica experimental e isotérmica padrão (referência) de um material não poroso, com uma composição similar à do material em estudo. O método t (método introduzido por Lippens e de Boer [58]) e o método α_s (método de Sing [59]), recorrem a este tipo de análise e permitem determinar o volume microporoso. O método α foi utilizado neste trabalho e será descrito mais à frente.

- Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

A teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) em 1938, é a mais utilizada para a determinação da área de superfície específica. O modelo e os pressupostos subjacentes à equação de B.E.T. admitem um equilíbrio dinâmico adsorção-desorção, mas inclui a possibilidade de se formarem múltiplas camadas adsorvidas [52, 56]:

A teoria cinética de adsorção em monocamada-multicamadas, apresenta a seguinte equação [52,53]:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad \text{Eq. 2}$$

onde n_m é a capacidade da monocamada (mol g^{-1}), que é definida como a quantidade de adsorvato necessário para cobrir a superfície da unidade de massa de material em uma



única camada molecular completa. O parâmetro c está relacionado com a energia molar de adsorção na primeira camada, dada por

$$c = \exp\left(\frac{E_l - E_L}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3}$$

Os parâmetros E_l e E_L , representam respectivamente o calor de adsorção relativo à primeira camada e o calor de condensação de vapor [2].

Se a relação $(p/p^0)/[n^{ads}(1-p/p^0)]$ versus p/p^0 é linear, o valor de n_m pode ser obtido a partir do declive, $a = (c-1)/(n_m \cdot c)$, e o valor de c através da intersecção da recta, $b = 1/(n_m \cdot c)$. Logo, $n_m = 1/(a+b)$.

O valor de c não permite calcular a energia de adsorção da primeira camada, dá apenas uma indicação qualitativa. Quanto maior é a energia de adsorção da primeira camada, maior é o valor c . Considerando a definição do n_m , torna-se compreensível que este pode ser convertido em uma área de superfície específica, A_s :

$$A_s = n_m \alpha_m N_A \quad \text{Eq. 4}$$

onde α_m é a área ocupada por uma molécula em monocamada e N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Há, portanto, dois aspectos dos quais a área de superfície depende: a maneira correcta de obter n_m e determinar o seu significado físico, e a validade do parâmetro α_m considerado [52].

- Método t e α_s

O método α e t permitem determinar o volume microporoso. Estes métodos baseiam-se numa curva de referência constituída por uma isotérmica do 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 [57].

No método t , a isotérmica experimental é transformada numa curva t , representada pela razão n^{ads}/n_m para um dado p/p^0 versus t , que representa a espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso, que pode ser estimado pela seguinte relação:

$$t = (n^{ads} / n_m) \sigma \quad \text{Eq.5}$$



Sendo, n^{ads} a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, n_m a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e σ a espessura média de uma única camada adsorvida. Para o cálculo do parâmetro t , utiliza-se a expressão de Harkins-Jura [57]:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p^0)} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. 6}$$

Este método tem como limitação o facto de depender da determinação da monocamada do material de referência.

No método α_s , n_m é substituído por n_s que representa a quantidade adsorvida a uma dada $(p/p^0) = 0,4$ de forma a garantir o preenchimento dos microporos. Assim, a isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso (curva α_s) é obtida pelo gráfico α_s versus p/p^0 , sem ser necessário determinar a capacidade da monocamada [57].

A Figura 11 representa as diferentes curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes.

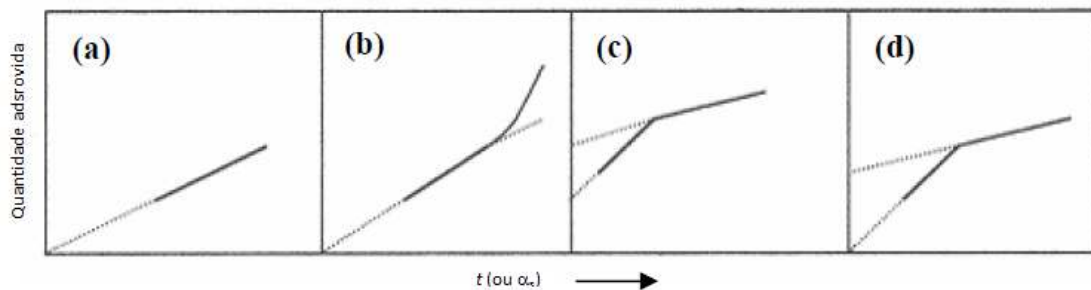


Figura 11: Representações das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes [60].

No caso (a), a representação é linear desde a origem, o que traduz a presença de um sólido com características de textura idênticas à do sólido de referência, isto é, sem porosidade, em que a adsorção se processa inicialmente em mono e depois em multicamada.

No caso (b), observa-se um desvio positivo para valores elevados de α_s , que revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é microporoso.

No caso (c) e (d), os desvios negativos para baixos valores de α_s , indicam a existência no adsorvente de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas [57].



I.3.3. Caracterização morfológica

A microscopia electrónica permite a observação directa da morfologia de partículas ou agregados de partículas com uma ampliação ajustável na gama de 10^{-4} - 10^{-10} m. A partir das imagens, é possível obter 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 portanto adequada para a caracterização da forma e tamanho das cristalites dos zeólitos [33, 53].

Existem fundamentalmente três tipos de técnicas de microscopia electrónica: a microscopia electrónica de transmissão convencional, TEM (do acrónimo inglês *transmission electron microscopy*), é uma técnica muito útil na avaliação do tamanho de partículas; a microscopia de transmissão electrónica de varrimento, STEM, (do acrónimo inglês *scanning transmission electron microscopy*), e a microscopia electrónica de varrimento, SEM (do acrónimo inglês *scanning electron microscopy*) [53].

No presente estudo utilizou-se a TEM, uma vez que esta técnica possui um elevado poder de resolução, permitindo distinguir partículas da ordem dos 0,2 nm em estruturas zeolíticas [2].

A observação directa das partículas por TEM, permite observar as reais dimensões das partículas e ainda fazer uma estimativa da distribuição dos tamanhos. No entanto, para que os valores obtidos possam ser considerados representativos, é necessário realizar várias micrografias e analisar um número muito elevado de partículas [2].

I.3.4. Caracterização da acidez

A catálise ácida é extremamente importante tanto no contexto da catálise homogénea como da catálise heterogénea. Há um grande número de reacções que são catalisadas por substâncias ácidas, e a importância dos sólidos com propriedades ácidas tem vindo constantemente a crescer dadas as grandes vantagens que eles apresentam relativamente à utilização de ácidos em fase homogénea. Estas vantagens prendem-se fundamentalmente com a facilidade de separar o catalisador do meio reaccional após a reacção, garantindo a possibilidade de reutilização, reduzindo assim a emissão de substâncias para o meio ambiente [2].



Para determinação das características dos centros ácidos desenvolveram-se métodos químicos e físicos. Estes métodos incluem a utilização de técnicas directas, como a adsorção de bases sobre centros ácidos do catalisador, ou indirectas, como a utilização de reacções modelo.

A caracterização dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reacções em causa é fundamental para interpretar de forma detalhada a sua actividade e selectividade, permitindo assim relacionar as propriedades catalíticas dos materiais com as suas propriedades ácidas.

A avaliação das características ácidas de um catalisador implica o conhecimento da natureza e força dos centros ácidos e também da densidade desses mesmos centros [2].

Relativamente à natureza dos centros ácidos, existem dois tipos: os centros ácidos de *Brönsted* e de *Lewis*. Os primeiros são capazes de ceder protões a espécies básicas, pelo que também são designados por centros protónicos. Por outro lado os centros de *Lewis*, são capazes de aceitar pares electrónicos de espécies básicas de *Lewis*.

A acidez protónica dos zeólitos provém sobretudo dos grupos hidroxilo em ponte Al(OH)Si. A actividade destes centros ácidos está relacionada com o seu número (densidade de centros ácidos), com a sua localização na rede cristalina (acessibilidade) e com a sua força. O número e a força dos centros ácidos dependem de factores como a razão Si/Al e a distribuição topológica dos átomos de alumínio e de silício na rede estrutural do zeólito [2, 61].

A formação de centros ácidos de *Brönsted* encontra-se esquematizada na Figura 12, na qual se ilustra a permuta iónica de um zeólito que inicialmente se encontrava na forma sódica. Uma maneira simples de colocar o zeólito sob a forma ácida, consiste no tratamento com sais de amónio, seguido de calcinação a temperaturas superiores a 300 °C para decompor os iões NH_4^+ em NH_3 e H^+ , não ocorrendo alteração significativa da estrutura do zeólito. Desta maneira, os centros activos formados são conhecidos como centros ácidos de *Brönsted* e o zeólito fica com a capacidade de ceder protões a um reagente adsorvido [33].

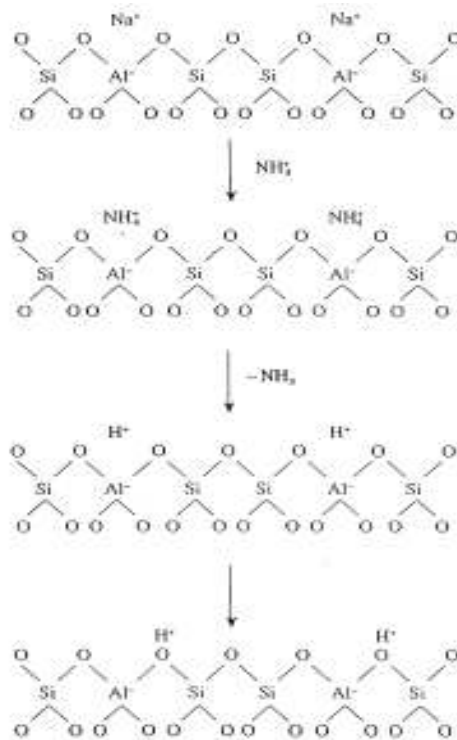


Figura 12: Formação dos centros de *Brønsted* num zeólito por permuta iónica com NH_4NO_3 [33].

Por outro lado, os centros de *Brønsted* podem ser desidroxilados a temperaturas superiores a 400 °C para formar ácidos de *Lewis* como é ilustrado na Figura 13.

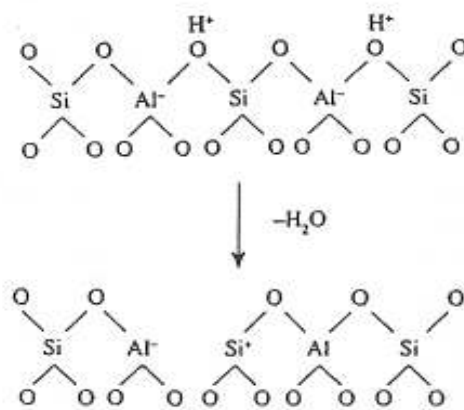


Figura 13: Formação dos centros ácido de *Lewis* por tratamentos térmicos [33].

Relativamente aos principais métodos de caracterização da acidez destacam-se os seguintes [2]:

- Métodos de titulação;
- Adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelho;



- Termos de bases;
- Reacções catalíticas modelo.

Destaque para este último ponto que foi alvo de estudo no presente trabalho e que se apresenta descrito no próximo ponto.

I.3.4.1. Reacções modelo

Os fabricantes e utilizadores de catalisadores utilizam métodos simples para a sua caracterização. Para diferentes tipos de catalisadores, foram estabelecidas algumas relações entre a sua actividade (para reacções seleccionadas) e as propriedades dos centros activos, tendo sido desenvolvido um grande número de métodos físicos e físico-químicos, não destrutivos e de fácil aplicação. Apesar destes métodos serem de grande interesse, não permitem a caracterização completa dos catalisadores devido a várias razões [2]:

- 1) as correlações estabelecidas raramente têm em conta todas as características de um catalisador, limitando-se apenas à actividade como se fosse a sua única propriedade, não considerando outras propriedades essenciais como a selectividade e a estabilidade.

- 2) os métodos físicos e físico-químicos de caracterização são efectuados em condições operatórias muito diferentes das escolhidas para a reacção, o que faz com que a superfície caracterizada seja frequentemente diferente da responsável pela reacção catalítica. Esta diferença é muitas vezes ampliada pelos rápidos fenómenos de desactivação que frequentemente acontecem durante o período inicial de utilização do catalisador, afectando os seus centros activos e o meio que os circunda.

Todas estas razões levam à opção pela utilização de reacções modelo, actuando em condições operacionais definidas. É no entanto importante referir que embora os métodos físicos e físico-químicos não permitam uma caracterização completa do catalisador, eles são essenciais para a compreensão do mecanismo das reacções (natureza dos centros activos, intermediários reaccionais) e para o desenvolvimento de novos catalisadores ou melhoramento dos catalisadores já existentes.



As reacções modelo sobre os zeólitos têm sido objecto de um grande número de estudos mecanísticos, dada a utilização dos zeólitos ácidos como catalisadores nos processos mais importantes da Refinação do Petróleo e da Petroquímica. As principais conclusões relativas a estes estudos mostram que somente os centros de acidez protónica do zeólito são activos nestas reacções. Não existe nenhum argumento definitivo a favor da actividade dos centros de *Lewis*, apesar de presentes em quantidades apreciáveis nos catalisadores zeolíticos [1]. No entanto, alguns autores defendem que os centros de *Lewis* podem participar em algumas reacções, isoladamente ou potenciando a actividade dos centros protónicos vizinhos [62].

O principal objectivo da utilização de reacções modelo na caracterização de catalisadores industriais é avaliar a sua actividade, selectividade e estabilidade. Além disso, as reacções modelo são também uma ferramenta muito eficiente para a caracterização dos centros activos e do meio que os circunda nomeadamente a porosidade [2].

A escolha da reacção modelo e das condições operacionais é muito importante, devendo obedecer aos seguintes pontos [2]:

- A reacção deve ser tão simples quanto possível para uma análise completa da mistura reaccional e deste modo permitir uma determinação muito precisa da velocidade de reacção principal e das reacções secundárias (caso existam).

- A reacção principal deve ser catalisada por um só tipo de centros; as reacções que nas mesmas condições operatórias ocorrem em vários tipos de centros devem ser excluídas.

- As condições operatórias devem ser escolhidas de maneira a que a reacção não esteja limitada pelos fenómenos de transporte de massa e calor (operação em regime químico). Para as reacções reversíveis, a velocidade de conversão para o equilíbrio termodinâmico deve ser suficientemente elevada para permitir calcular com precisão a velocidade de reacção.

O interesse das reacções modelo é permitir caracterizar os catalisadores “frescos” mas também os catalisadores depois da sua estabilização e até mesmo depois da desactivação. Nos próximos pontos são descritas as reacções modelo que foram usadas para caracterizar os catalisadores em estudo.



I.3.4.1.1. Reacção de isomerização de xilenos

No âmbito deste trabalho, a reacção de isomerização de xilenos é explorada unicamente como reacção modelo, apesar de ser também uma reacção com elevado interesse industrial. Pretende-se assim verificar qual a influência dos tratamentos de dessilicação na acidez dos catalisadores e por outro lado averiguar se há alterações na porosidade dado que a distribuição dos produtos depende da selectividade de forma aos produtos de reacção e aos estados de transição.

De seguida é apresentada uma breve descrição deste processo industrial e posteriormente é explicado em pormenor a aplicabilidade desta reacção como reacção modelo.

A nível industrial o principal objectivo desta reacção é produzir *p*-xileno, cuja importância reside no facto de ser usado na fabricação de fibras, resinas e filmes de PET (politereftalato de etileno).

A fracção C₈ aromática (xilenos e etilbenzeno) provém essencialmente do *reforming* catalítico (> 80%). Nesta corrente a mistura de xilenos encontra-se em equilíbrio termodinâmico (cerca de 25% de *p*-xileno, 50% de *m*-xileno e 25% de *o*-xileno) e contém aproximadamente 20% de etilbenzeno [2, 63-65].

O custo de separação do etilbenzeno (por destilação) é demasiado elevado, assim, apenas se procede à separação do *p*-xileno e eventualmente do *o*-xileno. O isómero *para* é obtido por separação selectiva sobre um zeólito: processos *Parex* (UOP), *Aromax* (Toray) ou *Eluxyl* (IFP). A fracção C₈ residual é então transformada numa unidade de isomerização, cujo principal objectivo é obter uma mistura de xilenos correspondente à composição de equilíbrio e, ao mesmo tempo transformar o etilbenzeno em produtos valorizáveis (xilenos e benzenos). A isomerização de xilenos faz-se por catálise ácida enquanto que a transformação do etilbenzeno – isomerização em xilenos ou hidrodealquilação em benzeno e etano – exige catalisadores bifuncionais [2]. Na Figura 14 apresenta-se a representação tridimensional dos isómeros de xileno e do etilbenzeno.

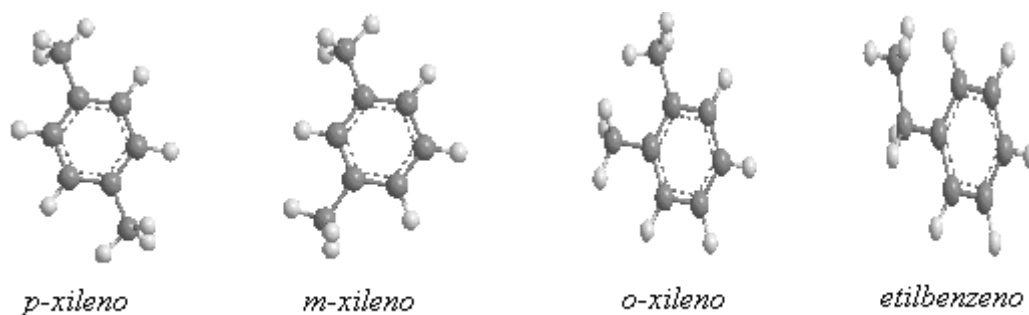


Figura 14: Representação tridimensional dos isômeros de xileno e do etilbenzeno [66].

Os xilenos são utilizados em grande escala, não só como solventes industriais mas também como moléculas precursoras dos intermediários que intervêm na produção de vários polímeros. A Figura 15 ilustra as suas principais aplicações [64].

O isômero *orto* é um precursor do anidrido ftálico. O isômero *para* é o mais utilizado, é oxidado a ácido tereftálico, que é usado na produção de tereftalato de polietileno. O uso de películas de poliéster e fibras está em expansão, com grande parte do crescimento vindo da região do Pacífico [64].

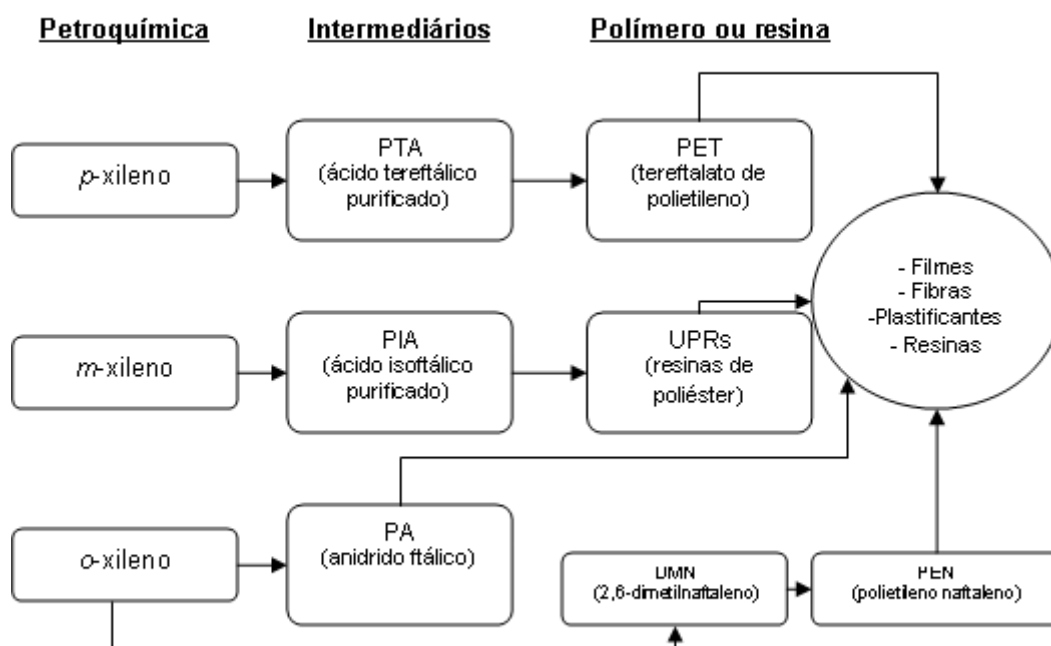


Figura 15: Principais produtos obtidos a partir dos isômeros *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno [64].



A utilização deste tipo de reacção como modelo requer várias considerações, as quais vão ser descritas a seguir.

A isomerização de xilenos efectua-se por catálise ácida e é usada como reacção modelo de forma a caracterizar a acidez e a porosidade do catalisador. Este tipo de reacção apresenta um mecanismo monomolecular (intramolecular) e bimolecular (intermolecular) [65].

A temperatura deste tipo de reacção depende directamente da acidez do catalisador. No caso de estruturas zeolíticas a temperatura de reacção deve situar-se entre 250 °C e 450 °C, por outro lado para catalisadores de possuam centros ácidos de força média as temperaturas já se situam entre 380-500 °C, como é o caso da sílica-alumina [63].

Acima de 300 °C ocorre essencialmente isomerização intramolecular, enquanto que abaixo de 200 °C o processo predominante é intermolecular. Seja qual for a temperatura, o processo intermolecular é mais favorecida com zeólitos do que com sílica-alumina. Esta observação pode estar relacionada com: 1) as diferenças na natureza dos centros activos - os centros de *Brönsted* para a isomerização intramolecular, enquanto que os centros de *Lewis* ou o par de centros *Brönsted-Lewis* para o mecanismo intermolecular; 2) as diferenças no número de centros ácidos envolvidos na isomerização intramolecular (apenas um) e no mecanismo bimolecular (dois centros adjacentes); 3) maior concentração de reagentes nos poros do zeólito, favorecendo a reacção bimolecular [65].

O processo monomolecular, tem como etapa cineticamente limitante a transposição 1,2 de metilo nos iões benzénio intermediários como mostra a Figura 16.

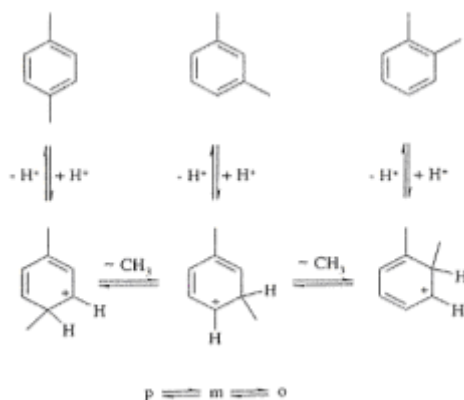


Figura 16: Mecanismo monomolecular de isomerização de xilenos [1].



Este mecanismo permite explicar que sobre vários catalisadores (zeolíticos ou não) e na ausência de limitações difusionais se observa o esquema sucessivo orto \leftrightarrow meta \leftrightarrow para, e que as velocidades de isomerização do *m*-xileno em *o*- e *p*-xileno sejam bastante semelhantes [1].

No entanto o isómero *para* (o mais pequeno), pode ser significativamente favorecido a partir do *m*-xileno, no caso de zeólitos de tamanho de poros intermédios, como o MFI. Neste caso, a saída preferencial do *p*-xileno está relacionada com a selectividade de forma ao produto.

A selectividade de um catalisador depende do tamanho e da forma dos poros deste. Assim, apenas certas moléculas penetram no interior do catalisador ou apenas certos produtos se difundem para o exterior. A selectividade de forma aos produtos ocorre quando as moléculas de produtos volumosos não se conseguem difundir para o exterior do zeólito e, uma vez formadas, ou são convertidas em moléculas mais pequenas ou originam depósitos no interior do poro, causando o bloqueio do poro, a Figura 17 ilustra o tipo de selectividade descrito [1].

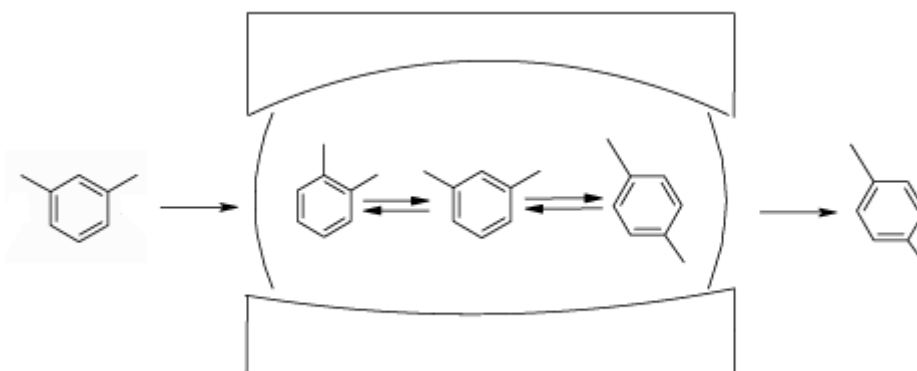


Figura 17: Selectividade de forma aos produtos de reacção de isomerização para o caso particular do zeólito MFI [67].

Dos três isómeros o *p*-xileno é o mais pequeno logo difunde-se com mais facilidade nos poros estreitos do zeólito MFI. Diferente é o que acontece no zeólito estudado (mordenite), uma vez que este possui poros largos, logo não é sensível a este tipo de selectividade [1].

A isomerização de xilenos por um mecanismo bimolecular, proposto por Corma *et al.* [68] envolve uma primeira etapa (1) de dismutação dos xilenos (etapa cineticamente limitante), seguida de uma série de etapas (2) de transalquilação entre trimetilbenzenos e xilenos como é ilustrado na Figura 18 [1].

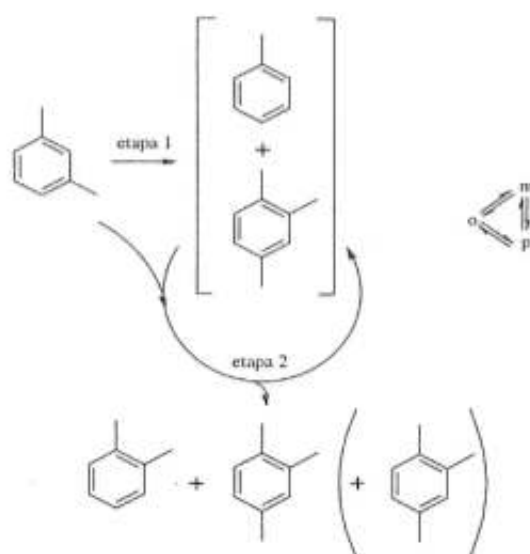


Figura 18: Mecanismo bimolecular de isomerização de xilenos [1].

Em estudos anteriores [69,70,71], foram utilizados neste tipo de reacção zeólitos de poros largos como a mordenite, zeólito beta e Y, de forma a reduzir os efeitos estereoquímicos relativamente a reagentes demasiado volumosos bem como espécies intermediárias. No entanto, estes catalisadores desactivam com muita facilidade devido à formação de coque.

Outros estudos, demonstram que o mecanismo bimolecular não ocorre em zeólitos de poros intermédios, como é o caso do zeólito MFI. Neste zeólito os poros são demasiado estreitos (8,5 Å de diâmetro) para alojar os intermediários bimoleculares da transalquilação. Deste modo, para que a reacção fosse possível seria necessário trabalhar a temperaturas de reacção superiores a 450 °C, para superar a limitação do tamanho de poros, o que proporciona também a rápida formação de coque e consequentemente a desactivação do catalisador [2,72].

Neste tipo de reacção é também frequente a selectividade ao estado de transição. Este tipo de selectividade é ilustrada na Figura 19 e ocorre quando as moléculas tanto de reagente como de produto são suficientemente pequenas para se difundirem nos poros. A formação dos estados de transição (e por vezes dos compostos intermediários) mais volumosos do que os reagentes e os produtos, é limitada estereoquimicamente pelo tamanho ou pela forma do espaço disponível na vizinhança dos centros activos (geralmente cavidades ou intersecções de canais) [1].

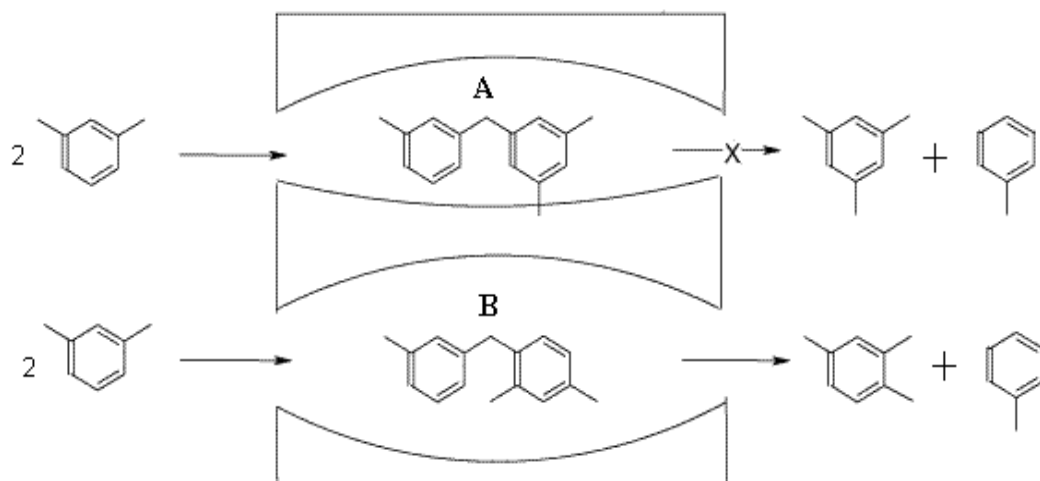


Figura 19: Selectividade para o estado de transição na dismutação do *m*-xileno sobre MFI [67].

Analisando a figura anterior é perceptível que o intermediário difenilmetano (**A**), que conduz à formação do 1,3,5- trimetilbenzeno, é demasiado volumoso para se formar no canal do zeólito de poros intermédios, como por exemplo MFI. Tal não é o caso para o intermediário difenilmetano (**B**) que origina o 1,3,4-trimetilbenzeno [1].

A caracterização da função ácida pela reacção modelo pode ficar condicionada por fenómenos de desactivação do catalisador causados pela formação de moléculas de coque, que podem comprometer a determinação da actividade do catalisador “fresco”.

Para minimizar esta dificuldade utilizou-se neste trabalho uma válvula *multi-loop* que faz até 12 recolhas de efluente do reactor a tempos de reacção muito curtos (intervalos de 30 segundos). No Anexo IV.1.1. encontra-se descrita a unidade de testes catalíticos onde foram realizados os ensaios bem como os detalhes experimentais.



I.3.5. Catálise bifuncional

A catálise bifuncional é frequente em muitos processos industriais (isomerização de aromáticos, hidroisomerização de alcanos C_5 - C_6 , *hydrocracking*) e desempenha um papel muito importante na síntese de determinados compostos como é o caso da preparação da metilisobutilcetona a partir da acetona, entre outros exemplos citados na literatura [1,2,73]. A utilização de zeólitos no domínio da síntese orgânica (Química Fina) por catálise ácida e por catálise bifuncional tem vindo a desenvolver-se ao longo dos anos. As principais vantagens destes catalisadores prendem-se com o fácil ajuste das características dos seus centros activos, a sua porosidade, e à reacção desejada e utilização em contínuo sem problemas de corrosão e poluição. Todas estas vantagens permitem o avanço para uma Química mais limpa [1].

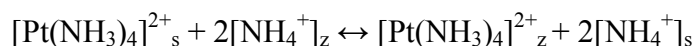
A catálise bifuncional envolve sucessivamente duas funções: uma hidrogenante (metal, óxidos, sulfuretos, etc.) e outra ácida. A actividade, estabilidade e selectividade dos catalisadores bifuncionais é compreendida através do balanço entre as duas funções [73].

Nos catalisadores que apresentam uma função hidrogenante e uma função ácida, os reagentes podem transformar-se, não só por intervenção sucessiva dos dois tipos de centros activos (mecanismo bifuncional), mas também por mecanismos monofuncionais e mesmo por mecanismos não catalíticos. Assim, o *cracking* de um alcano sobre um catalisador bifuncional metal/ácido poderá fazer-se por catálise bifuncional (*hydrocracking*), por catálise metálica (hidrogenólise), por catálise ácida (*cracking*) e mesmo termicamente. A importância dos diferentes modos reaccionais depende do catalisador em questão e das condições operatórias. Por exemplo, sobre o catalisador Pt/ ou Pd/HMOR utilizados na hidroisomerização dos *n*-alcanos C_5 - C_6 , o mecanismo ácido tem um papel mais relevante. A principal função do metal nobre é minimizar a desactivação do catalisador [1,2].

O processo geral de preparação de catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies activas (podendo ser por permuta iónica ou por impregnação a seco), secagem, calcinação e activação.



A permuta iónica é realizada de um modo muito simples colocando o sólido a permutar em contacto com uma solução aquosa de um sal metálico a uma temperatura seleccionada. Os catiões presentes na solução difundem-se para o interior da estrutura do sólido e substituem os seus catiões de compensação até se atingir o equilíbrio, como mostra a equação que é descrita a seguir [2].



Sendo: s- solução e z- zeólito.

Esta técnica de deposição da fase metálica apresenta como principal vantagem o facto das espécies precursoras do metal se distribuírem de forma mais uniforme e com menor tamanho, o que proporciona uma maior dispersão metálica. Isto deve-se ao facto da operação de permuta iónica permitir um contacto mais íntimo e prolongado entre o zeólito e o sal de permuta, acentuado ainda mais pelo efeito da temperatura. Por outro lado apresenta como desvantagem a perda por vezes significativa de massa, pois envolve o processo de lavagem e centrifugação, após a permuta.

A impregnação a seco é uma das técnicas alternativas para a deposição da função metálica e é a que foi utilizada neste trabalho. Na técnica de impregnação o catalisador é molhado, sem excesso, por uma solução que contém o sal metálico. O volume de solução a adicionar dependerá da massa de catalisador a usar e do seu volume poroso, garantindo assim que não haja perdas significativas de massa, uma vez que a quantidade de metal introduzida no catalisador será a pretendida [74].

São normalmente utilizados métodos físico-químicos para caracterizar os centros metálicos dos catalisadores, sendo os mais utilizados: a titulação $\text{H}_2\text{-O}_2$ e a adsorção de CO_2 [73]. A técnica mais corrente para determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção. Esta técnica consiste na adsorção química selectiva de um gás (H_2 , O_2 ou CO) com formação de uma monocamada da espécie quimissorvida, conduzindo a uma relação simples entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos metálicos. A aplicação do método depende da obtenção de condições experimentais para as quais o gás seja adsorvido pelo metal mas não pelo suporte. A determinação da quantidade de gás quimissorvido pode ser feita por diferentes métodos: gravimétrico e volumétrico [2].

No entanto estes métodos são geralmente realizados em condições que são muito diferentes dos processos industriais, é por isso, que mais uma vez se opta pela utilização



de reacções modelo para a caracterização do catalisador, dado que representam, à escala laboratorial, as reacções que são utilizadas industrialmente. Outra vantagem das reacções modelo é que estas ilustram a participação comum dos centros ácidos e metálicos em processos de reacção aparentemente monofuncionais [73].

I.3.5.1. Caracterização da função metálica: reacção de hidrogenação do tolueno

A reacção catalítica de hidrogenação do tolueno é geralmente utilizada como reacção modelo para caracterizar a função metálica de catalisadores contendo Pt ou Pd dispersos.

A hidrogenação de aromáticos é um tipo de reacção que geralmente é considerada como sendo indiferente ao suporte do metal, no entanto, em estudos recentes foi realizada em condições que permitem obter com mais precisão a actividade hydrogenante. Os resultados demonstraram que esta actividade, não depende unicamente do número e da acessibilidade dos centros metálicos, mas também da acidez do suporte [73]. Este efeito está relacionado com a adsorção das moléculas aromáticas (electrões π do anel aromático) em centros ácidos, que se encontram próximos dos centros metálicos (orbitais d), podendo ser hidrogenadas pelo “*spilled over*” de hidrogénio (fenómeno que ocorre aquando da migração das partículas da fase metálica), contribuindo para melhorar o carácter hydrogenante dos materiais [73,75,76].

A actividade e estabilidade do catalisador requerem a utilização de um metal nobre [77]. Existem vários tipos de metais que podem ser utilizados: Pt (platina), Pd (paládio), Ni (níquel) [78]. O metal utilizado no presente trabalho foi a Pt, num teor de 1% (em peso), de forma a proporcionar a função metálica aos catalisadores MOR. No entanto, em estudos anteriores quando se recorre à utilização de Pd, verifica-se que ocorre formação de coque, mas em menor percentagem, promovendo uma suave desactivação do catalisador [77]. Tal facto está relacionado com a capacidade hydrogenante do próprio metal, que no caso do Pd é muito superior à Pt.

O uso da reacção de hidrogenação do tolueno como reacção modelo para caracterização da função metálica apresenta como principal vantagem, relativamente



aos outros métodos, o facto de a caracterização ser feita em condições reaccionais. No entanto, a caracterização da função metálica por este método pode ficar condicionada por fenómenos de desactivação do catalisador causados pela formação de moléculas de coque.

As moléculas de coque formadas, maioritariamente compostos C_{14} e C_{21} , (resultantes da alquilação ácida das moléculas de tolueno por intermediários olefinicos da sua hidrogenação), localizam-se no interior dos poros do catalisador, bloqueando o acesso de moléculas de tolueno aos centros metálicos, tornando difícil ou mesmo impossível a determinação da actividade inicial do catalisador, comprometendo a sua caracterização [73]. Para colmatar esta dificuldade, como foi anteriormente referido, utilizou-se uma válvula *multi-loop* que faz até 12 recolhas de efluente do reaktor a tempos de reacção muito curtos (30 s).

No Anexo IV.1.1. encontra-se descrita a unidade de testes catalíticos onde foram realizados os ensaios bem como os detalhes experimentais.

I.3.5.2. Estudo do comportamento dos catalisadores bifuncionais na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano

Uma das aplicações mais importantes de isomerização de alcanos lineares de cadeia curta é a melhoria da qualidade do índice de octano das gasolinas, constituídas pelas fracções leves de petróleo, as chamadas naftas leves, compostas fundamentalmente por hidrocarbonetos com 5 e 6 átomos de carbono, C_5 e C_6 [79].

Estas fracções leves apresentam um índice de octano de 70, devido ao elevado teor de parafinas mono-ramificadas. De forma a aumentar o índice de octano, foram inicialmente adicionados aditivos, olefinas e aromáticos, nomeadamente benzeno e precursores do benzeno juntamente com parafinas leves (C_5 - C_6) nas unidades de isomerização [63]. No entanto, vários foram os esforços de investigação, tanto a nível académico como industrial, de forma a aumentar o índice de octano (RON) de fracções C_5 - C_6 , sem haver necessidade de recorrer a aditivos.



O processo de hidroisomerização de alcanos lineares C₅-C₆ opera em leito fixo, sob pressão de hidrogénio, e permite como já foi dito anteriormente, transformar os *n*-alcanos de baixo índice de octano (C₅-C₆) em *iso*alcanos de elevado índice de octano como mostra a Figura 20 [1, 2].

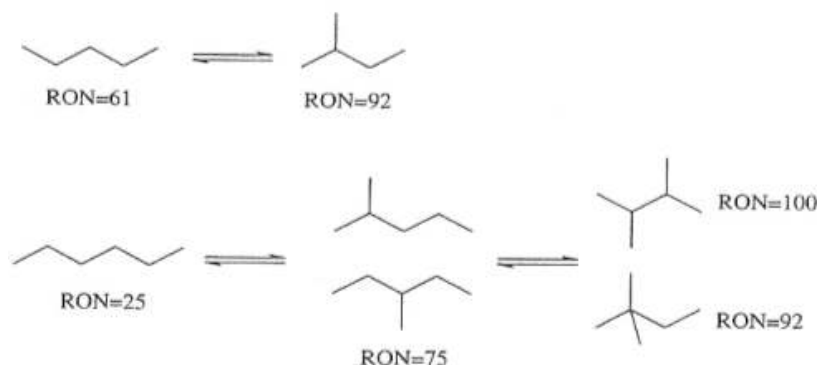


Figura 20: Transformação de alcanos lineares C₅ e C₆ de baixo índice de octano em alcanos ramificados de elevado índice de octano [1].

A transformação do *n*-hexano, decorre na presença de catalisadores puramente ácidos ou sobre catalisadores bifuncionais, contendo uma função ácida e outra hidrogenante, sendo esta última constituída por partículas metálicas de Pt ou Pd dispersas no suporte ácido [80].

Este mecanismo de transformação de parafinas lineares implica uma sucessão de etapas que envolvem os centros ácidos e os centros metálicos e etapas de transporte de intermediários olefínicos entre os dois tipos de centros activos. A actividade dos catalisadores bifuncionais depende assim do balanço entre a função ácida e metálica, geralmente caracterizada através da razão entre o número de centros metálicos acessíveis (n_{Pt}) e o número de centros ácidos (n_A) [80].

De acordo com Giannetto *et al.*, [81] para este tipo de reacção a razão óptima entre o número de centros ácidos e os centros metálicos toma o valor de 6 (esta relação é geral para vários tipos de catalisadores). Se esta razão for superior, é favorecida a reacção de *cracking*.

A actividade, estabilidade e selectividade dos catalisadores bifuncionais é determinada por dois parâmetros: o equilíbrio que existe entre as funções hidrogenante e ácida e por outro lado a estrutura porosa do zeólito [64,76]. De acordo com Alvarez *et al.*, [80] a actividade catalítica aumenta proporcionalmente com a razão n_{Pt}/n_A quando não existem centros metálicos em número suficiente para alimentar todos os centros



ácidos com intermediários olefinicos. Desta forma, a actividade catalítica aumenta com o número de átomos de platina acessíveis, isto é, o controlo da reacção é feito pela função metálica. Existem assim centros ácidos disponíveis onde os intermediários reaccionais sofrem transformações sucessivas no sentido da formação de coque, resultando na rápida desactivação do catalisador. Quando o número de centros metálicos é tal que os intermediários olefinicos sofrem apenas uma transformação no seu percurso entre dois centros metálicos diz-se que o catalisador tem “comportamento ideal”. Nesta situação a actividade por cada centro ácido é máxima, isto é, a função ácida controla a reacção, sendo a desactivação do catalisador muito lenta. Por outro lado, quanto maior a acidez do zeólito maior a actividade catalítica do catalisador bifuncional [63].

Em estudos anteriores, Chica e Corma [82] confirmaram a existência de selectividades de isomerização semelhantes, variando a temperatura de reacção e o tempo de contacto, obtendo a mesma conversão. Assim, pode-se dizer que para cada tipo de catalisador existe uma relação entre a selectividade e a conversão. Adicionalmente, Viswanadham *et al.* [83], consideraram que tratamentos de desaluminação, nomeadamente *steaming* seguido de tratamento ácido melhoram a actividade de isomerização do catalisador Pt/mordenite.

O método de tratamento alcalino tem sido alvo de muita atenção nestes últimos anos, no entanto conhecem-se poucos trabalhos relativamente ao efeito deste tratamento na isomerização de *n*-alcanos. Yue-Qin *et al.* [84] investigaram as variações na acidez e na estrutura porosa do zeólito ZSM-5 resultantes do tratamento alcalino e os seus efeitos na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano. Estes autores concluíram que tratamentos alcalinos sob condições mais suaves levam à redução de centros ácidos fortes sem ocorrer alterações significativas na estrutura porosa, enquanto que o tratamento alcalino sob condições mais severas resultou na criação de centros ácidos mais fortes e mesoporosidade apreciável.

No presente trabalho pretende-se avaliar as potencialidades do zeólito MOR dessilicado como catalisador para esta reacção sob o ponto de vista industrial, com o principal objectivo de maximizar a formação de produtos bi-ramificados, cujo índice de octano é superior.

Na presença de catalisadores bifuncionais, a transformação do *n*-hexano, decorre numa série de etapas sucessivas envolvendo centros metálicos onde ocorrem as reacções de desidrogenação e hidrogenação e centros ácidos onde têm lugar reacções de



isomerização e *cracking*. Adicionalmente decorrem ainda processos de difusão dos intermediários entre os centros metálicos e os centros ácidos e destes novamente para os centros metálicos.

A Figura 21 ilustra o mecanismo bifuncional para as reacções de hidroisomerização e de seguida é apresentado uma breve descrição desta reacção [2]:

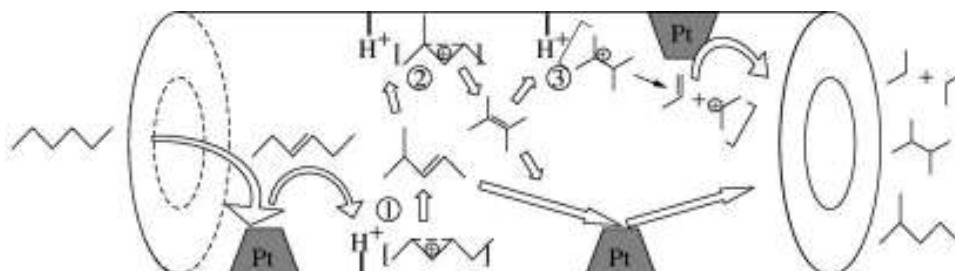


Figura 21: Representação esquemática de algumas reacções de hidroisomerização do $n\text{-C}_6$, em função do número de centros ácidos e metálicos disponíveis [85].

Analisando o esquema anterior, pode-se dizer que a principal diferença entre os percursos 1, 2 ou 3 está na existência de um maior número de centros ácidos disponíveis. O percurso 1 pode ser explicado pelos seguintes passos:

1. Desidrogenação do n -hexano em 1, 2, 3-hexeno sobre os centros metálicos.
2. Difusão dos hexenos dos centros metálicos (em fase gasosa) para os centros ácidos.
3. Isomerização estrutural dos hexenos em metilpentenos sobre os centros ácidos, através de um mecanismo envolvendo iões carbénio.
4. Difusão dos metilpentenos dos centros ácidos para os centros metálicos.
5. Hidrogenação dos metilpentenos sobre os centros metálicos originando o 2-metilciclopentano.

No entanto, se no trajecto entre dois centros metálicos existir um número elevado de centros ácidos, os intermediários olefinicos podem sofrer mais do que uma transformação dando origem, após hidrogenação, a isómeros bi-ramificados (dimetilbutanos), de acordo com o percurso 2 ou mesmo produtos leves devido à ocorrência de *cracking*, seguindo o percurso 3.



Do ponto de vista termodinâmico, este tipo de reacção é exotérmico ($\Delta H = -4$ a -20 kJ mol^{-1}), sendo portanto vantajoso utilizar catalisadores suficientemente activos para trabalhar a baixas temperaturas favorecendo a formação de produtos bi-ramificados [1,2].

A Figura 22 mostra o efeito da temperatura na distribuição do *n*-hexano e dos seus isómeros nas condições de equilíbrio termodinâmico, bem como a gama de temperatura de operação para os três catalisadores comerciais actualmente utilizados no processo de hidroisomerização de parafinas lineares (C_5-C_6), que são do tipo: Pt/ Al_2O_3 clorada, Pt/zircónia sulfatada e Pt/HMOR [2,64].

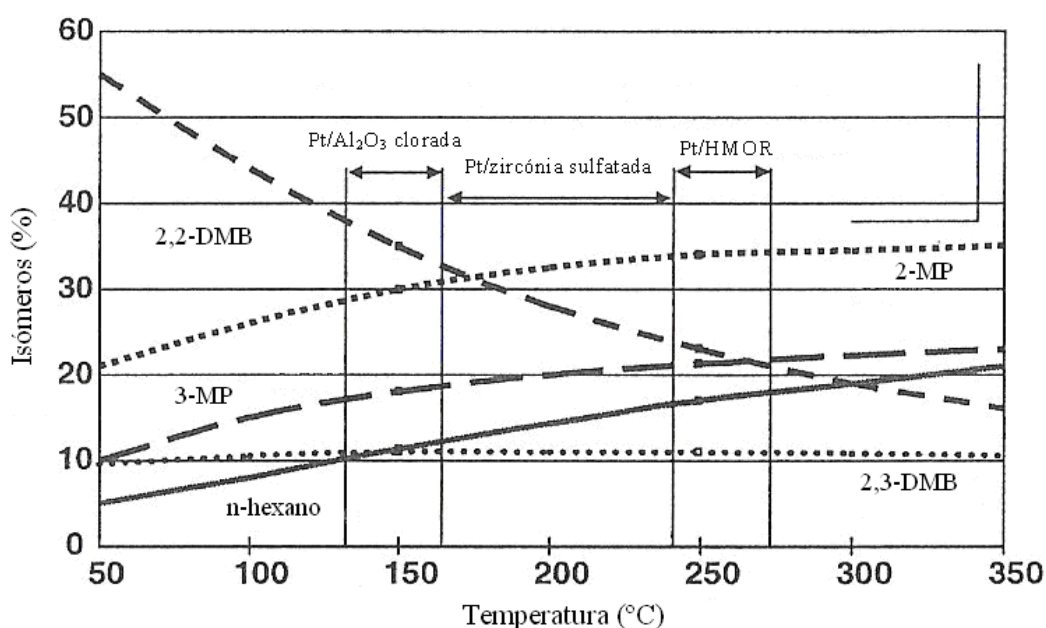


Figura 22: Distribuição dos isómeros da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano em condições de equilíbrio, em função da temperatura [64].

A maioria das instalações industriais utiliza catalisadores à base de zeólitos, assim, um dos caminhos de investigação nesta área centra-se na procura de zeólitos alternativos à MOR com propriedades ácidas semelhantes mas zeólitos mais activos, com o principal objectivo de baixar a temperatura de operação, proporcionando o aumento de rendimento em produtos ramificados com elevado índice de octano [64].

O catalisador Pt/ Al_2O_3 clorada é extremamente ácido e portanto muito activo, permite operar na gama de temperatura de 130-160 °C (ver Tabela 2) e conduz à formação de um produto com índice de octano mais elevado (2,2-DMB) do que os outros dois catalisadores. No entanto, estes catalisadores são corrosivos e desactivam de



forma quase irreversível com pequenas quantidades de água ou de compostos sulfurados [2]. Os catalisadores à base de Pt/zircónia sulfatada apresentam como vantagens a baixa temperatura de operação (200-280 °C), relativamente aos catalisadores Pt/HMOR e a menor sensibilidade a impurezas na alimentação do reactor, quando comparados com os catalisadores Pt/Al₂O₃ clorada. Este tipo de catalisadores tem vindo a ser estudado de forma a compreender a natureza dos seus centros activos, os mecanismos da reacção e também as razões que levam à sua rápida desactivação [64]. Os catalisadores Pt/HMOR não apresentam os inconvenientes mencionados anteriormente, são mais fáceis de regenerar e não requerem a adição contínua de cloro para manter a elevada actividade do catalisador. Contudo são menos activos, uma vez que necessitam de operar a temperaturas mais elevadas (230-270 °C) [1]. O zeólito mordenite seleccionado deve ser o mais ácido possível, o que se consegue modificando a razão Si/Al da rede e também a razão entre o alumínio da rede e o alumínio extra-rede através de tratamentos de dessilicação e/ou desaluminação. Os catalisadores mais activos nas condições operatórias habituais (250 °C, 30 bar), são aqueles que têm uma razão Si/Al da rede próxima de 10 e uma razão entre os dois tipos de alumínio (intra e extra-rede) próxima de 3 [1].

Tabela 2: Comparação dos catalisadores de hidroisomerização de *n*-alcanos C₅-C₆.

Parâmetro	Pt/Al ₂ O ₃ clorada	Pt/Zs	Pt/HMOR
Temperatura da reacção (°C)	130-160	160-220	230-270
Índice de octano	82-84	80-82	78-80
Sensibilidade à água e a compostos sulfurados	muito grande	grande	pequena ou muito pequena
Problemas operatórios	Adição de cloro, corrosão	Condições de arranque estritas	não
Regeneração	não	sim	sim

Capítulo II
Catalisadores
mássicos



Neste capítulo apresenta-se o estudo da influência do processo de dessilicação (convencional e por acção de radiação microondas), para catalisadores mássicos do tipo mordenite.

Este trabalho vem na sequência de uma Tese de Mestrado [33], na qual as condições do método de dessilicação convencional do zeólito MOR foram já exploradas e optimizadas no Laboratório de Catálise (DEQ-ISEL) em colaboração com o Laboratório de Adsorção (DQB - FCUL).

Assim, num primeiro ponto deste capítulo pretende-se aprofundar os conhecimentos sobre o método de dessilicação, comparando os dois tipos de métodos usados para uma amostra de mordenite com razão de Si/Al=10. O segundo ponto do trabalho tem fundamentalmente como objectivo estudar a influência da variação da razão de Si/Al nos tratamentos de dessilicação, utilizando para isso as melhores condições encontradas na razão Si/Al=10, para modificar uma amostra de mordenite com razão Si/Al de 45.

Adicionalmente, pretende-se verificar se ocorreu envelhecimento das amostras após a sua preparação, há cerca de dois anos, e testar a reprodutibilidade do método de preparação, dado que foi necessário repetir a preparação de algumas amostras.

II.1. Preparação das amostras pelo método convencional

Como materiais de partida foram usados zeólitos do tipo mordenite com razão Si/Al=10 e 45, fornecidos pela empresa *Zeolyst International*, sob as designações comerciais de CBV21A, lote 2200-83 e lote 1822-60-30, respectivamente, ambos na forma amónio. Para passar à forma protónica, os materiais foram calcinados sob fluxo de ar seco ($6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 6 h de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo I.4.

As amostras dessilicadas foram preparadas seguindo o procedimento descrito por Groen *et al.* [15]. De acordo com as indicações da literatura [10], o tratamento alcalino pode ser realizado utilizando várias bases, tais como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de lítio (LiOH). Contudo, alguns estudos mostram uma maior eficiência por parte da utilização do NaOH, devido a uma melhor capacidade que os iões Na^+ têm para estabilizar os iões silicato em soluções



alcalinas, em comparação com os iões K^+ , evitando assim a sua reinserção na rede zeolítica.

De seguida, a título de exemplo, é descrito o procedimento de preparação da amostra dessilicada pelo método convencional usando uma solução de NaOH 0,2 M, e realizando o tratamento a 85 °C durante 120 min:

1. Utilizou-se a proporção 330 mg zeólito mordenite na forma protónica/10 cm³ de solução de NaOH.
2. Adaptou-se um condensador ao balão que continha a mistura reaccional e aqueceu-se durante 120 min à temperatura de 85 °C com agitação vigorosa (250 rpm).
3. O zeólito foi recuperado por centrifugação e seco na estufa durante uma noite à temperatura de 80 °C.
4. Utilizou-se uma proporção volume de solução: massa de zeólito de 50 cm³ g⁻¹, para a realização de três permutas iónicas, com solução de nitrato de amónio (NH₄NO₃), de concentração 1 M, com duração de 3 h à temperatura de 80 °C.
5. O zeólito foi recuperado por centrifugação e seco na estufa durante uma noite à temperatura de 80 °C.
6. De forma a passar o zeólito à forma protónica, efectuou-se uma calcinação sob fluxo de ar seco com um débito de 6 dm³ h⁻¹ g⁻¹. O perfil térmico da calcinação encontra-se no Anexo I.4.

O procedimento descrito anteriormente foi efectuado para as restantes amostras preparadas a partir do zeólito mordenite de razão Si/Al=10, variando o tempo de dessilicção (30 min, 60 min e 120 min) e também a concentração de NaOH (0,1 M, 0,2 M e 0,5 M). (Ver Tabela 3).

Para as amostras de razão Si/Al=45 apenas se variou o tempo de dessilicção (60 e 120 min) para uma concentração de NaOH de 0,2 M (ver Tabela 4).

A montagem utilizada para a realização da preparação das amostras pelo método convencional é apresentada no Anexo I.2.



II.2. Preparação das amostras por acção de radiação microondas

O tratamento alcalino por acção de radiação microondas foi realizado num reactor de microondas CEM *Discover single-mode*, com uma potência máxima de 300 W. O reactor de microondas é ilustrado no Anexo I.3.

A título de exemplo é descrita a preparação da amostra com tempo de tratamento alcalino de 5 minutos. O tubo do reactor foi preenchido com zeólito na forma protónica e 50 cm³ de uma suspensão contendo uma solução de NaOH 0,2 M, numa proporção de 330 mg/10 cm³.

O tubo do reactor foi fechado com uma tampa de *teflon* e introduzido no reactor. A temperatura foi monitorizada por um sensor localizado na parte inferior do conjunto de microondas e controlada automaticamente por ajustes de potência. O *software (Discover_PC)* associado ao reactor mostrava em contínuo o perfil de temperatura, tendo sido necessários 10 minutos até que se atingisse a temperatura pretendida (85 °C). No decorrer do ensaio, a potência foi ajustada de forma a manter a temperatura desejada. No final do tratamento a radiação de microondas foi desligada e o reactor foi arrefecido durante 4 min. O mesmo procedimento foi repetido duas vezes alterando o tempo de tratamento para 15 e 30 min.

Após o tratamento o sólido foi recuperado e sujeito ao procedimento descrito anteriormente para o tratamento convencional.

De forma a facilitar a identificação das amostras, optou-se pelo seguinte código de nomenclatura: M10 ou M45 para as amostras de partida consoante a razão Si/Al=10 ou 45, respectivamente. Para as restantes, optou-se pelo seguinte código: M10/M45_concentração_tempo_*^R / ^V, apresentando um “*” as amostras tratadas por acção de radiação microondas; “R” ou “V” as amostras que foram preparadas no presente estudo e as amostras que foram preparadas anteriormente e usadas novamente neste trabalho, respectivamente.

Nas Tabelas 3 e 4 listam-se as amostras usadas nos estudos descritos neste capítulo.



Tabela 3: Designação adoptada para as amostras de razão Si/Al=10.

Amostra	Concentração de NaOH (M)	Tempo de dessilicação (min)	Método de Dessilicação
M10_0,2_30 ^V	0,2	30	Convencional
M10_0,2_60 ^V	0,2	60	Convencional
M10_0,2_120 ^V	0,2	120	Convencional
M10_0,2_120 ^R	0,2	120	Convencional
M10_0,1_120 ^V	0,1	120	Convencional
M10_0,5_120 ^V	0,5	120	Convencional
M10_0,5_120 ^R	0,5	120	Convencional
M10_0,2_5* ^V	0,2	5	Microondas
M10_0,2_15* ^V	0,2	15	Microondas
M10_0,2_30* ^R	0,2	30	Microondas

Tabela 4: Designação adoptada para as amostras de razão Si/Al=45.

Amostra	Tempo de dessilicação (min)	Método de dessilicação
M45_0,2_60 ^R	60	Convencional
M45_0,2_120 ^R	120	Convencional
M45_0,2_5* ^R	5	Microondas
M45_0,2_15* ^R	15	Microondas
M45_0,2_30* ^R	30	Microondas

II.3. Caracterização das amostras

As amostras de partida, M10 e M45 e as obtidas após tratamento alcalino foram caracterizadas por difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*, microscopia electrónica de transmissão e isotérmicas de adsorção de azoto a baixa temperatura. São ainda apresentados resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar por intermédio de espectrometria de emissão com plasma (ICP), referentes a algumas amostras de razão Si/Al=10. A influência do método de dessilicação na evolução da acidez e da porosidade foi avaliada pela reacção de isomerização de *m*-xileno.

Relativamente à técnica de DRX, as amostras foram analisadas pelo método dos pós. Utilizou-se o difractómetro Philips de modelo PX-1730. Os varrimentos foram efectuados entre $5 \leq 2\theta \leq 40$. A velocidade de varrimento foi de 1° min^{-1} , com tempo por passo de 1 s e tamanho do passo $0,02^\circ 2\theta$. Esta técnica de caracterização estrutural, permite identificar as estruturas cristalinas da amostra mãe, por confrontação com os



difractogramas que se encontram publicados e disponíveis no *site* da IZA [3]. Por outro lado, permite avaliar a perda de cristalinidade em consequência dos tratamentos efectuados. Para quantificar a perda mais ou menos acentuada de cristalinidade das diferentes amostras, recorreu-se ao programa *Peak fit*® que permitiu determinar as áreas dos picos por intermédio da integração da área de cada pico no intervalo compreendido entre 15 e 30 ° 2θ.

Depois de determinada a área dos picos, usou-se a expressão que é apresentada a seguir para calcular a percentagem de cristalinidade de cada amostra:

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

A amostra que se tomou como mãe foi a amostra de partida, isto é, amostras M10 e M45.

Relativamente à caracterização por FTIR, realizaram-se espectros na região das bandas estruturais, entre 1250 - 450 cm⁻¹. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas preparadas a partir da mistura contendo 1 % de zeólito, disperso em KBr. Os espectros foram obtidos num espectrofotómetro *Nicolet 6700* com transformada de *Fourier*, acumulando 60 *scans* e resolução de 4 cm⁻¹. A imagem do espectrofotómetro utilizado encontra-se no Anexo II.3.

Os resultados de espectroscopia de RMN apresentados, foram realizados no Departamento de Química e CICECO da Universidade de Aveiro, num espectrómetro de RMN-MAS com a designação *DSX 400* (B0= 9,4 T), 104,2 e 79,5 MHz, usando pulsações de 9° e 45° rf, com atrasos de 1 e 60 s, respectivamente.

A quantidade total de silício e alumínio foi determinada pelo método ICP, (ICP – AES Horiba Jobin-Yvon mod. Ultima). Antes da análise as amostras foram solubilizadas de acordo com o seguinte protocolo: fez-se reagir 20 mg de sólido, previamente seco a 100 °C, com 2 cm³ de água régia e 3 cm³ de ácido fluorídrico (HF) durante 2 h e a 120 °C. A solubilização efectuou-se num copo de polietileno, o qual foi encerrado num autoclave de aço inoxidável. Após atingir novamente a temperatura ambiente, a solução foi misturada com 2 g de ácido bórico e finalmente ajustada a um volume conhecido com água destilada e analisada por ICP.

As análises de TEM, foram realizadas no Laboratório de Microscopia Electrónica (ICEMS) do Instituto Superior Técnico. A análise foi efectuada num



microscópio electrónico de transmissão *Hitachi* H8100, operando a 200 kV. Antes de cada análise, a amostra é dispersa em etanol, depositado num porta-amostras de rede de cobre revestido a grafite.

As isotérmicas de adsorção foram realizadas numa instalação automática *Micromeritics ASAP 2010*, por adsorção de azoto à temperatura de -196 °C. Antes da aquisição das isotérmicas, as amostras (≈ 50 mg) foram desgaseificadas durante 2 h a 300 °C, sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa. A instalação e o esquema representativo do equipamento ASAP 2010 encontram-se no Anexo II.2.

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

II.4. Análise dos resultados: influência do método de dessilicação

II.4.1. Difraccção de raios-X

De seguida são apresentados os difractogramas da amostra mordenite de partida com razão Si/Al=10 e também as amostras que foram dessilicadas por tratamento convencional (série de concentração e a série de tempo) e por acção de radiação microondas.



- Amostras dessilicadas pelo método convencional

As Figuras 23 e 24 mostram os difractogramas das amostras dessilicadas pelo método convencional para séries de concentração e tempo, respectivamente.

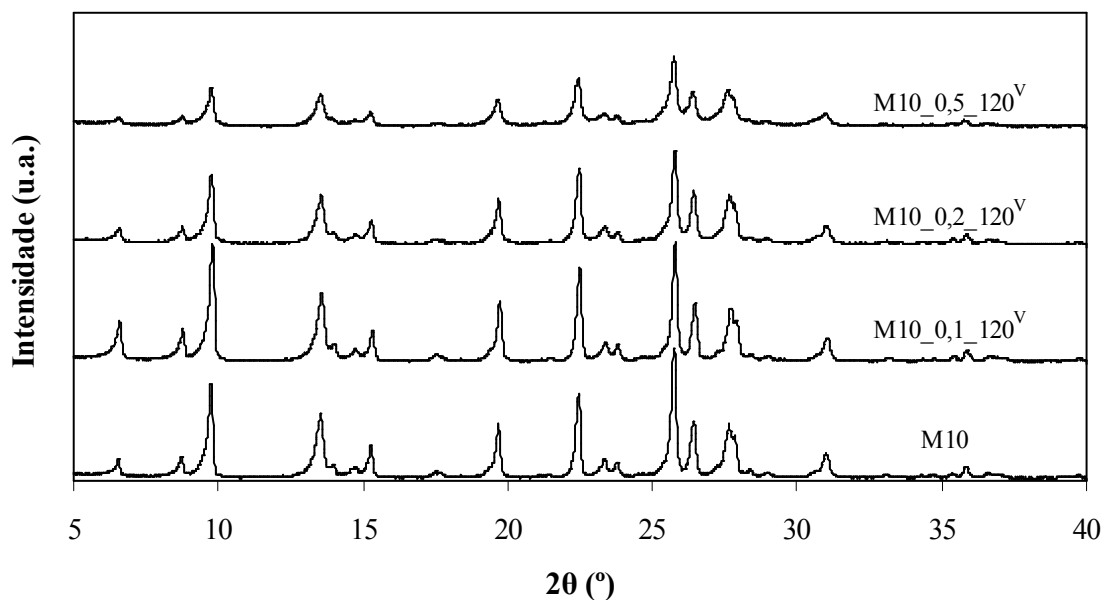


Figura 23: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de concentração).

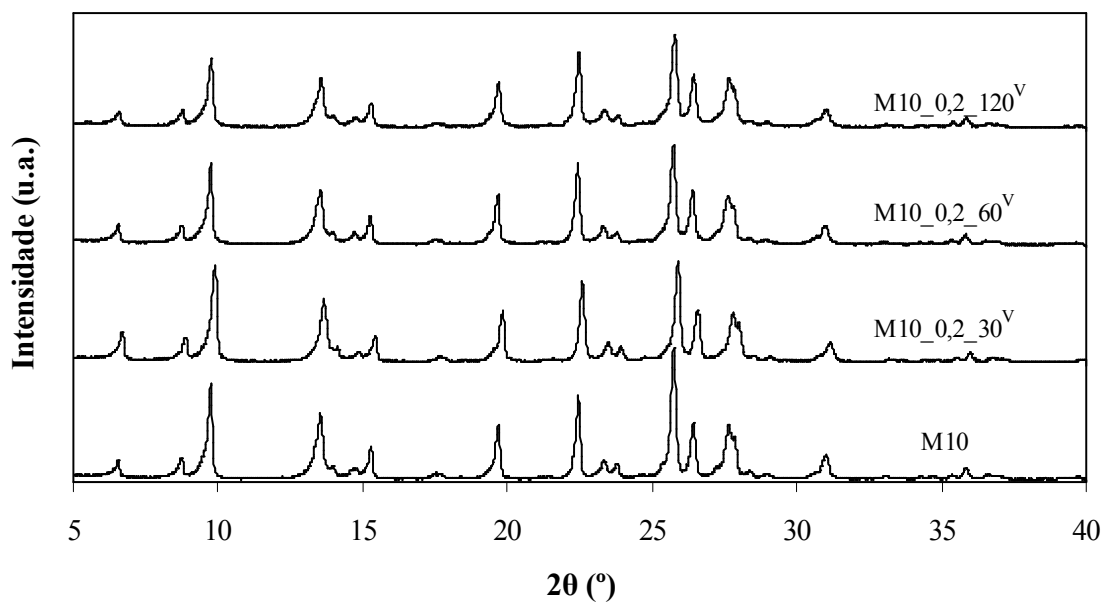


Figura 24: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de tempo).



Em primeiro lugar, há que referir que o difractograma da amostra de partida (M10) está concordante com o que se encontra disponibilizado pela IZA [3], uma vez que a posição dos picos é semelhante ao que se observa na amostra em estudo. O difractograma da amostra do zeólito MOR padrão encontra-se no Anexo II.1.

Analisando os difractogramas das amostras dessilicadas verifica-se que o tratamento alcalino não afecta a estrutura da mordenite, uma vez que não se observam alterações nas posições dos picos. Por outro lado, é notório que à medida que as condições vão ficando mais severas existe alguma perda de cristalinidade, que é traduzida pelo decréscimo de intensidade dos picos. A perda de cristalinidade é mais evidente na série de concentração, nomeadamente para concentrações de NaOH de 0,5 M onde existe um decréscimo mais acentuado de intensidade dos picos. Este decréscimo não é tão notório para a série de tempo, para a qual a intensidade dos picos de difracção parece ser muito semelhante ao da amostra de partida.

A Tabela 5 mostra a percentagem de cristalinidade calculada por intermédio da expressão anteriormente apresentada (ver página 59).

Tabela 5: Percentagem de cristalinidade para as amostras dessilicadas pelo método convencional.

	Amostra	Cristalinidade (%)
Série de concentração	M10_0,1_120 ^V	86
	M10_0,2_120 ^V	83
	M10_0,2_120 ^R	82
	M10_0,5_120 ^V	74
	M10_0,5_120 ^R	57
Série de tempo	M10_0,2_30 ^V	87
	M10_0,2_60 ^V	86
	M10_0,2_120 ^V	83
	M10_0,2_120 ^R	82

Os valores da percentagem de cristalinidade, confirmam o que foi dito anteriormente, isto é, ocorre uma perda de cristalinidade mais acentuada para as amostras da série de concentração, nomeadamente para as amostras tratadas com soluções de NaOH de concentração 0,5 M.

Nas amostras com diferentes tempos de tratamento o decréscimo de cristalinidade mais acentuado é de 18 % para a amostra M10_0,2_120^R. Assim, pode-se



dizer que perda de cristalinidade com este método de dessilicação ocorre de modo contínuo quando se aumenta tanto o tempo como a concentração.

Adicionalmente, foi testada a reprodutibilidade das amostras M10_0,2_120^R e M10_0,5_120^R. No caso da amostra M10_0,2_120^R provou-se a reprodutibilidade, no entanto na amostra M10_0,5_120^R tal não aconteceu, devido, muito provavelmente há maior fragilidade da estrutura zeolítica quando sujeita a tratamento com concentração de NaOH de 0,5 M. A título de exemplo, no Anexo III.1. é apresentado o difractograma das amostras M10_0,2_120^R e M10_0,2_120^V.

Como se pretendia usar algumas das amostras preparadas anteriormente [33], em testes catalíticos, algumas amostras foram novamente analisadas por DRX para despistar eventual envelhecimento, tal como é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Análise do envelhecimento das amostras em difracção de raios-X.

Amostra	Cristalinidade (%)
M10_0,2_120 ^V _2008	83
M10_0,2_120 ^V _2010	82
M10_0,5_120 ^V _2008	74
M10_0,5_120 ^V _2010	68

Os valores da Tabela 6 mostram que com o passar do tempo, a estrutura cristalina do zeólito mordenite não sofreu alterações, apresentando pois percentagens de cristalinidade semelhantes às calculadas há dois anos atrás. A título de exemplo, no Anexo II.2. é apresentado o difractograma das amostras M10_0,5_120^V_2008 e M10_0,5_120^V_2010.

- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

O método de dessilicação por acção de radiação microondas, como foi descrito anteriormente, tem por objectivo reduzir o tempo necessário de tratamento alcalino.

A Figura 25 apresenta os difractogramas das amostras estudadas neste tipo de dessilicação.

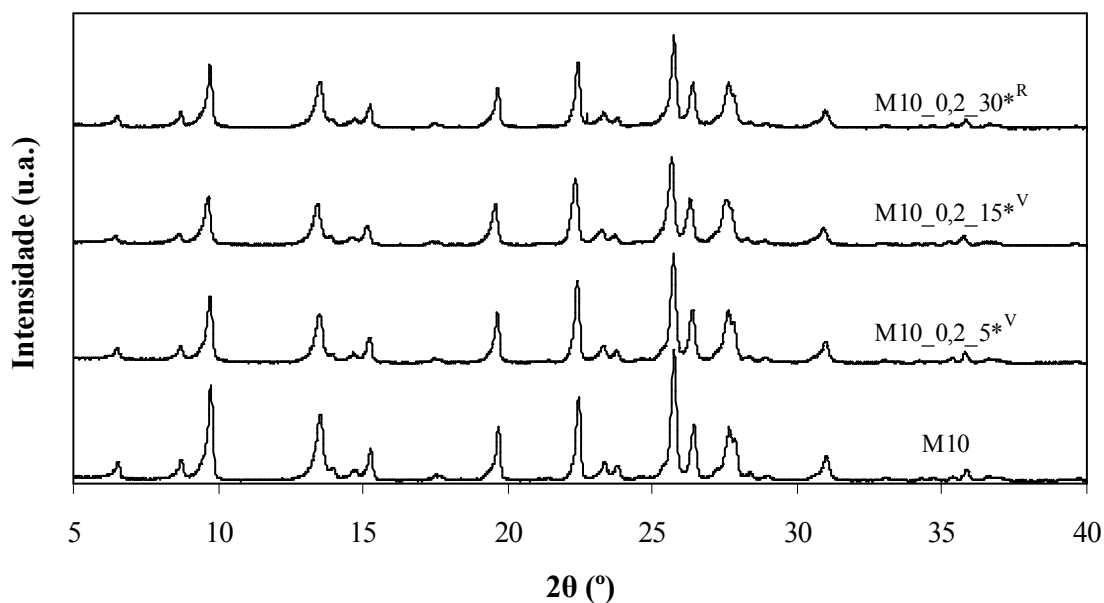


Figura 25: Difractogramas da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

Observando a figura anterior, verifica-se que as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas apresentam uma ligeira perda de cristalinidade em relação à amostra de partida (M10).

A Tabela 7 apresenta as percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas. Os resultados mostram claramente que a perda de cristalinidade ocorreu logo nos primeiros 5 min de tratamento, não se observando alteração da percentagem de cristalinidade para tempos mais longos.

Tabela 7: Percentagem de cristalinidade para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

Amostra	Cristalinidade (%)
M10_0,2_5* ^V	85
M10_0,2_15* ^V	84
M10_0,2_30* ^R	83

Confrontando a amostra M10_0,2_30*^R, com a amostra M10_0,2_120*^V, verifica-se que as duas apresentam a mesma percentagem de cristalinidade, no entanto a última sofreu tratamento alcalino durante 120 min. Pode-se então dizer que no tratamento por acção de radiação microondas ocorre uma perda de cristalinidade mais rápida do que o método convencional.



II.4.2. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada neste trabalho como uma primeira avaliação da eficácia da dessilicação, uma vez que em estudos anteriores [46], comprovou-se que a eficiência do processo de dessilicação na remoção dos Si da estrutura do zeólito pode ser avaliada pelo deslocamento da banda de estiramento assimétrico das ligações T-O-T para números de onda menores. Com base nessa relação entre o número de átomos de silício da rede, N_{Si} , e o deslocamento da banda de estiramento assimétrico, ν_1 , chegou-se à seguinte relação empírica [46]:

$$\nu_1 (\text{cm}^{-1}) = 20,2 N_{Si} + 193$$

Os espectros de infravermelho apresentados a seguir vão ser objecto de estudo nesta primeira análise de eficiência do método de dessilicação.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

Na Figura 26 mostram-se os espectros de IV da amostra M10 e das amostras dessilicadas pelo método convencional para séries de concentração e tempo, respectivamente.

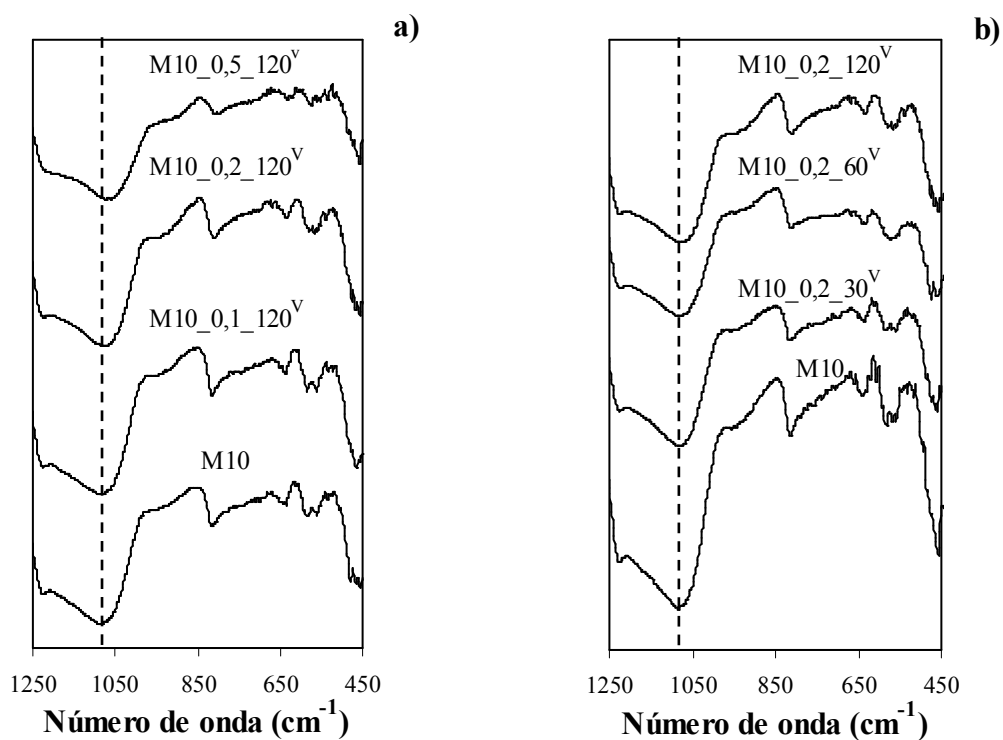


Figura 26: Espectros de infravermelho da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração e b) série de tempo.



Tabela 8: Números de onda referentes à banda de estiramento assimétrico da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.

	Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)
	M10	1083,1
Série de concentração	M10_0,1_120 ^V	1082,1
	M10_0,2_120 ^V	1076,3
	M10_0,2_120 ^R	1076,1
	M10_0,5_120 ^V	1074,4
	M10_0,5_120 ^R	1064,6
Série de tempo	M10_0,2_30 ^V	1082,8
	M10_0,2_60 ^V	1081,4
	M10_0,2_120 ^V	1076,3
	M10_0,2_120 ^R	1076,1

Os resultados que se apresentam na Tabela 8, mostram que à medida que a concentração e o tempo de tratamento se tornam mais severos a banda estrutural, localizada a cerca de 1080 cm⁻¹ desloca-se para números de onda menores. O deslocamento é especialmente importante para as amostras M10_0,5_120^V e M10_0,5_120^R, onde é mais evidente essa diminuição quando comparada com a amostra de partida.

Os resultados obtidos mostram que em todos os casos se observou o deslocamento da banda de estiramento assimétrico.

Tal como na análise de DRX, fez-se também a comparação entre as amostras preparadas há cerca de dois anos e as mesmas amostras preparadas actualmente. A consistência dos valores de números de onda obtidos para a amostra M10_0,2_120^R é notória, ou seja os dados obtidos por diferentes operadores são concordantes, e e mantidos nas mesmas condições. No caso da amostra M10_0,5_120^R a concordância entre os valores já não é visível. O Anexo III.1. apresenta os espectros de infravermelho das amostras M10_0,2_120^V w M10_0,2_120^R.

Na Tabela 9 é verificado se ocorreu envelhecimento ou não de algumas amostras.



Tabela 9: Análise do envelhecimento das amostras em espectroscopia de infravermelho.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)
M10_0,2_120 ^V _2008	1076,3
M10_0,2_120 ^V _2010	1076,1
M10_0,5_120 ^V _2008	1074,4
M10_0,5_120 ^V _2010	1074,1

Verifica-se que os números de onda se aproximam ou são mesmo praticamente idênticos. Assim, o envelhecimento das amostras pode ser considerado mínimo ou desprezável. O Anexo III.2. apresenta os espectros das amostras M10_0,5_120^V_2008 e M10_0,5_120^V_2010.

- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

Na Figura 27 apresentam-se espectros de IV das amostras dessilicadas sob acção de radiação microondas e na Tabela 10 listam-se os números de onda correspondentes à banda de estiramento assimétrico.

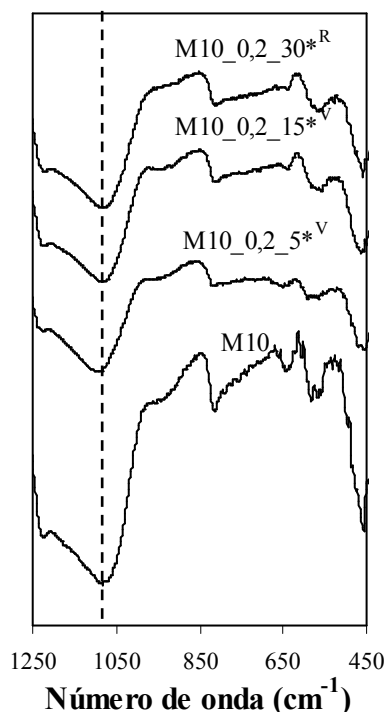


Figura 27: Espectros de infravermelho da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por radiação microondas.



Tabela 10: Números de onda referentes à banda de estiramento assimétrico da amostra M10 e das amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)
M10	1083,1
M10_0,2_5* ^V	1082,8
M10_0,2_15* ^V	1082,7
M10_0,2_30* ^R	1076,9

Tal como sucede na dessilicação pelo método convencional, também por acção de radiação microondas, à medida que se ensaiaram tempos de dessilicação mais longos, observa-se um deslocamento da banda de estiramento assimétrico para números de onda menores. Esta evolução não é contudo monótona pois é visível que da amostra M10_0,2_5*^V para a M10_0,2_15*^V, não existe praticamente nenhuma alteração, ao invés do que acontece para a amostra M10_0,2_30*^R, onde se observa um claro deslocamento da banda de estiramento assimétrico para valores de números de onda mais baixos.

Na Figura 28 são apresentados os resultados (número de onda da banda de estiramento assimétrico e percentagem de cristalinidade) das amostras preparadas pelo método convencional com os das amostras preparadas por acção de radiação microondas.

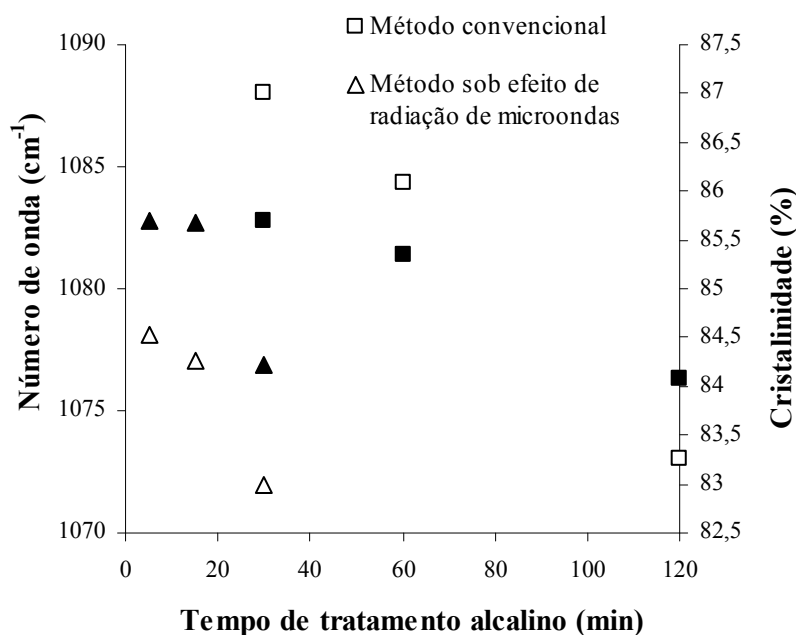


Figura 28: Comparação entre o método de dessilicação convencional e por acção de radiação microondas: símbolos com preenchimento – número de onda da banda de estiramento assimétrico; símbolos sem preenchimento – percentagem de cristalinidade.

É possível observar valores de números de onda idênticos nas amostras M10_0,2_30^V e M10_0,2_120^V com, respectivamente, as amostras M10_0,2_5*^V e M10_0,2_30*^R, o que indica que foi necessário prolongar o tratamento apenas por 5 e 30 min no método de microondas para conseguir ter o mesmo deslocamento da banda estrutural de estiramento assimétrico que é conseguido ao fim de 30 min ou 120 min recorrendo ao método convencional. A irradiação por microondas parece contudo levar a uma perda de cristalinidade ligeiramente maior.

Os resultados obtidos por difracção de raios-X e por espectroscopia de IV indicam pois que o método de dessilicação por acção de radiação microondas permite modificar zeólitos do tipo MOR obtendo-se taxas de dessilicação e perdas de cristalinidade semelhantes às das amostras preparadas pelo método convencional, mas num menor tempo de tratamento e consumindo por isso menor energia no processo.



II.4.3. Espectroscopia de RMN e análise elementar

Neste ponto do trabalho pretende-se confirmar a eficiência do processo de dessilicação que foi numa primeira análise efectuado por infravermelho. Através da análise de RMN é possível quantificar, o teor de silício e alumínio na rede do zeólito. A conjugação destes resultados com os obtidos com a análise química permite saber a quantidade de alumínio extra-rede, uma vez que na análise química apenas se sabe a quantidade de silício e alumínio total. Esta técnica, como foi dito anteriormente, foi realizada no Departamento de Química e CICECO da Universidade de Aveiro e os resultados de algumas amostras que são aqui apresentados foram-nos facultados.

A Figura 29 apresenta os espectros de RMN ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da amostra M10 e de algumas amostras dessilicadas.

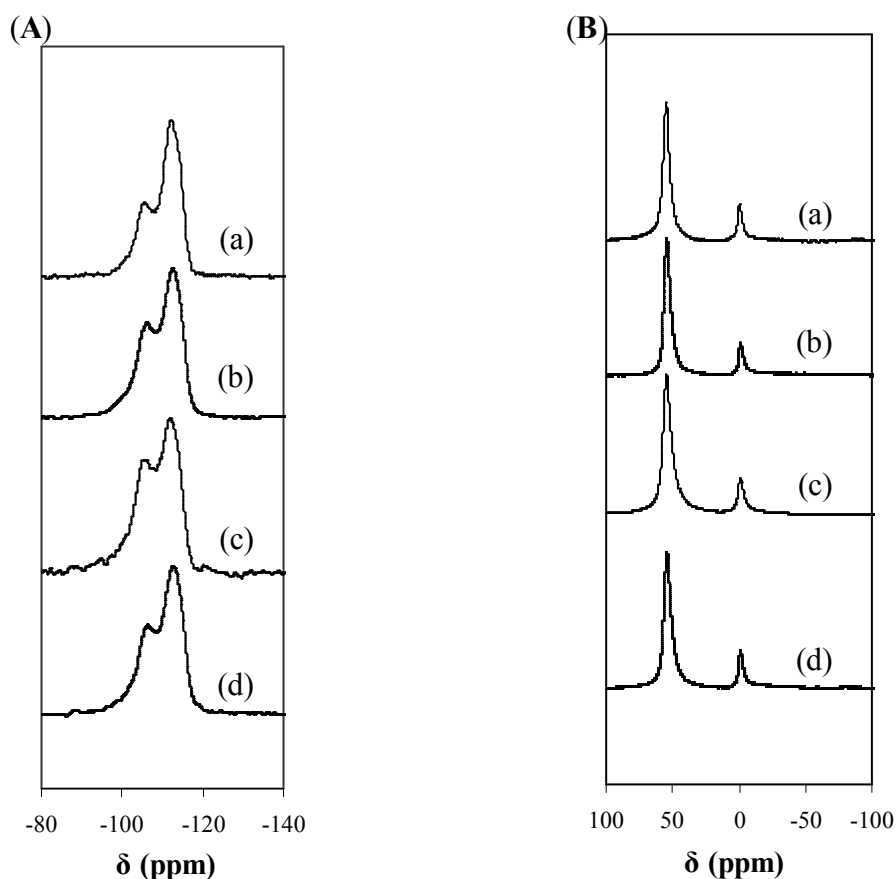


Figura 29: Espectros de RMN ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) das amostras (a) M10; (b) M10_0,2_60^V; (c) M10_0,2_120^V; (d) M10_0,2_15*^V.



No espectro de RMN ^{29}Si presente na Figura 29 (A) da amostra M10 e de algumas amostras dessilicadas, são visíveis os picos correspondentes ao Si(0Al) e Si(1Al), que correspondem respectivamente à não existência de nenhum alumínio na esfera de coordenação e à existência de um átomo de alumínio, localizados a -112 e -107 ppm. Esses picos estão sempre presentes embora a sua intensidade relativa seja modificada como consequência do tratamento da dessilicação [86]. O pico correspondente ao Si(1Al), torna-se mais intenso à medida que os tratamentos se tornam mais severos o que confirma a remoção de átomos de silício da rede, em especial para a amostra M10_0,2_120^V.

O espectro de RMN ^{27}Al presente na Figura 29 (B) mostra que o material de partida utilizado neste estudo apresenta material extra-rede, alumínio de coordenação octaédrica, denotado pela ressonância a 0 ppm. Este pico é notado em todas as amostras dessilicadas, com intensidade mais elevada na amostra M10_0,2_15*^V. A intensidade do pico a 55 ppm, que corresponde aos átomos de alumínio da rede do zeólito (coordenação tetraédrica), mantém-se praticamente inalterada após tratamento alcalino.

A razão Si/Al da rede tetraédrica foi estimada de acordo com os dados bibliográficos [86], usando as áreas integradas dos picos do espectro de RMN correspondentes ao alumínio tetraédrico, $I_{\text{Al}(\text{tetra})}$, e o alumínio octaédrico, $I_{\text{Al}(\text{oct})}$, e a razão $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ é determinada por análise química. A expressão matemática é apresentada a seguir:

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}} = (\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}} [I_{\text{Al}(\text{tetra})} + I_{\text{Al}(\text{oct})}] / I_{\text{Al}(\text{tetra})}$$

Os resultados obtidos de $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ e $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}}$ encontram-se apresentados na Tabela 11, para algumas amostras estudadas.

Tabela 11: Razão Si/Al obtida por análise química (total) e por espectroscopia de RMN (rede).

Amostra	ν_1 (cm ⁻¹)	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}}$
M10	1083,1	9,5	11,1
M10_0,2_60 ^V	1081,4	9,3	10,9
M10_0,2_120 ^V	1076,3	8,6	10,1
M10_0,2_15* ^V	1082,7	9,4	10,8



Os resultados da Tabela 11 mostram diferenças entre os valores $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$ e $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{rede}}$ são compatíveis com a presença de Al extra-rede detectados por espectroscopia de RMN ^{27}Al .

Os resultados obtidos confirmam que o tratamento alcalino promoveu a dessilicação parcial da estrutura do zeólito mordenite. Contudo, a quantidade de silício removida da estrutura do zeólito não foi significativa, devido fundamentalmente à baixa razão Si/Al da amostra de partida (aproximadamente 10). Os resultados da literatura para o zeólito MFI mostram que a razão Si/Al é um parâmetro muito importante a otimizar de forma a obter elevados graus de dessilicação [10]. Nesse estudo, os autores mostraram que o aumento da razão Si/Al do zeólito do tipo MFI, resulta num aumento de silício extraído (7 vezes maior). Para verificar a importância da razão Si/Al no processo de dessilicação pode-se comparar os resultados obtidos com os resultados da referência [15], para uma amostra de mordenite de razão Si/Al=45, que foi tratada nas mesmas condições que a amostra M10_0,2_120^V. No presente trabalho a razão Si/Al decresceu de 9,5 para 8,6, enquanto que nos trabalhos da literatura o decréscimo observado foi de 45 para 24. Assim, pode-se concluir que a razão Si/Al tem uma influência marcante no grau de dessilicação.

De acordo com o se observou na análise de espectroscopia de IV, os resultados mostram um deslocamento da banda de estiramento assimétrico, ν_1 , que está relacionado com a remoção de silícios da rede, N_{si} . Através desta análise chegou-se a uma correlação empírica que está na referência [46]. O estudo da dessilicação para outras amostras ou razões de Si/Al pode alargar a gama de aplicação desta relação matemática, podendo ser reajustada.



II.4.4. Microscopia electrónica de transmissão

Na Figura 30 são apresentadas as imagens microscopia electrónica de transmissão de algumas amostras de razão Si/Al=10 estudadas. O procedimento experimental e equipamento, foram já anteriormente apresentados no Capítulo II.3.

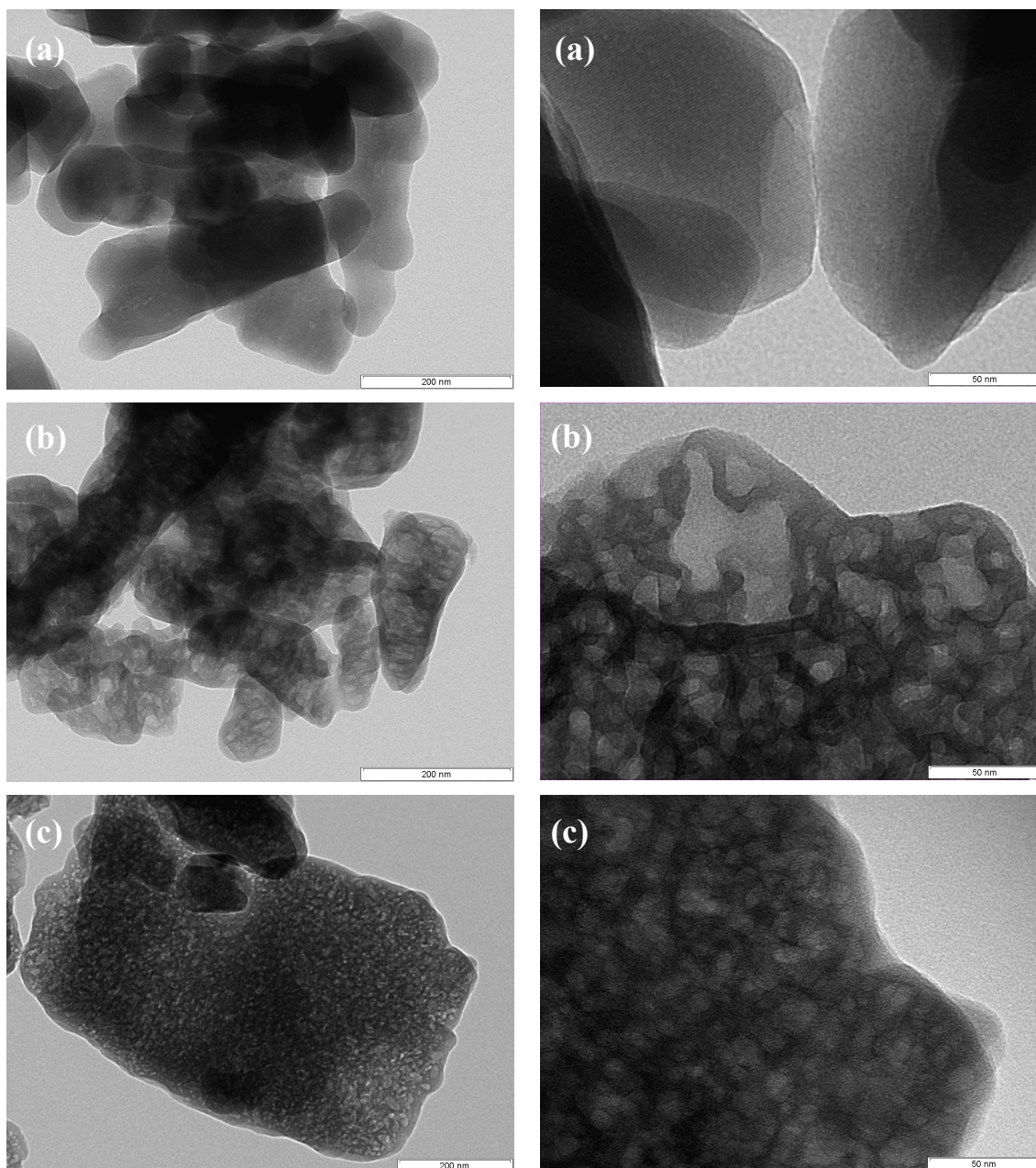


Figura 30: Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (MET) para as amostras (a) M10; (b) amostra dessilicada por tratamento convencional (M10_0,2_120^V); (c) amostra dessilicada por acção de radiação microondas (M10_0,2_15*^V).



Por observação das imagens, é notório que as cristalites do zeólito da amostra de partida (a), ficam parcialmente corroídas com os tratamentos alcalinos (b) e (c). A corrosão observada ocorre do exterior para o interior do zeólito. Os cristais do zeólito dessilicado pelo tratamento convencional apresentam lacunas maiores (b), em comparação com o tratamento por acção de radiação microondas (c). Assim, o primeiro tratamento parece levar à formação de poros mais largos, que será depois comprovado na caracterização textural.

II.4.5. Isotérmicas de adsorção

De forma a testar qual o efeito da dessilicação, nas propriedades texturais das amostras preparadas quer pelo tratamento convencional quer por acção de radiação microondas, determinaram-se diversos parâmetros tais como o volume microporoso (V_{micro}), os volumes ultra e supermicroporoso ($V_{\text{ultramicro}}$ e $V_{\text{supermicro}}$), o volume mesoporoso (V_{meso}) e a área externa (A_{ext}) do material de partida e das diversas amostras dessilicadas.



- Amostras dessilicadas pelo método convencional

Nas Figuras 31 e 32 apresentam-se as isotérmicas de adsorção das amostras dessilicadas pelo método convencional, nas duas séries onde se variou a concentração e o tempo, respectivamente.

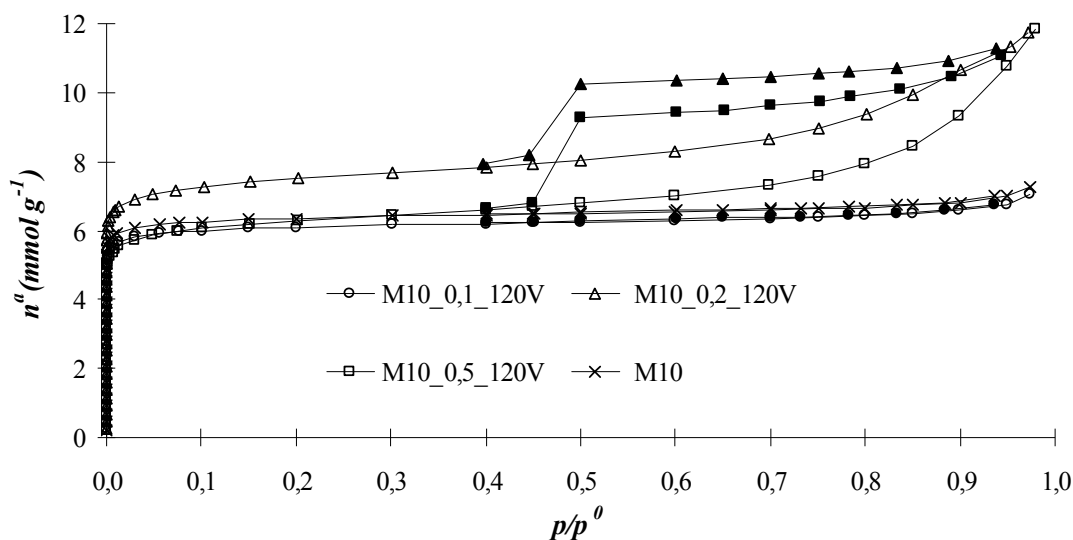


Figura 31: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de concentração). Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

A isotérmica de adsorção da amostra de partida pode ser classificada como sendo do tipo I, de acordo com a classificação de B.D.D.T., revelando a natureza microporosa da estrutura.

As amostras tratadas apresentam uma mistura de isotérmicas do tipo I e do tipo IV, o que indica a presença de microporosidade intrínseca do zeólito bem como o desenvolvimento de mesoporosidade como consequência dos tratamentos de dessilicação.

Observando a zona inicial das isotérmicas, pode-se concluir que apenas no caso da amostra dessilicada com concentração 0,2 M ($\text{M10}_{0,2_{120V}}$), o tratamento proporcionou um aumento do volume microporoso.

A pressões relativas elevadas ($p/p^0 \approx 1$), com exceção da amostra $\text{M10}_{0,1_{120V}}$, cujo tratamento não levou à formação de mesoporosidade, todas as restantes amostras apresentam um aumento do número de moles de azoto adsorvidas relativamente à amostra inicial. Também se observam ciclos de histerese do tipo H4.



A conjugação destes resultados com os valores da percentagem de cristalinidade, mostram que o melhor compromisso se obtém nas condições da amostra M10_0,2_120^V. Condições mais agressivas levam a um menor desenvolvimento de mesoporosidade bem como uma maior perda de cristalinidade.

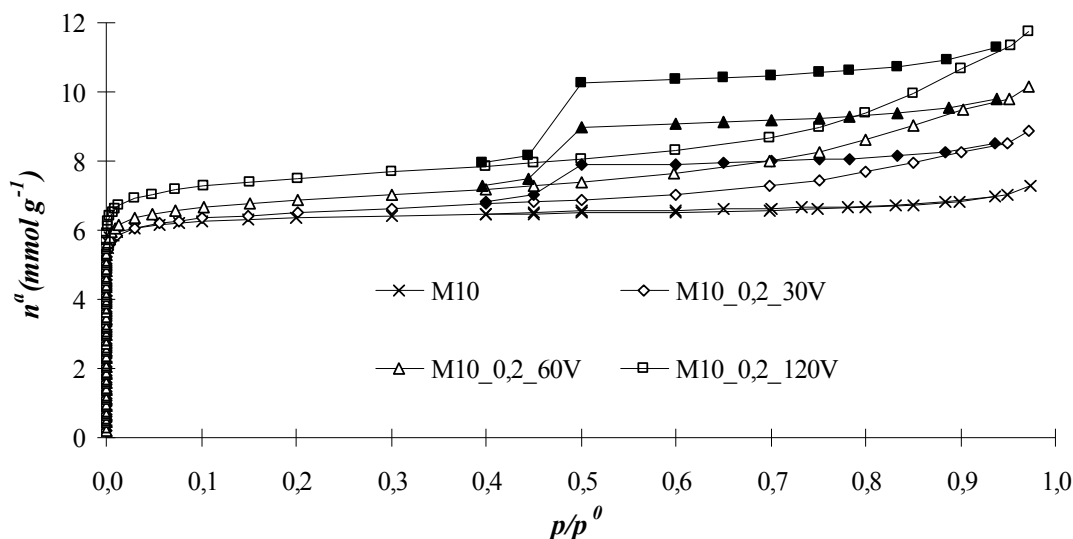


Figura 32: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196 °C da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional (série de tempo). Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

Os resultados da Figura 32 mostram que, tal como no caso das amostras da série da concentração, também neste caso as isotérmicas são uma mistura do tipo I e do tipo IV, o que indica o desenvolvimento de mesoporosidade.

Verifica-se que à excepção da amostra M10_0,2_30^V, cujo andamento da parte inicial coincide com a amostra de partida, as amostras M10_0,2_60^V e M10_0,2_120^V, apresentam um desenvolvimento de microporosidade.

Comparando os resultados obtidos nesta série de tempo com os anteriores, verifica-se que na série de concentração há um aumento da extensão de mesoporosidade criada. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores em que o estudo se focou também na dessilicação da MOR [6,15].



- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

A Figura 33 mostra as isotérmicas de adsorção da amostra de partida e das amostras dessilicadas por microondas, variando o tempo de dessilicacção.

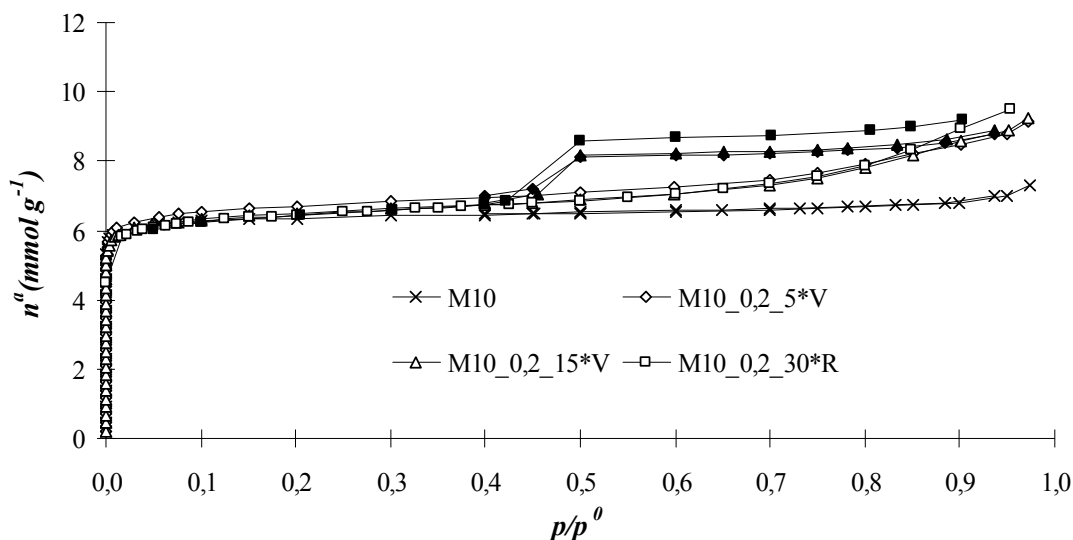


Figura 33: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra M10 e das estruturas dessilicadas acção de radiação de microondas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

As amostras dessilicadas por radiação de microondas apresentam um aumento do número de moles de azoto adsorvidas a pressões elevadas, relativamente à amostra mãe, e também a existência de histerese do tipo H4. Verifica-se que a amostra M10_0,2_30 *^R é aquela que apresenta um maior desenvolvimento de mesoporosidade. Assim, pode-se dizer que mesmo para tempos muito curtos por acção de radiação microondas observa-se o desenvolvimento de mesoporosidade

- Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s

De forma a avaliar quantitativamente as propriedades texturais das amostras, os dados da adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram analisados recorrendo ao método α_s , como se exemplifica na Figura 34 para a amostra M10_0,1_120^V. Tomou-se como material de referência a isotérmica obtida numa sílica não porosa [87].

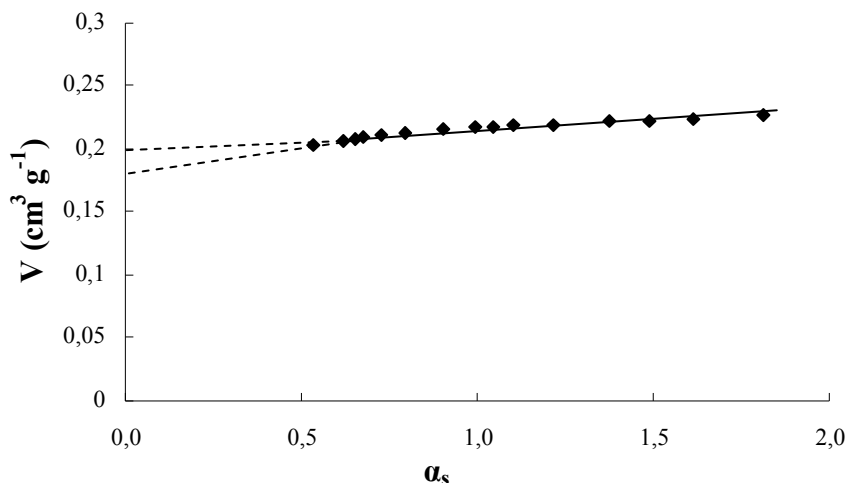


Figura 34: Representação do método α_s para a amostra M10_0,1_120^V.

Este método permitiu avaliar não só o volume microporoso, V_{micro} , mas também o volume supermicroporoso, $V_{\text{supermicro}}$, (supermicroporos: largura entre 0,7 e 2,0 nm), que se preenchem a pressões relativas no intervalo de 0,02 a 0,2 (microporosidade secundária); o volume ultramicroporoso, $V_{\text{ultramicro}}$, (largura inferior a 0,7 nm), que são preenchidos a pressões relativas da ordem de 0,01 (microporosidade primária) e a área externa, A_{ext} .

Analisando a Figura 34, observam-se duas regiões lineares bem definidas. A primeira zona é definida pelos pontos experimentais determinados no intervalo de pressões relativas entre 0,02 e 0,04 e a segunda corresponde a pressões relativas superiores a 0,04. Nenhuma das rectas passa pela origem sendo o valor da ordenada na origem sempre positivo, tal facto era espectável uma vez que a amostra em estudo é do tipo zeolítico e portanto microporosa.

O $V_{\text{ultramicro}}$ corresponde ao valor da ordenada na origem numa representação gráfica de α_s vs quantidade adsorvida, uma vez que na primeira região linear todos os ultramicroporos já se encontram preenchidos. O V_{micro} determinou-se do mesmo modo que o anterior, mas considerando a segunda região linear. O $V_{\text{supermicro}}$, é calculado pela diferença entre o volume total de microporos e o volume de ultramicroporos.

O volume mesoporoso, V_{meso} , foi obtido a partir da diferença entre o V_{total} (que corresponde ao volume de N_2 adsorvido para $p/p^0 = 0,95$) e o V_{micro} .



Tabela 12: Parâmetros texturas para a amostra M10 e estruturas dessilicadas pelo tratamento convencional e por acção de radiação microondas.

	Amostra	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{ultramicro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{supermicro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	M10	0,20	0,19	0,01	0,05	0,25	24
Método convencional	M10_0,1_120 ^V	0,20	0,18	0,02	0,04	0,24	25
	M10_0,2_120 ^V	0,21	0,19	0,02	0,19	0,40	133
	M10_0,5_120 ^V	0,17	0,16	0,01	0,21	0,38	125
	M10_0,2_30 ^V	0,19	0,17	0,02	0,11	0,30	92
	M10_0,2_60 ^V	0,19	0,17	0,02	0,15	0,34	122
	M10_0,2_120 ^V	0,21	0,19	0,02	0,19	0,40	133
Método por radiação de microondas	M10_0,2_5 ^{*V}	0,19	0,15	0,04	0,12	0,31	99
	M10_0,2_15 ^{*V}	0,19	0,15	0,04	0,12	0,31	96
	M10_0,2_30 ^{*R}	0,19	0,15	0,04	0,15	0,34	90

Tal como foi referido anteriormente na análise da configuração das isotérmicas, os valores correspondentes ao volume mesoporoso, permitem concluir que de uma maneira geral os tratamentos de dessilicação promoveram o desenvolvimento de mesoporosidade nas diferentes amostras. Comparando o método convencional com o método de microondas é notório o maior desenvolvimento de mesoporosidade no método convencional nomeadamente na série de concentração.

Quando se compara a série de concentração com a série de tempo relativamente ao método convencional, a amostra M10_0,1_120^V e a amostra M10_0,2_30^V apresentam percentagens de cristalinidade semelhantes, no entanto esta última consegue um maior desenvolvimento de mesoporosidade, quando comparada com a amostra da série de concentração. É importante referir ainda que quando se comparam as amostras dentro da mesma série verifica-se que à medida que os tratamentos se tornam mais significativos e as condições mais severas a percentagem de cristalinidade tende a diminuir com o aumento da mesoporosidade criada.

É notório que todas as amostras apresentam microporosidade secundária, que, como anteriormente foi referido, está relacionada com a presença de $V_{\text{supermicro}}$. Este tipo de porosidade foi identificado mesmo na amostra de partida M10, o que pode estar relacionado com as diversas permutas e calcinações que foram efectuadas para a obtenção da forma protónica.

Os valores da tabela referentes ao V_{micro} , mostram que, de um modo geral, os tratamentos de dessilicação não afectam a microporosidade global das amostras. Observam-se no entanto, diferenças na evolução dos valores do $V_{\text{supermicro}}$ e do $V_{\text{ultramicro}}$



nos dois tipos de tratamentos. Relativamente às amostras dessilicadas pelo método convencional, estas apresentam valores de $V_{\text{supermicro}}$ e $V_{\text{ultramicro}}$ próximos dos da amostra de partida, mas no caso das amostras dessilicadas por acção de radiação microondas, verifica-se um decréscimo mais pronunciado do $V_{\text{ultramicro}}$. Tendo em conta que este volume, representa o volume dos poros característicos da estrutura do zeólito, estes resultados parecem indicar que o tratamento por microondas permite a conversão de uma fracção de microporos característicos da estrutura em microporos de maiores dimensões, dado que a diminuição do $V_{\text{ultramicro}}$ é compensada pelo aumento do $V_{\text{supermicro}}$ (microporosidade secundária). O desenvolvimento destes microporos de maiores dimensões não parece ser afectado pelo tempo de duração da radiação microondas.

Os resultados obtidos indicam assim que a dessilicação por acção de radiação microondas pode gerar mesoporosidade, tal como nos tratamentos convencionais e, simultaneamente, permitem o alargamento dos microporos característicos do zeólito MOR diminuindo o tempo de tratamento.

A principal justificação para o sucesso da radiação de microondas está relacionada com o efeito térmico/cinético, que permite obter rapidamente temperaturas de reacção elevadas [88]. Inversamente ao que ocorre no método convencional, cuja temperatura da mistura reaccional não é uniforme, devido às correntes de convecção formadas durante a transferência de calor, no caso do aquecimento por microondas, a temperatura da mistura é muito mais uniforme, e acima de tudo, a suspensão aquosa onde se encontra o zeólito absorve a radiação directamente garantindo um aquecimento mais rápido e sobretudo mais eficiente.

Tendo em conta as características dos dois métodos de dessilicação, os resultados texturais parecem indicar que, por tratamentos convencionais, a dessilicação é principalmente uma “corrosão” da superfície do cristal do exterior para o interior, como é comprovado com as imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão e que está em conformidade com os valores mais elevados A_{ext} , e como é igualmente relatado na literatura [6,15,46]. Por outro lado, quando a radiação de microondas é utilizada, ocorre com uma transformação intracristalina, levando à conversão de uma fracção de microporos característicos da estrutura da mordenite em microporos de dimensões superiores.



No que se refere ao desenvolvimento de mesoporosidade observa-se que o V_{meso} da amostra M10_0,2_5*^V é ligeiramente superior ao da amostra M10_0,2_30^V, mas num tempo de tratamento consideravelmente mais curto. A mesma analogia pode ser feita para a amostra M10_0,2_30*^R e a amostra M10_0,2_60^V cujo V_{meso} é idêntico.

O tipo de evolução textural encontrado neste estudo não está descrito no único trabalho que, do nosso conhecimento, estudou as potencialidades da radiação microondas para realizar tratamentos de dessilicação [44]. Nesse trabalho, o estudo recaiu sobre o zeólito ZSM-5, que para além das diferenças estruturais do zeólito, as condições experimentais empregues também não são as mesmas.

- Distribuição do tamanho de mesoporos

A distribuição de tamanho de mesoporos foi realizada de acordo com o método de Broekhoff-de-Boer [89], num versão simplificada com a equação de Frenkel-Halsey-Hill (CdB-FHH). Na Figura 35 apresenta-se a distribuição do tamanho de mesoporos para algumas amostras dessilicadas pelo método convencional e por microondas.

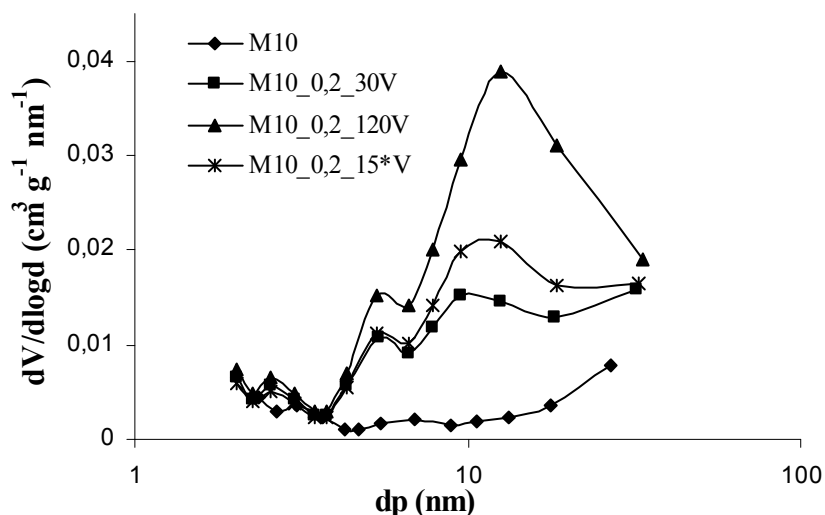


Figura 35: Distribuição do tamanho de mesoporos para algumas amostras onde se realizou a dessilicação pelo método convencional (série de tempo) e por acção de radiação microondas.

O material de partida, M10, apresenta uma curva de distribuição onde se comprova que não apresenta uma estrutura mesoporosa desenvolvida.



As amostras dessilicadas apresentam distribuições bimodais com máximos perto de 6-7 nm, correspondendo a uma pequena fracção de poros, o outro máximo perto dos 10 nm, corresponde a uma elevada fracção de poros, em que se denota a influência do tempo de tratamento nos dois métodos de dessilicção usados. A amostra M10_0,2_120^V apresenta um maior volume de mesoporos, centrada perto de 12,5 nm, como se verificou na análise das isotérmicas de adsorção.

II.4.6. Reacção de isomerização de *m*-xileno

A reacção modelo escolhida para avaliar a influência do tratamento de dessilicção na acidez e porosidade do catalisador foi a reacção de isomerização de *m*-xileno.

Antes de efectuar a reacção, as amostras sofreram um pré-tratamento *in situ* sob fluxo de N₂ com um débito 36 dm³ h⁻¹g⁻¹ a 500 °C durante aproximadamente 10 h, de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo IV.1.2.

As condições operatórias em que a reacção foi realizada são enunciadas a seguir:

- Massa de catalisador: 100 mg;
- Temperatura da reacção: 350 °C;
- Pressão: 1 atm;
- Razão molar N₂/*m*-xileno: 12;
- Velocidade espacial (WHSV): 26 h⁻¹;
- Débito de *m*-xileno: 3 cm³ h⁻¹;

Foi utilizada uma válvula *multiloop* (VALCO), que permite a recolha do efluente do reactor em tempos de reacção muito curtos. Na fase inicial da reacção fizeram-se colheitas a 0,5; 1; 2; 3 e 5 min. Após este período inicial, as recolhas foram mais espaçadas, nomeadamente a 10, 15, 30 e 60 min.

Os produtos de reacção foram analisados *on-line* por cromatografia gasosa (*Perkin Elmer, AutoSystem Gas Chromatograph*) com detector de ionização de chama (FID), utilizando uma coluna capilar do tipo DB-1 (dimetilpolissiloxano) de 50 m de comprimento. A análise dos resultados foi realizada através de um *software* (*Chromatography Station CSW32*) que faz a integração dos picos obtidos. No Anexo



IV.1.3. encontra-se um cromatograma tipo e a respectiva identificação de produtos de reacção e reagente não convertido.

Após a identificação e integração das áreas dos respectivos picos, determinou-se a conversão e as selectividades dos catalisadores estudados na reacção modelo, recorrendo às expressões que se encontram no Anexo V.1.

II.4.6.1. Avaliação do grau de conversão

A reacção de isomerização de xilenos é uma reacção bem conhecida da catálise ácida e é actualmente utilizada como reacção modelo para caracterização da acidez e da porosidade dos catalisadores ácidos, como foi dito anteriormente.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

A Figura 36 mostra a variação do grau de conversão (% molar) em função do tempo de reacção para a mordenite de partida e amostras dessilicadas pelo método convencional.

Todas as amostras apresentam uma elevada conversão inicial, variando entre 85%, para a amostra M10, e cerca de 64%, para M10_0,2_30^V. Durante os primeiros 5 min de reacção observa-se uma desactivação pronunciada, registando-se depois um decréscimo não tão acentuado até aos 60 min. Por observação das figuras é notório que existe uma desactivação mais acentuada na série de concentração (que atinge um grau de conversão mínimo de cerca de 25 %) em comparação com a série de tempo (cujo mínimo grau de conversão é cerca de 50 %).

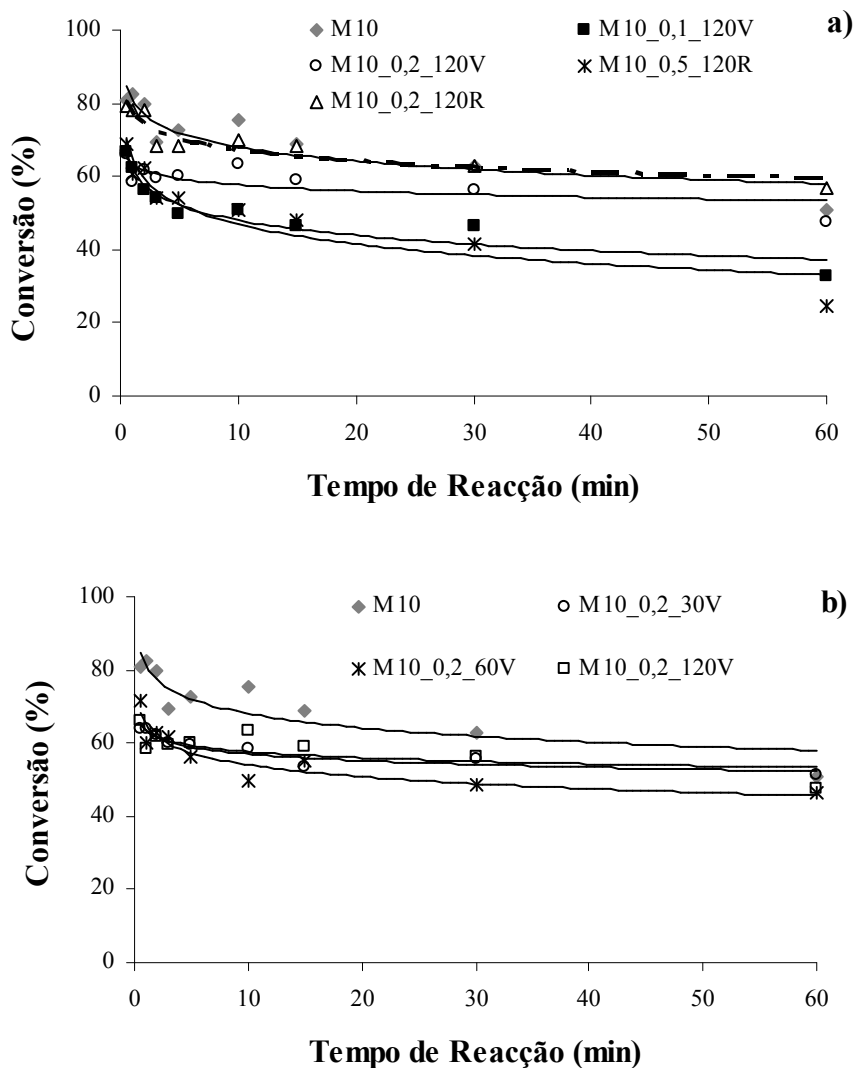


Figura 36: Variação da conversão de *m*-xileno (em % molar) em função do tempo de reacção para a amostra M10 e estruturas dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração; b) série de tempo.

A Tabela 13 apresenta a percentagem de desactivação catalítica, calculada de acordo com a expressão que se encontra no Anexo V.1.



Tabela 13: Desactivação catalítica da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.

Método Convencional	Amostra	Desactivação catalítica (%)
	M10	36,8
Série de concentração	M10_0,1_120 ^V	50,7
	M10_0,2_120 ^V	27,9
	M10_0,2_120 ^R	27,8
	M10_0,5_120 ^R	64,0
Série de tempo	M10_0,2_30 ^V	19,4
	M10_0,2_60 ^V	34,9
	M10_0,2_120 ^V	27,9

Analisando a evolução da desactivação das diferentes estruturas é notório que para tratamentos mais severos (como é o caso da amostra M10_0,5_120^R) existe uma maior percentagem de desactivação. Isto acontece porque nesta amostra o desenvolvimento de mesoporosidade é maior, ocorrendo assim com maior facilidade a formação de compostos aromáticos policíclicos muito pesados (coque), que inibem os estados de transição volumosos que estão envolvidos nas etapas do mecanismo bimolecular. Assim, e atendendo a que o catalisador em estudo é monodimensional, ocorre a rápida desactivação deste. O mesmo acontece, para condições não tão severas, no caso da amostra M10_0,1_120^V, que apesar de não apresentar um desenvolvimento de mesoporosidade ($V_{\text{meso}}=0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) a modificação textural provocada pelo tratamento alcalino parece já ser suficiente para que se formem os intermediários volumosos e o catalisador por sua vez tem tendência a desactivar-se rapidamente.

É importante referir ainda que o comportamento das curvas de conversão das amostras M10_0,2_120^V e M10_0,2_120^R são muito semelhantes e a percentagem de desactivação catalítica é mesmo idêntica, o que comprova e reforça a reprodutibilidade que foi verificada na caracterização das amostras. Desta forma, e para que o estudo não se torne tão exaustivo apenas se irá trabalhar com a amostra M10_0,2_120^V para análise dos próximos resultados desta reacção modelo. Por outro lado não é apresentado nenhum resultado da amostra M10_0,5_120^V, uma vez que ocorreu um problema durante o ensaio e como a quantidade desta amostra já era muito pouca, não houve oportunidade para repetir este ensaio.

Comparando as duas séries relativamente à percentagem de desactivação, pode-se afirmar que o efeito da série de concentração é mais agressivo do que o efeito da



série do tempo. Como não existem alterações significativas em termos de V_{meso} , a evolução observada deve ser resultado de alterações na acidez do zeólito.

- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

A Figura 37 mostra a variação do grau de conversão (% molar) em função do tempo de reacção para amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

Tal como na análise anterior, verifica-se que todas as amostras apresentam uma elevada conversão inicial, variando entre 85% (M10) até cerca de 70% (M10_0,2_30^{*R}).

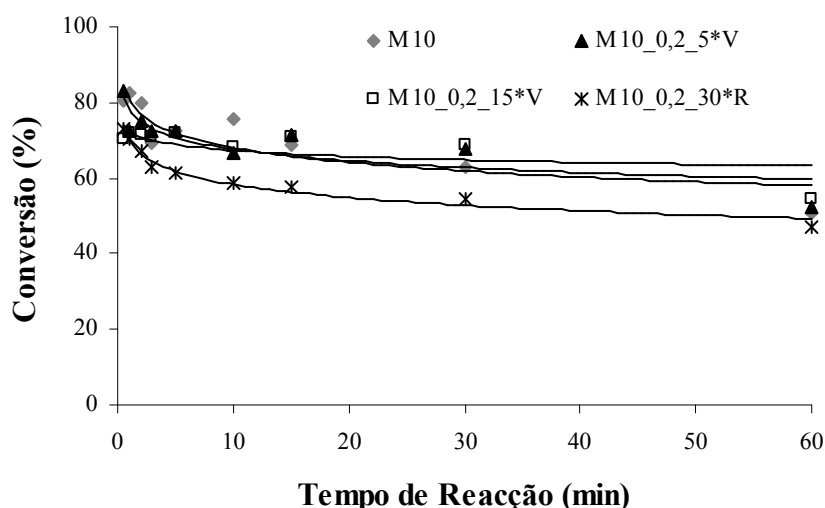


Figura 37: Variação do grau de conversão (em % molar) em função do tempo de reacção para as amostra M10 e estruturas dessilicadas por radiação microondas.

As amostras M10_0,2_5^{*V} e M10_0,2_15^{*V} apresentam valores de conversão muito próximos da amostra de partida ao longo dos 60 min de reacção, especialmente a amostra de 5 min.

Nesse sentido, as amostras tratadas por acção de radiação microondas parecem preservar as suas propriedades catalíticas, o que indica que devido à menor duração do tratamento alcalino previne-se a diminuição de centros ácidos devido ao contacto entre o zeólito e a solução alcalina. No entanto, para maiores tempos de tratamento, como é o caso da amostra M10_0,2_30^{*R}, as conversões tornam-se menores, o que indica a diminuição de centros ácidos como consequência do tratamento de dessilicção.



Comparando as amostras dessilicadas por microondas com as dessilicadas pelo tratamento convencional, é visível que as curvas de desactivação são mais acentuadas no tratamento convencional (salientando que na série de concentração essas diferenças são mais evidentes, quando comparadas com a série de tempo). Este facto está directamente relacionado com a mesoporosidade conseguida nos tratamentos convencionais. Como se referiu anteriormente, apesar do V_{meso} ser superior nas amostras dessilicadas pelo método convencional (série de concentração), o espaço conseguido é propício para a formação de moléculas de coque de grandes dimensões promovendo a desactivação do catalisador. Por outro lado, também está relacionado com a maior perda de centros ácidos que ocorre no caso dos tratamentos convencionais.

Na Tabela 14 apresenta-se a percentagem de desactivação catalítica da amostra dessilicadas por acção de radiação microondas.

Tabela 14: Desactivação catalítica da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

Amostra	Desactivação catalítica (%)
M10	36,8
M10_0,2_5* ^V	37,3
M10_0,2_15* ^V	22,6
M10_0,2_30* ^R	35,6

Os valores presentes na tabela anterior vêm reforçar o que foi dito anteriormente, verificando-se que a percentagem de desactivação das amostras dessilicadas apresentam valores muito semelhantes ao da amostra de partida.

II.4.6.2. Avaliação da selectividade aos produtos de reacção

Neste ponto do trabalho é avaliada a influência dos diferentes métodos de dessilicação na selectividade dos produtos de reacção. Todas as amostras apresentam como produtos principais os isómeros *orto* e *p*-xileno resultantes da reacção de isomerização; o tolueno (T) e os isómeros do trimetilbenzeno (TMBs) resultantes da reacção de dismutação entre duas moléculas de *m*-xileno e os tetrametilbenzenos (TTMBs) resultantes da reacção de transalquilação entre o *m*-xileno e os isómeros trimetilbenzenos, na qual se forma também mais tolueno.



As Tabela 15 e Tabela 16 apresentam os principais produtos de reacção para a amostra M10 e para as estruturas dessilicadas pelo método convencional e por acção de radiação microondas, respectivamente, a conversões semelhantes (cerca de 62%, com excepção das amostras M10_0,2_5*^V e M10_0,2_15*^V, para as quais se considerou valores de conversão de 68%).

Tabela 15: Selectividade aos produtos principais da reacção para a amostra M10 e para as estruturas dessilicadas pelo método convencional.

	Amostra	Conversão (%)	<i>o</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	T	TMBs	TTMBs	B	C ₂ -C ₅
	M10	62,9	19,5	22,5	29,4	22,7	2,8	1,5	1,6
Série de concentração	M10_0,1_120 ^V	62,3	13,8	19,2	52,7	5,5	0,2	4,9	3,6
	M10_0,2_120 ^V	61,6	14,2	19,3	50,0	6,9	0,3	6,4	3,6
	M10_0,5_120 ^R	62,3	17,5	24,1	46,4	5,7	0,0	3,4	3,0
Série de tempo	M10_0,2_30 ^V	62,3	15,2	21,0	50,9	6,6	0,6	3,7	2,0
	M10_0,2_60 ^V	63,0	13,3	18,3	51,8	6,4	0,2	6,6	3,4
	M10_0,2_120 ^V	61,6	14,2	19,3	50,0	6,9	0,3	6,4	3,6

TMBs - trimetilbenzenos; TTMBs - tetrametilbenzenos; B - benzeno; C₂-C₅ - produtos leves.

Tabela 16: Selectividade aos produtos principais da reacção para a amostra M10 e para as estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

Amostra	Conversão (%)	<i>o</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	T	TMBs	TTMBs	B	C ₂ -C ₅
M10	62,9	19,5	22,5	29,4	22,7	2,8	1,5	1,6
M10_0,2_5* ^V	67,8	15,2	17,6	39,1	20,9	2,6	3,4	1,2
M10_0,2_15* ^V	68,8	14,7	15,6	39,7	21,5	2,2	3,1	2,1
M10_0,2_30* ^R	63,9	17,9	21,7	40	15,2	0,5	3,6	1

TMBs - trimetilbenzenos; TTMBs - tetrametilbenzenos; B - benzeno; C₂-C₅ - produtos leves.

Analisando as tabelas 15 e 16, é visível que o principal produto da reacção em todas as amostras é o tolueno. A sua elevada selectividade na amostra de partida, M10, é indicativa do mecanismo bimolecular e pode ser explicado pela ocorrência de duas reacções consecutivas de dismutação originando isómeros de TMBs e TTMBs, com a formação de uma molécula de tolueno em cada reacção. Este mecanismo ocorre mais facilmente em zeólitos de poros largos, como é o caso do zeólito MOR, no entanto, a



mesma explicação não pode ser adoptada para as amostras dessilicadas pelo método convencional, cujo aumento de tolueno é acompanhado pela redução de TMBs e TTMBs.

Para além disso, é possível observar quantidades significativas de benzeno e produtos leves (C_2-C_5). Uma possível explicação para esta distribuição de produtos é a transformação secundária dos TMBs e TTMBs através da ocorrência uma reacção designada de *paring reaction*.

Segundo Sullivan *et al.*, que propuseram esta reacção em 1961 [90] esta transformação ocorre nos grupos metílicos dos anéis aromáticos e nafténicos, levando à eliminação das parafinas leves (C_2-C_5) de forma a preservar a estrutura desses anéis. Sullivan *et al.*, demonstraram que este tipo de reacção ocorre nos centros ácidos fortes do catalisador e para explicar os principais produtos de reacção, propondo um mecanismo que envolve alterações no tamanho do anel por isomerização nos centros ácidos do catalisador, até uma cadeia lateral de quatro ou mais átomos de carbono. Esta cadeia é em seguida craqueada e separada do anel aromático para formar compostos de menor peso molecular (isobutanos e isopentanos).

Mais tarde, Tsai *et al.*, [91], enquadraram este tipo de reacção no processo de transalquilação. De acordo com estes autores, a ocorrência de reacções secundárias que envolvam TMBs e TTMBs, originam produtos de reacção como o benzeno, produtos leves e tolueno, explicando a quantidade significativa que se obteve deste último produto.

O mecanismo proposto de *paring reaction*, indica que a reacção é favorecida na presença de compostos aromáticos contendo pelo menos 10 átomos de carbono [90], o que pode justificar a ocorrência desta reacção com maior expressão nas amostras dessilicadas pelo método convencional, uma vez que é mais provável a formação de TTMBs no interior dos mesoporos, ou até de compostos mais pesados que não são detectáveis na análise GC.

II.4.6.3. Avaliação da razão transalquilação/isomerização

A Figura 38 apresenta a razão transalquilação/isomerização (T/I), isto é, a relação entre a soma dos produtos de reacção resultantes do processo de transalquilação, compreendendo tanto a dismutação como *paring reaction*, e a soma dos produtos da reacção de isomerização, a conversões semelhantes (cerca de 62% de conversão, à



excepção das amostras M10_0,2_5*^V e M10_0,2_15*^V cujas conversões situam-se perto dos 68%). É importante referir ainda que optou-se por somar os produtos da reacção de dismutação com os de *paring reaction*, pelo facto desta última reacção ser uma transformação secundária dos produtos formados durante a dismutação.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

A Figura 38 apresenta a distribuição da razão transalquilação/isomerização para as amostras dessilicadas por tratamento convencional (série de concentração e de tempo).

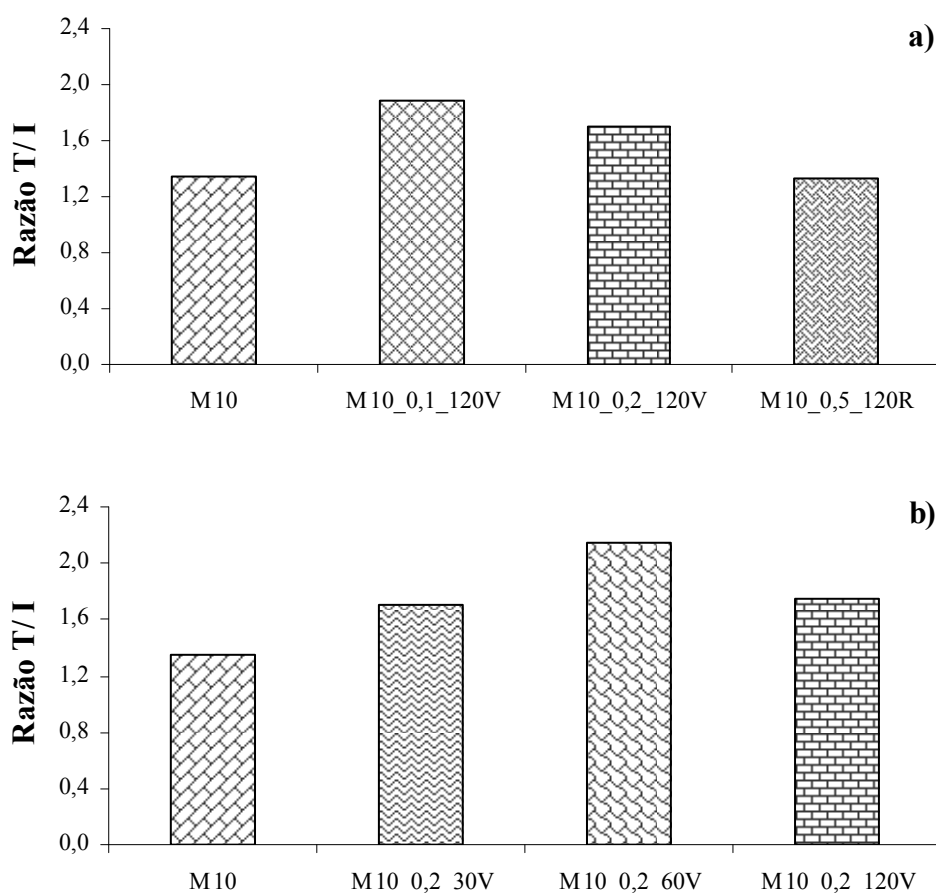


Figura 38: Representação gráfica da razão transalquilação/isomerização (T/I) da amostra M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional **a)** Série de concentração; **b)** série de tempo.

Como esperado, as amostras dessilicadas apresentam uma maior selectividade nos produtos obtidos a partir de reacções de transalquilação do que a amostra de partida,



M10, devido ao desenvolvimento de mesoporosidade que potencia a ocorrência de reacções bimoleculares. A razão entre a transalquilação (T) e a isomerização (I) depende tanto da acidez como da porosidade dos zeólitos, especialmente, do espaço disponível na vizinhança de centros activos. Os intermediários e estados de transição do mecanismo bimolecular, característico das reacções de transalquilação são muito volumosos e a sua formação pode ser inibida devido a impedimentos estereoquímicos, contrariamente ao mecanismo monomolecular, presente na reacção de isomerização.

Nas amostras dessilicadas pelo método convencional, nomeadamente a amostra M10_0,1_120^V apresenta um aumento da razão T/I que pode estar associado ao pequeno acréscimo de microporosidade secundária, $V_{\text{supermicro}}=0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Apesar de não ter sido dada muita relevância a este acréscimo de microporosidade secundária aquando a análise textural, o facto é que conjugando este dado com a preservação de centros ácidos que é observada nesta amostra, pode justificar a maior selectividade aos produtos de transalquilação. Para concentrações mais elevadas as condições de dessilicação tornam-se mais severas, ocorrendo a provável diminuição de densidade de centros ácidos, originando a diminuição da razão T/I que é observada na Figura 38 a).

Relativamente à série de tempo, as amostras M10_0,2_30^V e M10_0,2_60^V apresentam um aumento da razão T/I. Este aumento de produtos de transalquilação está relacionado com o aumento de volume mesoporoso, que toma os valores respectivos de 0,11 e 0,15 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para cada uma das amostras anteriores. Contrariamente, a amostra M10_0,2_120^V, apresenta menor razão de T/I, apesar do valor de V_{meso} ser superior ao das duas amostras anteriormente referidas. Este comportamento, pode indicar uma redução mais pronunciada na densidade de centros ácidos, uma vez que a reacção bimolecular implica uma elevada densidade de centros ácidos.



- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

A Figura 39 mostra a distribuição da razão transalquilação/isomerização para as amostras dessilicadas por microondas.

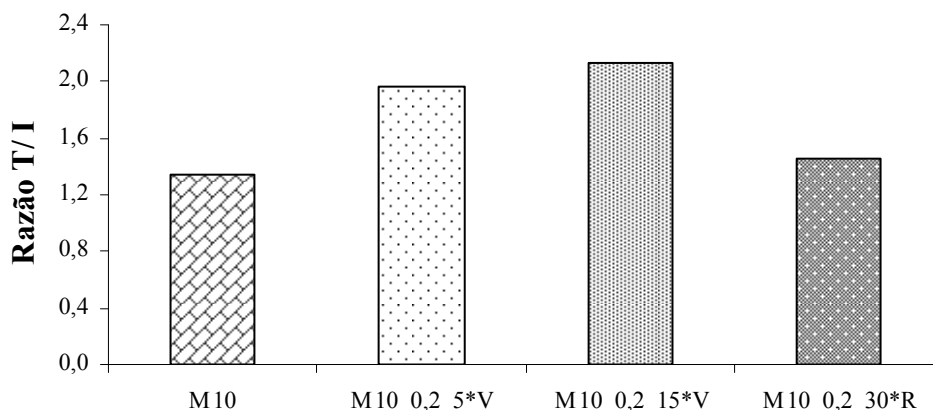


Figura 39: Representação gráfica da razão transalquilação/isomerização (T/I) da amostra M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

As amostras M10_0,2_5*^V e M10_0,2_15*^V, apresentam um valor próximo de T/I, o que pode ser explicado pelo facto destas duas amostras apresentarem valores de mesoporosidade idênticos ($V_{\text{meso}}=0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). A amostra M10_0,2_30*^R apresenta um decréscimo na razão T/I, que pode estar relacionado com a diminuição da densidade de centros ácidos. Esta diminuição que é observada na amostras M10_0,2_30*^R, é ainda mais acentuada do que na amostra M10_0,2_120*^V.

A maioria dos autores concorda que as reacções de transalquilação e isomerização envolvem centros ácidos diferentes. No entanto, algumas experiências de adsorção de piridina seguida de infravermelho mostram que os centros activos na transalquilação e na isomerização de xilenos diferem muito pouco na força do centro ácido [63].

A reacção de isomerização requer apenas um centro ácido de *Brönsted*, enquanto que o mecanismo bimolecular é mais exigente pois requer um par de centros ácidos, uma vez que estão envolvidas duas moléculas na reacção de dismutação. De acordo com esta hipótese, pode-se constatar que o mecanismo bimolecular é sempre mais sensível do que o mecanismo monomolecular à densidade dos centros ácidos presentes na



amostra. O facto da selectividade aos produtos de isomerização ser maior nas amostras dessilicadas (em condições mais severas) pode ser justificado pela provável diminuição da densidade de centros ácidos, proporcionado pelo tratamento alcalino.

Assim, o mecanismo bimolecular é favorecido sobre catalisadores que tenham poros suficientemente largos para que a formação de intermediários não sofra impedimentos estereoquímicos, e por outro lado os catalisadores devem possuir uma acidez suficientemente moderada, uma vez que os centros ácidos fortes conduzem à transformação rápida de intermediários de transalquilação em produtos secundários pesados, levando à formação de coque e consequentemente à desactivação do catalisador [63].

A formação de coque acompanha todas as transformações de hidrocarbonetos sobre catalisadores ácidos e implica numerosas etapas bimoleculares, uma vez que a velocidade de formação de moléculas de coque depende da densidade e da força dos centros ácidos, fornecendo informações preciosas sobre estas características [2].

II.4.6.4. Avaliação da razão *orto/para*

O zeólito em estudo não é sensível a este tipo de selectividade, uma vez que a mordenite apresenta poros largos desde a amostra de partida.

A selectividade do processo de isomerização relativamente à razão *orto/para*, fornece informações importantes sobre os impedimentos estereoquímicos, no caso dos zeólitos de poros intermédios, como é o caso do zeólito do tipo MFI, uma vez que a formação do isómero *para*, de menor tamanho molecular que o isómero *orto*, pode ser significativamente favorecido a partir da isomerização do *m*-xileno.

Na Tabela 17 é apresentada a razão *orto/para*, relativamente à amostra de partida, M10, e para as amostras dessilicadas, para um valor de conversão de cerca de 62 %, à excepção das amostras M10_0,2_5*V e M10_0,2_15*V cujas conversões rondam os 68 %.



Tabela 17: Avaliação da razão O/P para a amostra de partida (M10) e para as estruturas dessilicadas.

Amostra	Conversão (%)	Razão O/P
M10	62,9	0,9
M10_0,1_120 ^V	62,3	0,7
M10_0,2_120 ^V	61,6	0,7
M10_0,5_120 ^R	62,3	0,7
M10_0,2_30 ^V	62,3	0,7
M10_0,2_60 ^V	63,0	0,7
M10_0,2_120 ^V	61,6	0,7
M10_0,2_5* ^V	67,8	0,9
M10_0,2_15* ^V	68,8	0,8
M10_0,2_30* ^R	63,9	0,8

Relativamente aos produtos da reacção de isomerização, *orto* e *p*-xileno, a relação entre os dois isómeros é muito próxima do valor termodinâmico previsto pela literatura, 1,09 [92].

Tal como foi dito anteriormente, as amostras apresentam valores muito próximos de 1, pelo que não apresentam selectividade aparente quer a um ou outro isómero. A diferença observada nas diversas amostras está na formação de maior ou menor número de produtos de coque. Assim, nas amostras dessilicadas por tratamento convencional, são obtidas quantidades superiores de *p*-xileno, que indicam efeitos selectivos devido à possível presença de moléculas coque volumosas no interior dos poros.

As amostras dessilicadas por microondas, apresentam valores mais próximos de 1 e semelhantes à amostra de partida, o que indicia a menor deposição de coque no interior dos poros.

II.5. Análise dos resultados: influência da razão Si/Al na caracterização das amostras

Neste ponto do trabalho pretende-se estudar a influência da razão Si/Al do zeólito mordenite nos processos de dessilicação convencional e por acção de radiação microondas. Desta forma, prepararam-se amostras dessilicadas a partir de uma mordenite de razão Si/Al=45 nas melhores condições encontradas para a dessilicação da amostra de mordenite de razão Si/Al=10 [33].

As técnicas de caracterização usadas foram: difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho, isotérmica de adsorção de azoto à temperatura de -196 °C e microscopia electrónica de transmissão.



II.5.1. Difraccção de raios-X

O procedimento experimental e equipamento foram já anteriormente apresentados no Capítulo II.3.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

Na Figura 40 são apresentados os difractogramas das amostras dessilicadas pelo método convencional.

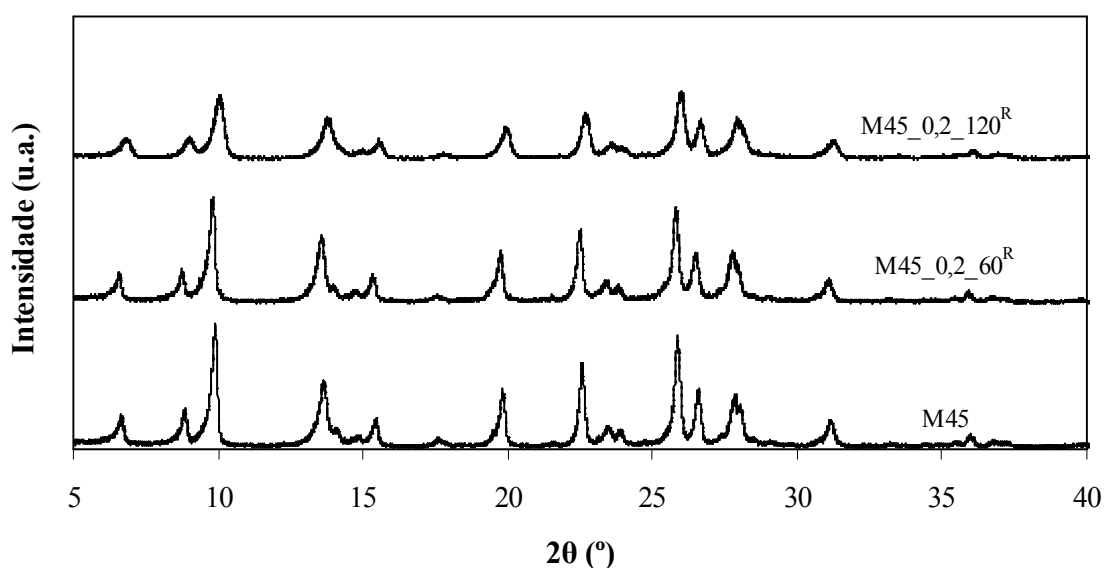


Figura 40: Difractogramas da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.

Analisando os difractogramas, denota-se a influência significativa do tempo de tratamento alcalino na cristalinidade das amostras, sendo notório que a amostra M45_0,2_120^R apresenta uma diminuição de cristalinidade mais acentuada do que a amostra M45_0,2_60^R.

Confrontando estes difractogramas com os das amostras dessilicadas a partir da amostra M10 por tratamento convencional (Capítulo II.4.), verifica-se que a razão Si/Al da amostra de partida influencia significativamente a evolução da cristalinidade das amostras com o aumento do tempo de tratamento, observando-se perdas de cristalinidade significativas no caso da amostra com maior razão Si/Al.



Para uma melhor compreensão, em termos quantitativos, da perda mais ou menos acentuada de cristalinidade das diferentes amostras, calcularam-se, tal como anteriormente as percentagens de cristalinidade das amostras.

A Tabela 18 apresenta a percentagem de cristalinidade das amostras dessilicadas pelo método convencional a partir do zeólito mordenite com razão Si/Al=45 e 10.

Tabela 18: Percentagem de cristalinidade das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional a partir de mordenites com razão Si/Al=45 e 10.

Método convencional	Amostra	% Cristalinidade
Razão Si/Al=45	M45_0,2_60 ^R	86
	M45_0,2_120 ^R	76
Razão Si/Al=10	M10_0,2_60 ^V	86
	M10_0,2_120 ^V	83

Analisando os valores da tabela, verifica-se que o aumento do tempo de tratamento alcalino leva a uma perda mais acentuada no caso das amostras M45. Esta estrutura parece ser mais sensível aos tratamentos alcalinos, uma vez que a amostra M45_0,2_120^R dessilicada nas mesmas condições que a amostra M10_0,2_120^V apresenta um valor de 76% face aos 83% da estrutura obtida a partir da amostra M10.



- Amostras que dessilicadas por acção de radiação microondas

Na Figura 41 são apresentados os difractogramas das amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

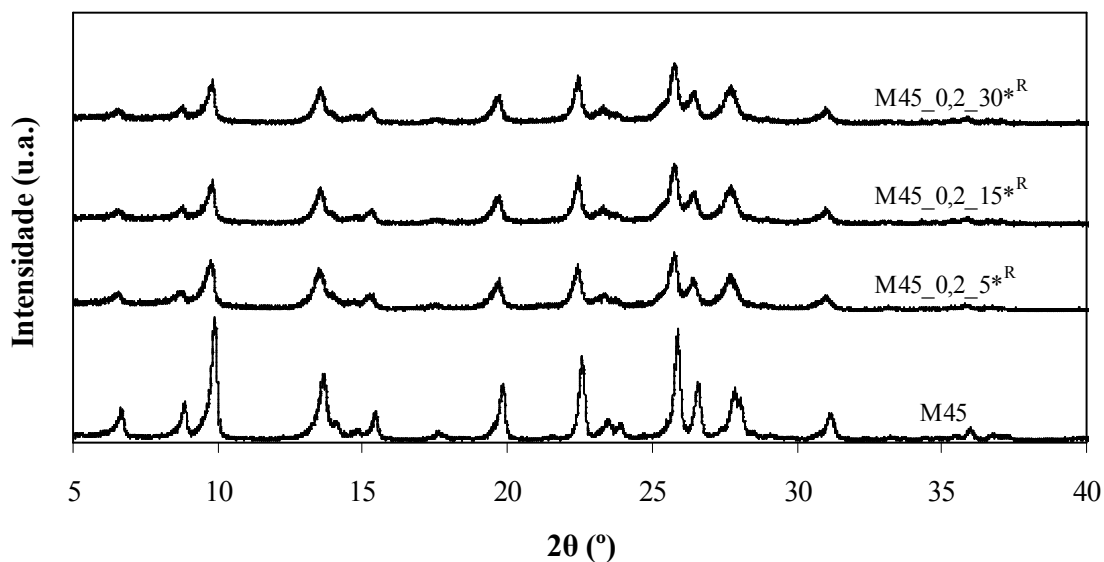


Figura 41: Difractogramas da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

Analisando os difractogramas da Figura 41, denota-se que a perda de cristalinidade é muito semelhante para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas nos tempos 5, 15 e 30 minutos. Comparando estes resultados com os obtidos no método convencional, é visível que a amostra M45 não é tão sensível ao aumento do tempo de tratamento alcalino como se verificou no caso das amostras dessilicadas pelo método convencional.

No entanto, comparando estes resultados com os difractogramas das amostras M10, verifica-se que a amostra que apresenta maior razão Si/Al é aquela que é mais sensível ao tempo de tratamento alcalino, pois é notório que a intensidade dos principais picos é menor na amostra M45.

De seguida é apresentada na Tabela 19 a percentagem de cristalinidade das amostras de razão 45 e de 10 para o método de dessilicação por microondas.



Tabela 19: Percentagem de cristalinidade das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas a partir de mordenites com razão Si/Al=45 e 10.

Radiação por microondas	Amostra	% Cristalinidade
Razão Si/Al=45	M45_0,2_5* ^R	76
	M45_0,2_15* ^R	75
	M45_0,2_30* ^R	75
Razão de Si/Al=10	M10_0,2_5* ^V	85
	M10_0,2_15* ^V	84
	M10_0,2_30* ^R	83

Analisando a Tabela 19, conclui-se que a razão Si/Al tem influência na perda de cristalinidade em consequência deste dado tratamento alcalino, dado, que é visível que amostras preparadas nas mesmas condições apresentam percentagens de cristalinidade diferentes. A comparação dos valores das duas amostras mostra que a amostra M45 é mais sensível aos tratamentos de dessilicação, apresentando por isso uma perda de cristalinidade mais acentuada.



II.5.2. Espectroscopia de infravermelho

O procedimento experimental e equipamento foram já anteriormente apresentados no Capítulo II.3.

- Amostras dessilicadas pelo método Convencional

De seguida são apresentados na Figura 42 os espectros de IV da amostra M45 e das amostras dessilicadas pelo método convencional.

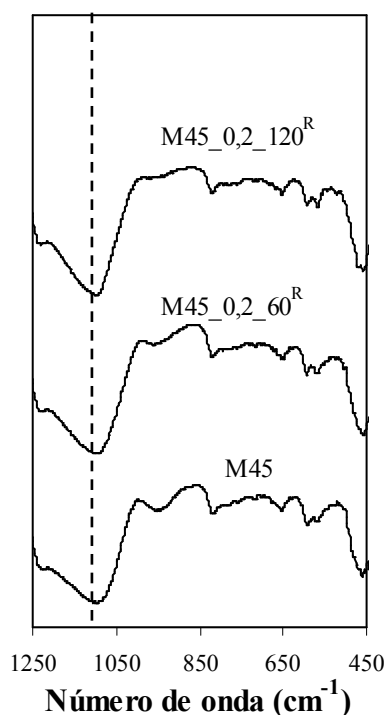


Figura 42: Espectros de infravermelho da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional.

Como foi dito anteriormente, a eficiência dos tratamentos alcalinos na remoção de parte do Si estrutural é demonstrado, numa primeira análise, pelo deslocamento da banda de estiramento assimétrico, ν_1 , para valores de números de onda menores. Verifica-se que para tempos de tratamento mais longos, a banda estrutural localizada a $1095,4 \text{ cm}^{-1}$, e que se apresenta na Tabela 20, tem tendência para se deslocar para números de onda menores. Na Tabela 20 são comparadas as amostras de razão Si/Al=45 com as amostras de razão 10.



Tabela 20: Número de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional de razão Si/Al=45 e 10.

Método convencional	Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Diferença entre os números de onda (cm ⁻¹)
	M45	1095,4	-
Razão Si/Al=45	M45_0,2_60 ^R	1093,4	2
	M45_0,2_120 ^R	1087,3	8,1
	M10	1083,1	-
Razão Si/Al=10	M10_0,2_60 ^V	1081,4	1,7
	M10_0,2_120 ^V	1076,3	6,8

Analisando os números de onda relativos à banda de estiramento assimétrico da amostras de razão Si/Al=45 e das estruturas dessilicadas verifica-se que todas as amostras apresentam números de onda de valor superior quando comparadas com a amostras de razão 10. Estes resultados estão de acordo com os esperados uma vez que a amostra M45 apresenta uma razão Si/Al maior, é então expectável que quando sujeita a tratamentos alcalinos nas mesmas condições que as amostras de razão 10, o número de átomos de Si removido seja superior. Essa mesma diferença é contabilizada e é apresentada na tabela anterior. Analisando a diferença entre cada uma das amostras mordenites de partida e as dessilicadas, comprova-se que a amostra de partida de razão Si/Al=45 é mais sensível a tratamentos alcalinos do que a amostra M10.



- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

A Figura 43 mostra o espectro de infravermelho das amostras dessilicadas usando radiação microondas.

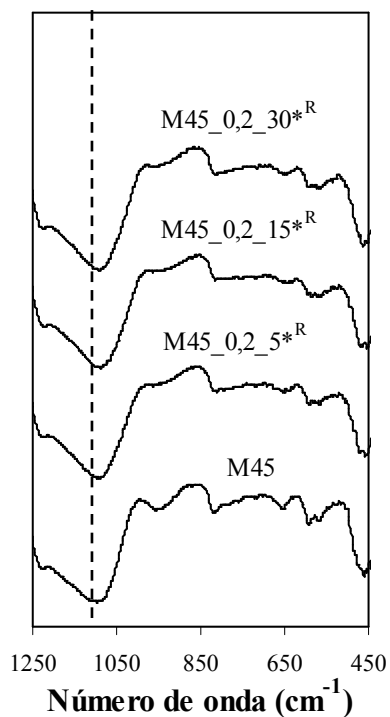


Figura 43: Espectros de infravermelho da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas.

Na Tabela 21 são apresentados os números de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de zeólito MOR de razão Si/Al 45 e 10 e das estruturas sujeitas a tratamentos de dessilicção por acção da radiação microondas.



Tabela 21: Números de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de partida M45 e M10 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas de razão Si/Al=45 e 10.

Radiação por microondas	Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)
	M45	1095,4
Razão Si/Al=45	M45_0,2_5* ^R	1097,3
	M45_0,2_15* ^R	1087,7
	M45_0,2_30* ^R	1091,5
	M10	1083,1
Razão Si/Al=10	M10_0,2_5* ^V	1082,8
	M10_0,2_15* ^V	1082,7
	M10_0,2_30* ^R	1076,9

No caso das amostras M45 tratadas por acção de radiação microondas o deslocamento da banda de estiramento assimétrico não tem um comportamento tão linear, pois parece que a banda se desloca para números de onda maiores ou menores de forma aparentemente aleatória. Estes efeitos estão relacionados com o facto do tempo de aquecimento induzido pela radiação de microondas ser rápido e uniforme e haver uma interacção selectiva com determinados reagentes ou solventes que é em todos os casos muito superior ao do método convencional. Como resultado deste tipo de interacção a amostra que já é frágil, torna-se ainda mais vulnerável uma vez que a sua estrutura é afectada.

Este comportamento é também comprovado pela elevada perda de massa que se observou no tratamento por acção da radiação microondas, o qual se encontra descrito na Tabela 22.

Tabela 22: Registo do valor das massas ao longo do tratamento alcalino.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa após dessilicção (g)	Perda de massa (g)
M10_0,2_120 ^R	1,939	1,772	0,167
M45_0,2_120 ^R	1,989	1,564	0,425
M45_0,2_5* ^R	2,046	0,901	1,145
M45_0,2_15* ^R	2,004	0,674	1,330
M45_0,2_30* ^R	2,005	0,770	1,235



Analisando a tabela é visível que as amostras mordenite de razão Si/Al=45 dessilicadas por radiação microondas apresentam maiores perdas de massa quando comparadas com as amostras dessilicadas pelo método convencional.

Esta perda de massa excessiva que é observada vai ao encontro do que se observou na análise de DRX, traduzindo a maior sensibilidade e fragilidade destas amostras ao tratamento alcalino, de tal forma que, à medida que ocorre o processo de dessilicação, a estrutura da amostra é tão sensível que parte se vai dissolvendo, daí a justificação da perda de massa que é observada.

Na Tabela anterior são também apresentadas algumas amostras de razão Si/Al=10, as quais foram necessárias repetir para serem usadas em testes catalíticos. A amostra M10_0,2_120^R não apresenta uma perda de massa tão significativa quando comparada com a amostra M45_0,2_120^R dessilicada nas mesmas condições.

A Figura 44 apresenta uma análise da diferença dos números de onda da banda de estiramento assimétrico que são obtidos para amostras mordenite de razão Si/Al 45 e de 10.

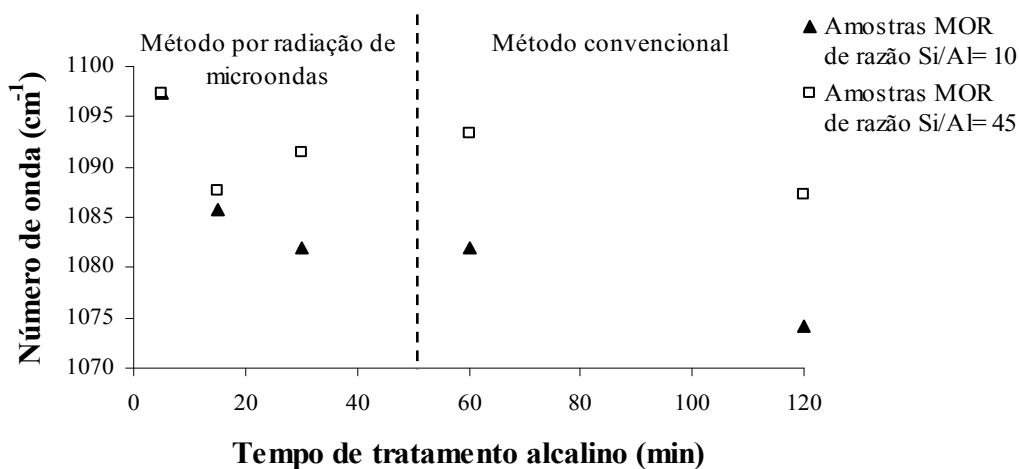


Figura 44: Comparação dos números de onda da banda de estiramento assimétrico das amostras de zeólito MOR de razão Si/Al 10 e 45, dessilicadas pelo método convencional e por acção de radiação microondas.

Na análise da Figura 44 é visível a amostra dessilicadas de razão Si/Al=45 atinge valores de números de onda sempre maiores que as amostra dessilicadas de razão Si/Al=10 e por outro lado, é notório o comportamento mais aleatório que é observado nas amostras de razão Si/Al=45 quando o tratamento alcalino usado é a radiação de microondas.



II.5.3. Microscopia electrónica de transmissão

Na Figura 45 são apresentadas as imagens de microscopia electrónica de transmissão da amostra M45 e algumas amostras dessilicadas, M45_0,2_120^R e M45_0,2_15*^R. O procedimento e equipamento experimental foram anteriormente apresentados no Capítulo II.3.

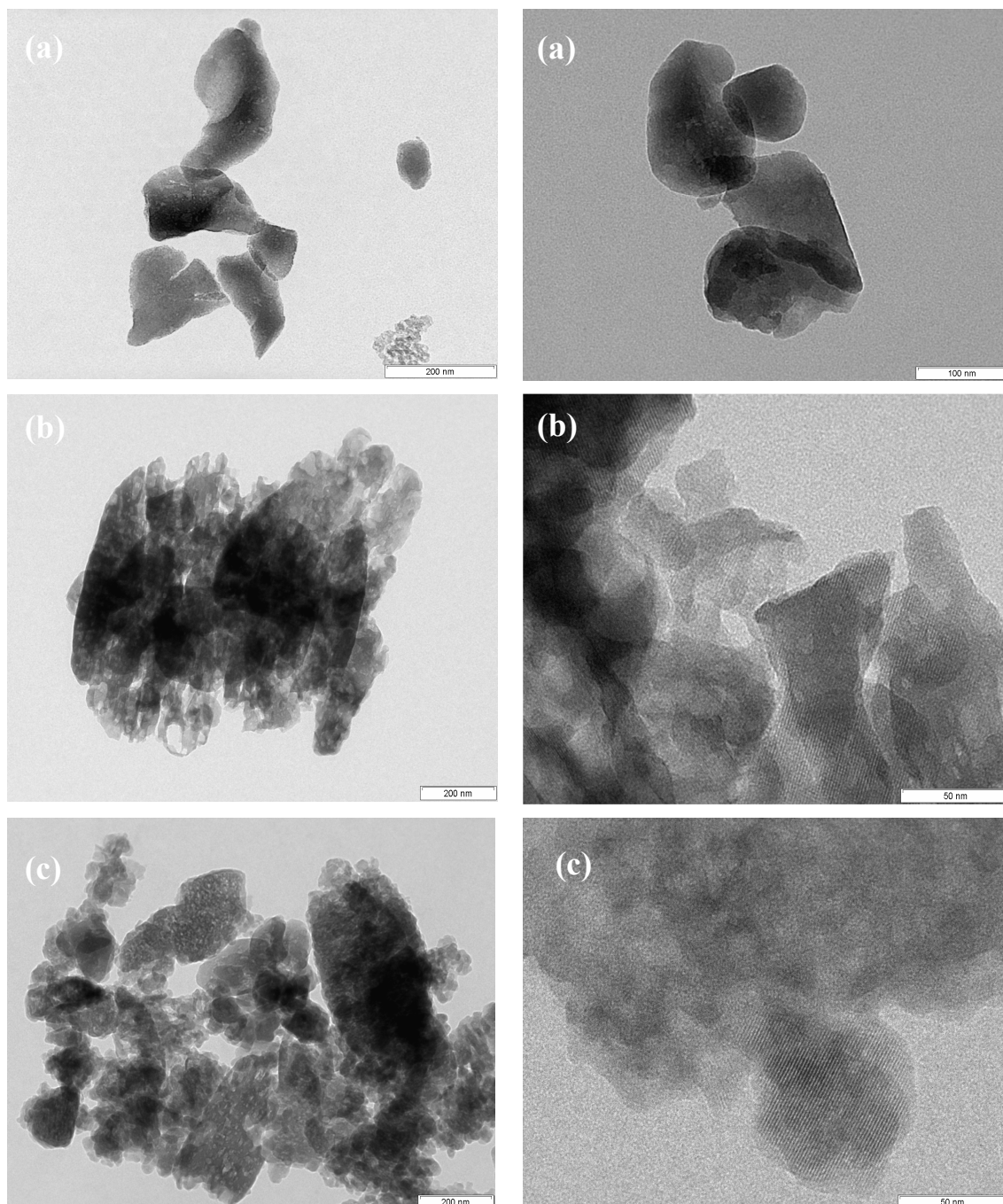


Figura 45: Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (MET) para as amostras (a) M45; (b) M45_0,2_120^R; (c) M45_0,2_15*^R.



Por observação das imagens de TEM, é comprovado o que foi dito anteriormente, a extensa de corrosão dos cristais que é observada, está de acordo com a hipótese formulada anteriormente, isto é, para além de estar a ocorrer a dessilicação, parte da estrutura do zeólito mordenite como é tão sensível que se dissolve.

II.5.4. Isotérmicas de adsorção

Com o objectivo de estudar qual a influência da razão Si/Al nas propriedades texturais das amostras preparadas quer pelo tratamento convencional quer por acção de radiação microondas, determinaram-se diversos parâmetros tais como o V_{micro} , os $V_{\text{ultramicro}}$ e $V_{\text{supermicro}}$, o V_{meso} , V_{total} e a A_{ext} do material de partida e das diversas amostras dessilicadas. As Figuras 46 e 47 mostram o comportamento das isotérmicas de adsorção para a amostra de partida e para as estruturas dessilicadas pelo método convencional e por acção de radiação microondas, respectivamente.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

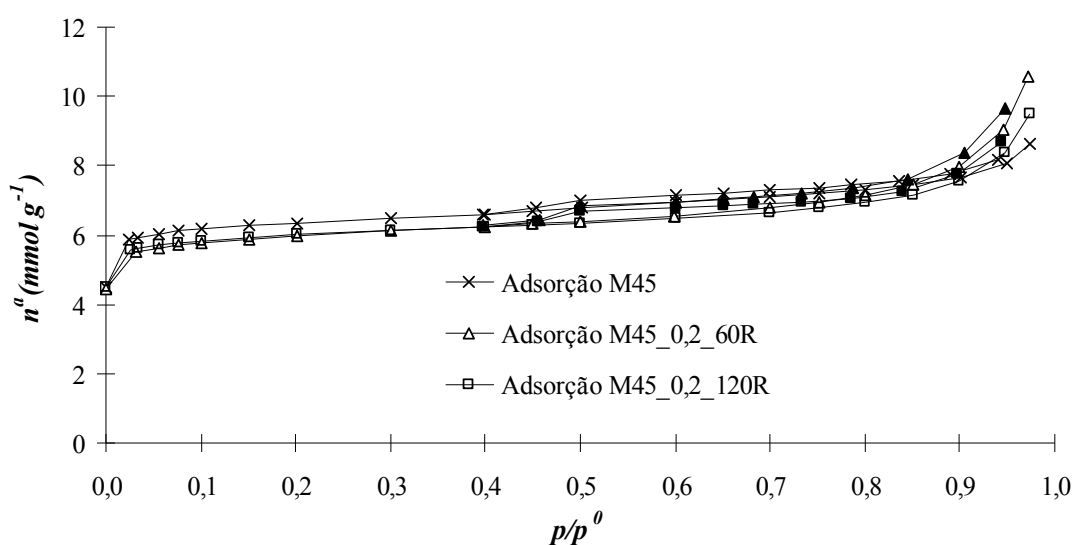


Figura 46: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra M45 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

A amostra M45 e as amostras dessilicadas apresentam uma mistura de isotérmicas do tipo I e alguns traços do tipo IV de acordo com a classificação B.D.D.T., evidenciando microporosidade intrínseca do zeólito e também algum desenvolvimento



pouco acentuado de mesoporosidade já presente na amostra de partida. Todas as amostras apresentam comportamento semelhante, o que traduz que o tratamento alcalino não promoveu o desenvolvimento de mesoporosidade desejado.

Nas amostras dessilicadas, a parte inicial das isotérmicas de adsorção, isto é, a baixos valores de p/p^0 , mostra-se ligeiramente abaixo da amostra de partida, que está relacionado com a diminuição do volume microporoso característico da estrutura.

Comparando a evolução destas isotérmicas com as obtidas com as amostras preparadas a partir da M10, pode-se dizer que os resultados ficam bastante aquém das expectativas, uma vez que se esperava que com o aumento da razão Si/Al, o desenvolvimento de mesoporosidade e os ciclos de histerese desenvolvidos fossem muito superiores. Uma razão possível para este facto, pode estar relacionada com o efeito que o processo de dessilicção promoveu nestas amostras. Estes resultados indiciam que o tratamento alcalino promoveu a dissolução parcial das amostras, o que está de acordo com o observado nas imagens de TEM, nas quais é visível uma “corrosão” dos cristais do zeólito e também com a maior perda de cristalinidade que foi observada nos difractogramas das amostras de razão Si/Al=45.

- Amostras dessilicadas por acção de radiação microondas

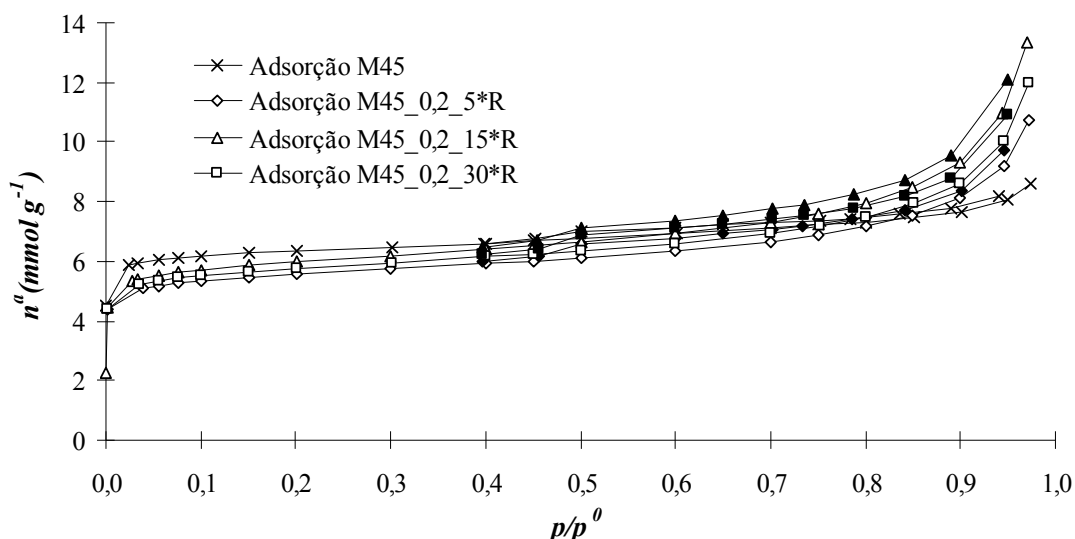


Figura 47: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra M45 e das estruturas dessilicadas por acção de radiação microondas. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.



De acordo com o que é observado na Figura 47, verifica-se que tal como sucede no método convencional, também neste tratamento por acção da radiação microondas, a amostra de partida e as amostras dessilicadas apresentam comportamento semelhante, perdendo microporosidade característica uma vez que as curvas das amostras dessilicadas demonstram menor número de moles de azoto adsorvido que a amostra de partida.

Para pressões relativamente elevadas ($p/p^0 \approx 1$), a amostra M45_0,2_15*^R é aquela que permite um melhor desenvolvimento de mesoporosidade, uma vez que apresentam um aumento de moles adsorvidas relativamente à amostra de partida. Também se observam ciclos de histerese do tipo H4. Confrontando estes resultados com os obtidos para as amostras de razão Si/Al=10, verifica-se que o desenvolvimento de mesoporosidade é muito superior nestas últimas amostras.

- Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s

De forma a avaliar quantitativamente as propriedades texturais das amostras, os dados resultantes da adsorção de azoto a -196 °C foram analisados recorrendo ao método α_s , como mostra a Figura 48 para a amostra M45.

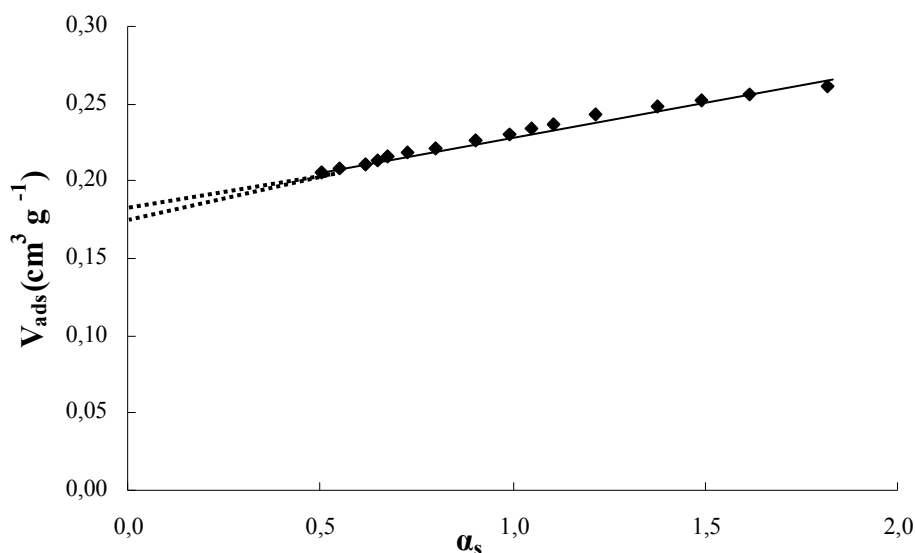


Figura 48: Representação do método α_s para a amostra M45.

A determinação dos diversos parâmetros texturais que se encontram na Tabela 23 foi determinada de acordo com o está descrito na Página 77.



Tabela 23: Parâmetros texturais para a amostra M45 e estruturas dessilicadas pelo método convencional e por acção de radiação microondas.

	Amostra	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{ultramicro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{supermicro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	M45	0,19	0,18	0,01	0,09	0,28	85
Método convencional	M45_0,2_60 ^R	0,17	0,16	0,01	0,15	0,32	97
	M45_0,2_120 ^R	0,18	0,17	0,01	0,11	0,29	74
Método por Radiação microondas	M45_0,2_5 ^{*R}	0,14	0,13	0,01	0,18	0,32	120
	M45_0,2_15 ^{*R}	0,15	0,14	0,01	0,23	0,38	148
	M45_0,2_30 ^{*R}	0,15	0,13	0,02	0,20	0,35	125

Analisando a Tabela 23 verifica-se que as amostras dessilicadas pelo método convencional apresentam um V_{meso} muito próximo da amostra de partida, tendo esta mesma amostra uma mesoporosidade superior ao da amostra M10 ($V_{\text{meso}} = 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por outro lado, as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas apresentam um aumento mais pronunciado de mesoporosidade o que reforça o que se observou na Figura 47. Nos resultados obtidos por Groen *et al.* [6], utilizando amostras de mordenite de razão Si/Al de 10 (comercial), 20 e 30 (sintetizadas), mostram que os resultados são exactamente os opostos aos que se obtêm neste trabalho. De acordo com estes autores, para razões de Si/Al mais baixas, o teor elevado de alumínio reprime a extracção de Si da rede do zeólito e consequentemente o desenvolvimento de mesoporosidade conseguido é menor. Os resultados apresentados no presente trabalho demonstram o contrário: uma estrutura MOR de razão Si/Al=10 permite um maior desenvolvimento de mesoporosidade do que as amostras de razão 45, sujeitas às mesmas condições de dessilicacção. Estas diferenças poderão estar relacionadas com o diferente tamanho e morfologia dos cristais das amostras de partida.

Os valores referentes ao V_{micro} mostram que o tratamento de dessilicacção nas amostras M10 não afectam a microporosidade característica do zeólito, diferente é o que sucede nas amostras M45 cuja microporosidade global das amostras é alterada, o que está de acordo com os resultados que se obtêm na análise de DRX e nas imagens TEM. Os resultado obtidos por Groen *et al.* [6], mostram que nos dados de adsorção de azoto (amostras sintetizadas), os tratamentos alcalinos convencionais levaram a um desenvolvimento de mesoporosidade sem que a microporosidade tivesse sido alterada, estas conclusões foram depois comprovadas com ensaios de adsorção de árgon. Nos resultados obtidos por Groen *et al.* [6], os zeólitos em estudo foram sintetizados e



apresentavam tamanhos de cristais muito superiores aos que se apresentam neste trabalho. Mostra-se assim que o tamanho dos cristais da amostra de partida tem influência nos resultados obtidos, uma vez que os cristais de maiores dimensões têm maior robustez face aos tratamentos de dessilicação. Assim, para além da razão Si/Al, outro parâmetro a considerar é o tamanho dos cristais da amostra de partida.

É notória também a diferença de A_{ext} que se observa quando se comparam os dois métodos. Esta área é substancialmente superior para as amostras dessilicadas por acção da radiação microondas, este efeito é contrário ao que se observa nas amostras obtidas a partir da M10, cujos valores mais elevados de A_{ext} são atingidos para as amostras dessilicadas pelo método convencional.

- Distribuição do tamanho de mesoporos

A distribuição de tamanho de mesoporos foi realizada de acordo com o método de Broekhoff-de-Bóer [89], em uma versão simplificada com a equação de Frenkel-Halsey-Hill (CdB-FHH). Na Figura 49 apresenta-se a distribuição do tamanho de mesoporos para as amostras dessilicadas usando a M45.

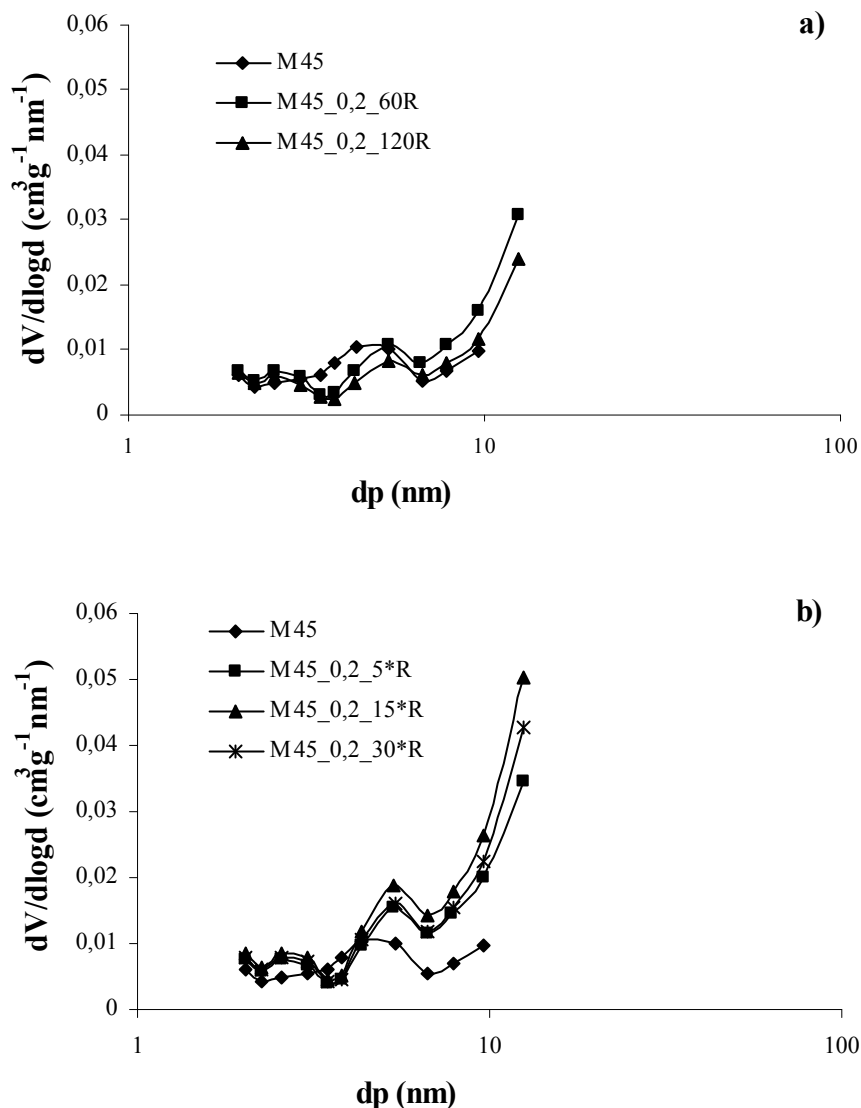


Figura 49: Distribuição do tamanho de mesoporos para amostras dessilicadas a partir da amostra M45: a) método convencional e b) por ação de radiação microondas.

Analisando a Figura 49, verifica-se que nos dois tipos de tratamento alcalino as distribuições são bimodais, com mesoporos de dimensões de 2,5 e 5 nm nos dois tratamentos. No entanto observa-se um aumento de mesoporosidade conseguido nas amostras de microondas, este aumento é mais notório na amostra M45_0,2_15*^R.

II.6. Conclusões parciais

Este capítulo encontrou-se fundamentalmente dividido em duas partes. Numa primeira parte pretendia-se estudar a influência do método de dessilicção (convencional e por ação de radiação microondas) nas amostras de zeólito MOR de



razão Si/Al=10. Numa segunda parte pretendia-se estudar qual a influência da razão Si/Al das amostras de zeólito MOR de partida, tendo-se para tal usado amostras de razão Si/Al=10 e 45.

A primeira parte do estudo incluiu a caracterização das amostras ao nível da cristalinidade, morfologia e propriedades texturais. A reprodutibilidade e o envelhecimento das amostras também foram testados, tendo-se comprovado em ambos os casos que a reprodutibilidade foi conseguida e que as amostras não sofreram qualquer envelhecimento desde que foram preparadas há cerca de dois anos. O efeito dos dois métodos de dessilicação nas propriedades ácidas e em termos de porosidade foi testado utilizando a reacção modelo de isomerização de *m*-xileno.

Os resultados permitem concluir que a realização de tratamentos de dessilicação por acção da radiação de microondas permite reduzir substancialmente a duração do tratamento alcalino, permitindo realizar o processo de dessilicação em minutos, comparativamente com o tratamento convencional que pode demorar horas.

Os tratamentos de dessilicação levaram a uma perda progressiva de cristalinidade, que no pior caso, corresponde a uma perda de 26 % relativamente à amostra de partida.

A primeira análise de eficiência do processo de dessilicação na remoção dos Si da estrutura do zeólito foi avaliada pelo deslocamento da banda de estiramento assimétrico para números de onda menores. Verifica-se que a amostra tratada durante 5 minutos por acção de radiação microondas apresenta número de onda igual à obtida após 30 minutos sob aquecimento convencional. Essa eficiência foi posteriormente comprovada pelos resultados quantitativos de RMN e de análise química.

Relativamente às características texturais, verifica-se que todas as amostras revelam um desenvolvimento de mesoporosidade apreciável, à excepção da amostra M10_0,1_120^V. O desenvolvimento de mesoporosidade da amostra M10_0,2_5*^V e M10_0,2_15*^V situa-se entre os valores apresentados pelas amostras M10_0,2_30^V e M10_0,2_60^V e por outro lado, o mesmo nível de mesoporosidade é conseguido para as amostras M10_0,2_60^V e M10_0,2_30*^R, necessitando esta última de apenas 30 minutos. A microporosidade das amostras revela comportamento distinto nos dois tratamentos. No caso do tratamento convencional a microporosidade mantém-se praticamente a mesma, enquanto que no caso do tratamento por acção de radiação microondas, observa-se a transformação de microporos característicos da estrutura



zeolítica em microporos de maiores dimensões. Esta diferença na evolução da textura em função do tipo de aquecimento usado é comprovada pelas imagens de TEM e pela reacção de isomerização de xilenos.

Na reacção modelo de isomerização de *m*-xileno, as amostras dessilicadas pelos dois métodos apresentam comportamentos distintos. As amostras dessilicadas por acção da radiação microondas apresentam conversões consideravelmente mais elevadas, com excepção da amostra M10_0,2_30*^R o que demonstra a maior preservação da acidez intrínseca da estrutura. Relativamente ao método convencional, a série de concentração é mais marcante do que a série de tempo, o que mostra que à medida que os tratamentos alcalinos se tornam mais severos, ocorre a diminuição de densidade de centros ácidos, sendo esta diminuição mais evidente na amostra M10_0,5_120^V.

Os estudos relativamente à influência da razão Si/Al mostram que a amostra de partida com razão Si/Al=45 é mais sensível e frágil a tempos de tratamento alcalino do que a amostra de partida de razão Si/Al=10. Esta fragilidade das amostras ficou comprovada por difracção de raios-X, cuja percentagem de cristalinidade é inferior ao das amostras obtidas a partir da mordenite de menor razão Si/Al. É também observado o deslocamento da banda de estiramento assimétrico para números de onda inferiores aos da amostra de razão Si/Al=10, no caso dos tratamentos convencionais. No entanto, este comportamento linear não é visível nas amostras dessilicadas por microondas, que pode estar directamente relacionado com o impacto deste tipo de aquecimento na amostra de razão Si/Al=45 e que foi comprovada posteriormente com a perda de massa que ocorreu durante este tratamento alcalino. O que leva a pensar que está a ocorrer simultaneamente a dessilicação e dissolução das amostras. Relativamente à caracterização textural, as amostras mordenite de razão Si/Al=45 apresentam muito pouco desenvolvimento de mesoporosidade e uma diminuição da microporosidade característica do zeólito, o que reforça o que foi dito anteriormente. As imagens de TEM mostram a dissolução e “destruição” dos pequenos cristais do zeólito. Ao comparar estes resultados com os existentes na literatura [6], para o zeólito mordenite, conclui-se que para além de ter em conta a razão Si/Al, é também muito importante a dimensão dos cristais do zeólito.

Capítulo III
Catalisadores
bifuncionais



Na preparação dos catalisadores bifuncionais foram utilizadas amostras do zeólito mordenite de razão Si/Al=10 de partida e as dessilicadas pelo método convencional e por microondas. Foi introduzido 1% (em massa) de platina nas amostras de zeólito mordenite por impregnação, sendo as amostras posteriormente caracterizadas por difracção de raios-X para comprovar se houve perda de cristalinidade significativa após introdução do metal. As propriedades hidrogenantes da função metálica foram avaliadas pela reacção modelo de hidrogenação do tolueno e as potencialidades dos catalisadores bifuncionais testadas pela reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

III.1. Preparação de catalisadores bifuncionais

Foi introduzido como suporte metálico a platina por impregnação usando um volume de solução (contendo o sal precursor do metal) próximo ao volume poroso do zeólito que actua como suporte.

A técnica experimental de introdução de platina é descrita a seguir:

1. Preparou-se uma solução com a quantidade de complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ necessária para introduzir 1 % (em massa) de platina, num volume de água desionizada necessário para envolver a massa de catalisador (utilizou-se a proporção 1 g de zeólito/1,5 cm³ de solução).
2. Misturou-se a solução com o zeólito com ajuda de uma vareta, durante 15 minutos até se obter uma pasta homogénea.
3. Levou-se à estufa durante 24 h a 80 °C.

Após secagem, as amostras foram calcinadas, sob fluxo de ar seco com um caudal de 12 dm³ h⁻¹ g⁻¹. O Perfil térmico da calcinação destas amostras encontra-se no Anexo I.5.

De forma a facilitar a identificação destas amostras, a designação adaptada é a mesma da Tabela 3 (Capítulo 2) acrescentando-se apenas “Pt” no início para indicar a presença de 1 % (massa) de Pt nas amostras.



III.2. Caracterização de catalisadores bifuncionais

Neste ponto do trabalho é feita a caracterização das amostras (série de concentração).

III.2.1. Difracção de raios-X

A preparação das amostras foi feita de acordo com o método dos pós, procedendo-se da mesma maneira que a descrita no capítulo 2 relativo à caracterização dos catalisadores mássicos.

De seguida são apresentados na Figura 50 os difractogramas da amostra mãe, M10, e também as amostras dessilicadas pelo método convencional e que foram impregnadas com platina.

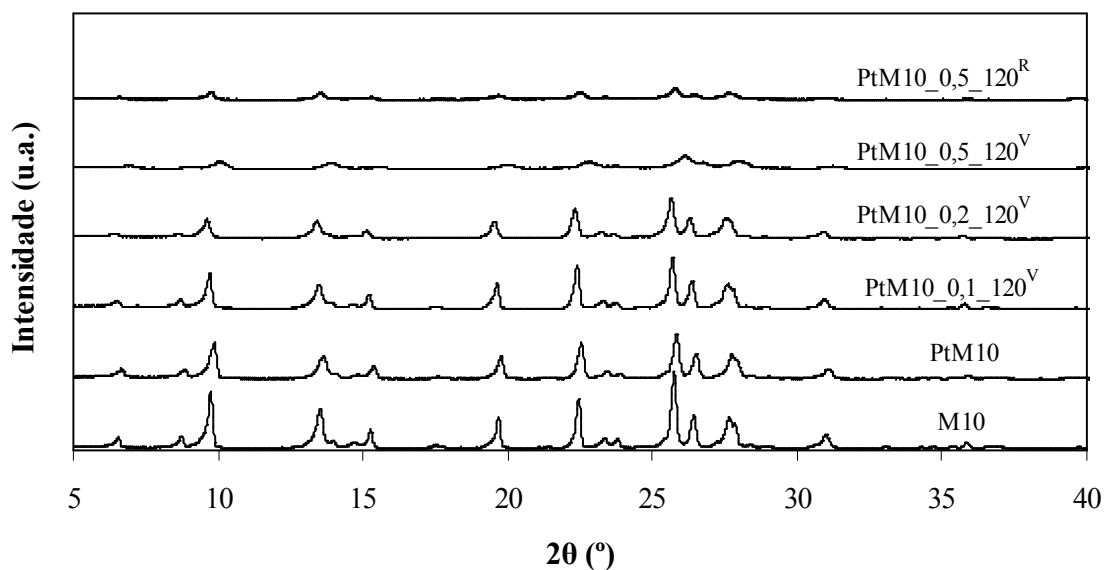


Figura 50: Difractogramas das amostras M10, PtM10 e das estruturas dessilicadas pelo método convencional impregnadas com platina.

Analisando os difractogramas é visível que as amostras impregnadas com platina sofreram alguma perda de cristalinidade que é depois comprovada com a determinação da percentagem de cristalinidade que se encontra na Tabela 24.

Na amostra PtM10_0,5_120^R, é notório um decréscimo mais acentuado de cristalinidade quando comparada com as restantes amostras (e até mesmo com a amostra de partida M10_0,5_120^R). Comportamento similar tem a amostra



PtM10_0,5_120^V, cuja perda de cristalinidade foi também já evidente com a mesma amostra sem Pt que lhe deu origem. Este efeito, pode estar relacionado com o limite de sensibilidade das amostras quando sujeitas a tratamentos de dessilicação com concentrações de NaOH de 0,5 M ou com algum problema que ocorreu durante o procedimento de calcinação que provocou quase o colapso da estrutura cristalina do zeólito. Durante a calcinação podem ocorrer várias transformações: reacções químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes activos, com libertação de produtos voláteis, ou, por outro lado, podem ocorrer alterações na estrutura cristalina com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina [2].

Atendendo a que o mesmo fenómeno se observou na mesma amostra preparada por outro operador, supõe-se que a razão para tão acentuada perda de cristalinidade esteja relacionada com a maior sensibilidade da própria estrutura como consequência dos tratamentos alcalinos.

Tabela 24: Percentagem de cristalinidade das amostras impregnadas com platina.

Amostra	% Cristalinidade
M10	100
PtM10	82
PtM10_0,1_120 ^V	84
PtM10_0,2_120 ^V	83
PtM10_0,5_120 ^V	49
PtM10_0,5_120 ^R	51

III.2.2. Caracterização da função metálica: Reacção modelo de hidrogenação do tolueno

Neste ponto do trabalho são apresentados os resultados obtidos na caracterização das propriedades hidrogenantes do zeólito PtM10 e das respectivas amostras dessilicadas recorrendo à reacção de hidrogenação do tolueno, que é considerada uma reacção modelo de caracterização da função metálica de catalisadores do tipo zeólito.

Antes de efectuar a reacção, as amostras foram reduzidas *in situ* sob fluxo de H₂, com um débito de 14,6 dm³ h⁻¹ g⁻¹, seguindo o perfil térmico que se encontra no Anexo IV.2.2.



No Anexo IV.1.1. é ilustrada e descrita a instalação onde foram realizados os ensaios catalíticos.

As condições operatórias em que foi realizada a reacção de hidrogenação do tolueno, de acordo com indicações descritas na literatura [73], são apresentadas a seguir:

- Massa de catalisador: 50 mg;
- Temperatura de reacção: 110 °C;
- Pressão: 1atm;
- Razão molar H₂/(tolueno+n-hexano): 45;
- Débito da mistura tolueno+n-hexano: 3,5 cm³ h⁻¹;
- Velocidade espacial (WHSV): 100 h⁻¹.

Neste tipo de reacção os catalisadores têm tendência a desactivarem-se nos minutos iniciais da reacção. Para que este problema seja minimizado, é utilizada uma válvula *multiloop* que permite a recolha dos produtos de reacção a tempos de reacção muito curtos. Deste modo, as 11 recolhas de produtos foram feitas aos 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 e 3 min e depois em tempos mais espaçados: 5, 10, 15, 30 e 60 min.

O reagente desta reacção (tolueno), encontra-se diluído numa proporção 1:5 em *n*-hexano que funciona como um inerte, cujo principal objectivo é limitar os efeitos térmicos [73]. Assim, nestas condições não se verifica uma alteração significativa na temperatura da reacção (< 5 °C).

Esta reacção modelo é totalmente selectiva ao metilciclohexano, uma vez que é o único produto da reacção resultante da transformação do tolueno nas condições experimentais em que as amostras foram testadas.

Tal como na reacção de isomerização de xilenos, os produtos são analisados *on-line* por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). No Anexo IV.2.3. encontra-se um cromatograma tipo e a respectiva identificação de produtos. As expressões que permitem tratar os resultados experimentais encontram-se no Anexo IV.2.



- Avaliação da actividade catalítica

Na Figura 51 é apresentada a variação da actividade catalítica em função do tempo de reacção para a amostra PtM10 e para as estruturas dessilicadas e impregnadas com 1 % (em massa) de platina. Na Tabela 25 apresentam-se os valores de actividade inicial. Considera-se a actividade inicial o valor experimental obtido após 0,5 min de reacção para todas as amostras.

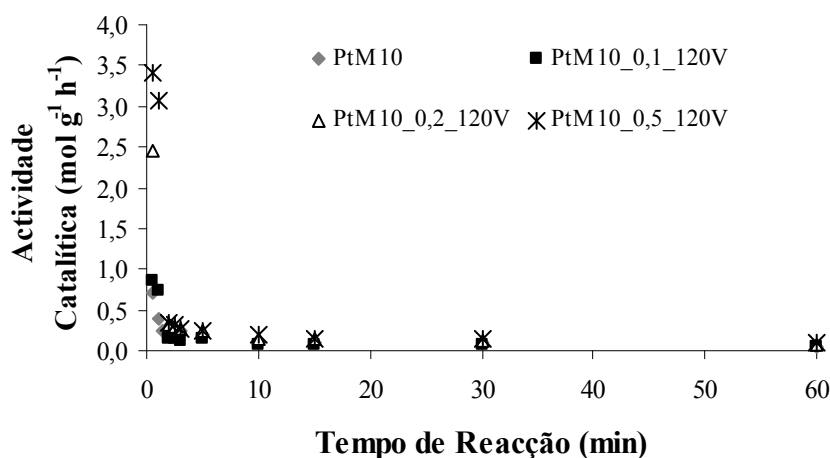


Figura 51: Variação da actividade catalítica em função do tempo de reacção para o zeólito de partida e para as amostras dessilicadas pelo método convencional, impregnadas com platina.

Na Figura 51 são observadas duas fases distintas da reacção. Na primeira que ocorre durante os primeiros 5 min, verifica-se uma rápida desactivação dos catalisadores que é mais acentuada para as amostras dessilicadas, fundamentalmente para as amostras PtM10_0,5_120^V e PtM10_0,2_120^V. Nesta fase inicial da reacção as moléculas de tolueno têm livre acesso tanto às partículas metálicas que se encontram no interior como no exterior da estrutura porosa do zeólito. Como as amostras dessilicadas apresentam um maior desenvolvimento de mesoporosidade (como foi provado com a análise textural), significa portanto que existe uma maior facilidade de acesso das moléculas de reagente ao interior da estrutura porosa, ocorrendo assim rápidas transformações e formação de compostos cíclicos pesados. A formação de moléculas de coque na estrutura microporosa monodimensional deste zeólito inibe a transferência de massa de



reagentes e produtos e faz com que o catalisador se desactive mais rapidamente como é observado na Figura 51.

Na segunda fase da reacção, como os canais do zeólito estão obstruídos por moléculas de coque, as moléculas de reagente têm apenas acesso às partículas de platina que estão no exterior dos poros dos zeólitos, daí o patamar de actividade semelhante que se estabelece para todas as amostras.

Tabela 25: Actividade inicial e desactivação catalítica (% molar) da amostra PtM10 e das amostras dessilicadas pelo método convencional e que foram posteriormente impregnadas com platina.

Amostra	Actividade inicial (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	Desactivação catalítica (%)
PtM10	0,70	93,5
PtM10_0,1_120 ^V	0,86	95,5
PtM10_0,2_120 ^V	2,44	96,9
PtM10_0,5_120 ^V	3,41	97,1

Ao analisar os resultados, pode-se dizer que a dessilicação das amostras usando diferentes concentrações de NaOH afecta a actividade catalítica, de tal forma que a amostras dessilicadas apresentam valores de actividade superiores à amostra PtM10.

Estes resultados estão relacionados com o acesso mais ou menos facilitado das moléculas de tolueno às partículas de platina. Assim, o baixo valor de actividade inicial da amostra PtM10, sugere que a reacção de hidrogenação do tolueno ocorre predominantemente na superfície externa das cristalites, devido às limitações difusionais impostas às moléculas de tolueno no interior da estrutura porosa deste zeólito. Na verdade, dado que os canais são monodimensionais o acesso do tolueno à platina dispersa no interior dos poros é dificultada, tendo livre acesso apenas ao metal que está à superfície. Porém não foi realizada nenhuma técnica que possibilite a visualização do local onde se encontram as partículas de platina, como por exemplo a microscopia electrónica de transmissão.

É notório o aumento gradual da actividade catalítica à medida que as condições de dessilicação se tornam mais severas. Este efeito está relacionado com o facto da reacção de hidrogenação do tolueno ocorrer simultaneamente na superfície externa e no interior dos poros onde provavelmente se localizam pequenas partículas de platina. Isto acontece porque a dessilicação promoveu o desenvolvimento de mesoporosidade, como



foi referido anteriormente, criando melhores condições para a mais rápida difusão das moléculas de tolueno até ao interior da estrutura porosa, facilitando o acesso ao metal e consequentemente o aumento da actividade hidrogenante. Por outro lado, este aumento de actividade é também acompanhado da rápida formação de coque no interior dos poros, contribuindo para a rápida desactivação do catalisador.

III.4. Reacção de hidroisomerização do *n*-hexano

Os ensaios catalíticos foram realizados na instalação descrita no Anexo IV.3.1. no qual se apresenta a explicação do protocolo experimental seguido. As condições experimentais utilizadas foram as mesmas para todas as amostras, tendo a reacção decorrido em modo contínuo, com variação da velocidade espacial (WHSV) de 6,8 até 54,7 h⁻¹, com análise dos produtos de reacção em intervalos de 20 min. A fim de avaliar a desactivação dos catalisadores foi realizado no final de cada reacção um ensaio adicional nas condições iniciais de velocidade espacial, designado de ponto de retorno.

Antes de efectuar a reacção, as amostras foram reduzidas *in situ* sob fluxo de H₂, com um débito de 6 dm³ h⁻¹ g⁻¹, seguindo o perfil térmico que se encontra no Anexo IV.3.2.

As condições operatórias em que foi realizada a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano, são apresentadas a seguir:

- Massa de catalisador: 100 mg;
- Temperatura de reacção: 250 °C;
- Pressão: 1 atm;
- Razão molar H₂/ *n*-hexano: 9;
- Débito da mistura *n*-hexano: 1 a 8,1 cm³ h⁻¹.

Os produtos da reacção são analisados *on-line* por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). No Anexo IV.3.4. encontra-se um cromatograma tipo e a respectiva identificação de cada um dos picos. Depois de obtidos os diferentes cromatogramas foram tratados por intermédio de cálculos matemáticos. As expressões matemáticas encontram-se no Anexo V.1.



III.5. Variação do tempo de reacção

Adicionalmente aos ensaios anteriores, foram realizados alguns ensaios catalíticos para estudar o comportamento de desactivação das diferentes amostras. Seria de esperar, dado que as amostras foram impregnadas com platina, que desactivassem muito pouco, uma vez que a função hydrogenante permite limitar o efeito de desactivação. No entanto, como não foi realizada nenhuma técnica que permitisse localizar a posição das partículas do metal (interior ou exterior das cristalites) achou-se conveniente analisar o comportamento de desactivação dos catalisadores usando uma velocidade espacial constante de $12,2 \text{ h}^{-1}$ e um tempo de reacção de 90 min, em modo contínuo. Assim, seleccionaram-se algumas amostras: PtM10, PtM10_0,1_120^V, PtM10_0,2_30^V, PtM10_0,2_15*^V, PtM10_0,5_120^V (Figura 52) e estudou-se o efeito da variação do tempo de reacção na desactivação dos catalisadores.

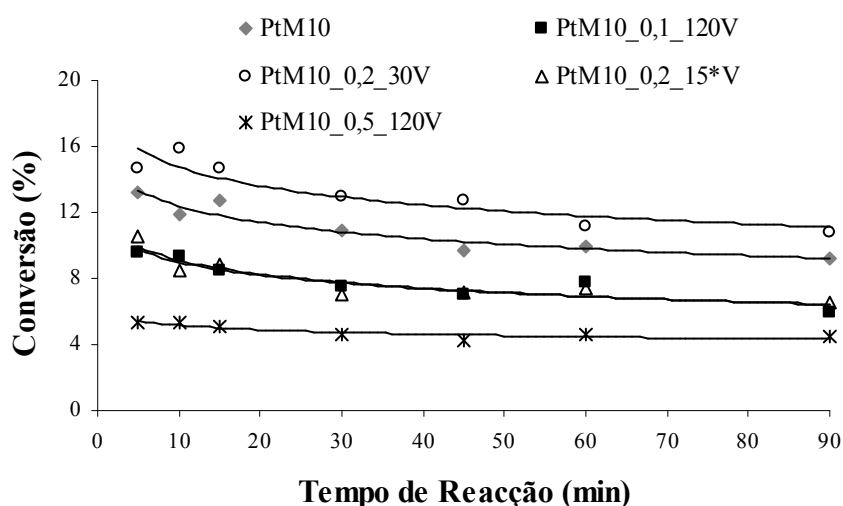


Figura 52: Variação da conversão em função do tempo de reacção relativa à hidroisomerização do *n*-hexano a 250 °C para uma WHSV= $12,2 \text{ h}^{-1}$.

Na Tabela 26 é apresentada a variação da conversão ao longo dos 90 minutos da reacção, calculada como sendo a diferença entre o primeiro ponto experimental (5 min) e o último (90 min).



Tabela 26: Variação da conversão para as amostras impregnadas com platina.

Amostra	Variação da conversão (Xi-Xf)
PtM10	3,98
PtM10_0,1_120 ^V	3,59
PtM10_0,2_30 ^V	3,88
PtM10_0,2_15* ^V	3,97
PtM10_0,5_120 ^V	0,83

A análise da Figura 52 e Tabela 26 mostra uma fraca desactivação de todos os catalisadores ao longo do tempo de reacção, indicando que a função metálica presente nos catalisadores é suficiente para limitar o efeito da desactivação. A amostra PtM10_0,5_120^V apresenta valores de conversão significativamente mais baixos relativamente às restantes amostras e ao material de partida o que está relacionado com a acentuada perda de cristalinidade que se observou nesta amostra.

Os resultados obtidos com estas amostras podem ser estendidos às restantes, levando a considerar na análise dos resultados seguintes, que o efeito da desactivação dos catalisadores é mínima ou desprezável.

III.6. Variação do tempo de contacto

III.6.1. Actividade catalítica das amostras

A actividade e estabilidade dos catalisadores bifuncionais Pt/zeólito são fortemente influenciadas não apenas pelo número de centros ácidos e metálicos, mas também pela distribuição desses centros na estrutura do zeólito [61].

Nas Figura 53 e 54 mostra-se a variação da conversão do *n*-hexano em função do tempo de contacto (1/WHSV) para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional e por radiação de microondas, respectivamente. Os resultados apresentados correspondem aos ensaios em que a primeira recolha do efluente do reactor foi efectuada após 20 minutos de reacção, isto é, após o período de ligeira desactivação inicial dos catalisadores.

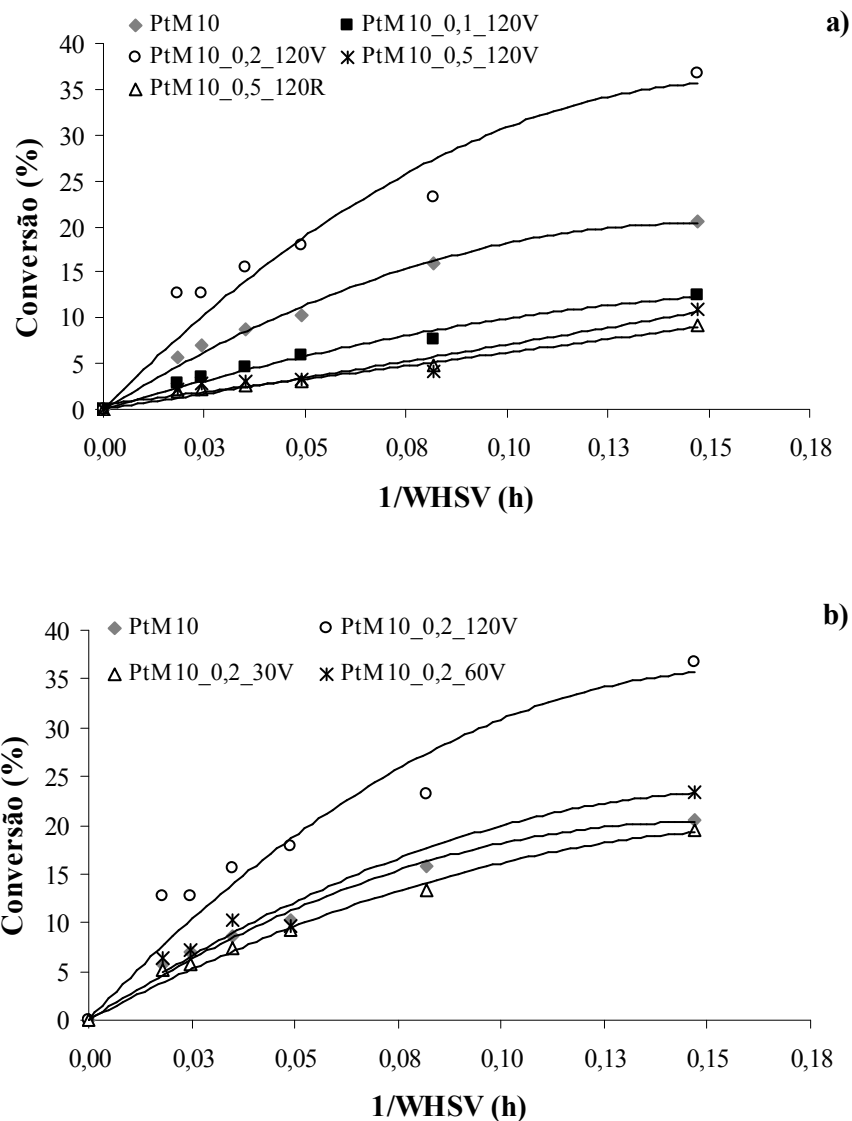
- Amostras dessilicadas pelo método convencional

Figura 53: Variação da conversão em função do tempo de contacto relativa à hidroisomerização do *n*-hexano para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: **a)** série de concentração; **b)** série de tempo.

As amostras PtM10_0,5_120^R e PtM10_0,5_120^V, evidenciam comportamento muito semelhante, apesar de se ter observado no capítulo da caracterização baixa reprodutibilidade nesta amostra. Por outro lado, verifica-se a ausência de envelhecimento nas amostras preparadas há cerca de dois anos.

As amostras dessilicadas pelo método convencional (série de concentração) apresentam um decréscimo na conversão do *n*-hexano, à excepção da amostra PtM10_0,2_120^V. Este comportamento pode ser explicado com a menor acessibilidade



das moléculas de reagente à estrutura porosa, como é o caso da amostra PtM10_0,1_120^V. Por outro lado, o decréscimo de conversão que é observado na amostra PtM10_0,5_120^V está relacionado com a perda de cristalinidade que foi observada nesta amostra (49%). Desta forma, a diminuição desses centros ácidos, devido a tratamentos alcalinos, pode resultar em alterações na conversão do *n*-hexano [84].

A amostra PtM10_0,2_120^V, apresenta conversões superiores à amostra de partida, o que pode estar relacionado com a maior acessibilidade das moléculas de reagente aos centros activos. Como é observado pelas imagens de TEM (Capítulo II), após tratamento alcalino, ocorre uma corrosão do exterior para o interior, abrindo fissuras que irão facilitar o acesso de moléculas de reagente, daí a maior conversão observada nesta amostra.

Relativamente à série de tempo e comparando-a com a série de concentração, a diminuição de conversão que é observada nas amostras PtM10_0,2_30^V e PtM10_0,2_60^V está relacionada com a menor acessibilidade das moléculas de reagente. Contudo, e de acordo com os resultados apresentados, o efeito da concentração da base é mais marcante do que o tempo de duração do tratamento alcalino, tal como foi demonstrado no capítulo de caracterização das amostras.



- Amostras dessilicadas por radiação microondas

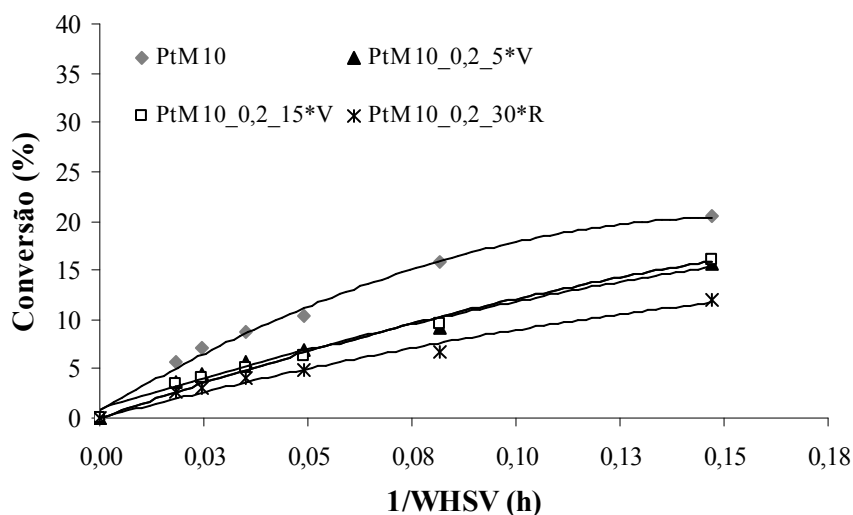


Figura 54: Variação da conversão em função do tempo de contacto relativa à hidrogenação do *n*-hexano para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

Em relação às amostras dessilicadas por acção de radiação microondas, e diferente do que sucede no método convencional, todas elas apresentam conversões inferiores ao da amostra de partida. Uma explicação possível para esta situação terá a ver com o efeito que os diferentes tratamentos proporcionam. Pelas imagens de TEM (Capítulo II), os cristais do zeólito dessilicado por acção de radiação microondas apresentam uma área de extensão de corrosão menor do que a observada no método convencional, e de uma forma mais regular. O método de aquecimento por acção da radiação microondas é um método rápido, selectivo e uniforme, permitindo acelerar o processo de dessilicação. No entanto, quando as amostras são testadas em reacções de aplicação industrial, como é o caso desta reacção, são bem visíveis as diferenças na capacidade as moléculas de *n*-hexano terem acesso à estrutura porosa do zeólito.

Desta forma, pode-se dizer que as alterações significativas na acidez e nas propriedades texturais resultantes dos diferentes tratamentos alcalinos têm influência directa no desempenho e na actividade catalítica do catalisador em estudo.

De seguida e com o objectivo de calcular as actividades dos catalisadores traçaram-se tangentes nas curvas dos gráficos anteriores até conversão igual a zero. Este



procedimento só é válido para conversões inferiores a 10 %, uma vez que é nesta situação que se pode considerar o modelo de reactor diferencial. No entanto, para a amostra PtM10_0,2_120^V (Tabela 27 assinalada com um *) não foi possível cumprir este requisito uma vez que a amostra apresentava conversões superiores a 10 %.

Na Figura 55 exemplifica-se a forma como foi determinada a actividade dos catalisadores para a amostra PtM10_0,1_120^V.

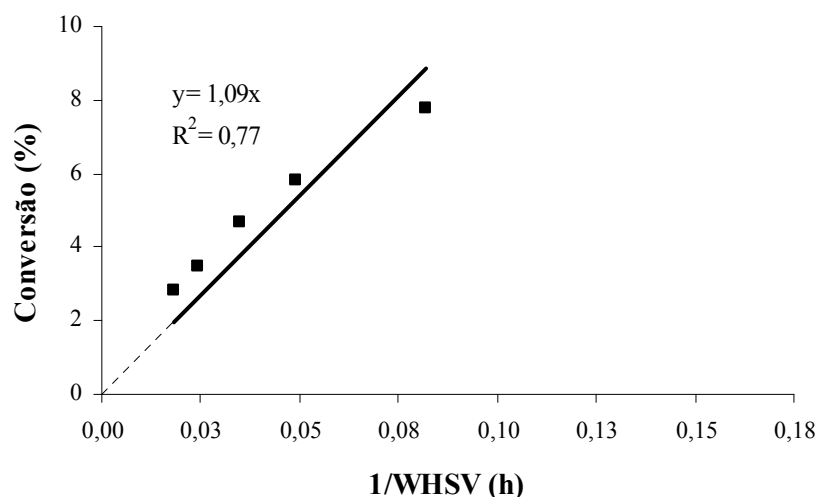


Figura 55: Determinação da actividade catalítica relativa à reacção de hidroisomerização de *n*-hexano para a amostra PtM10_0,1_120^V.

A Tabela 27 apresenta os valores de actividade catalítica calculados de forma análoga à anterior.

Tabela 27: Actividade catalítica calculada a partir da tangente dos gráficos conversão vs 1/WHSV para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas.

Amostra	Actividade Catalítica (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
PtM10	2,38
PtM10_0,1_120 ^V	1,09
PtM10_0,2_120 ^V	2,82*
PtM10_0,5_120 ^V	0,71
PtM10_0,2_30 ^V	2,06
PtM10_0,2_60 ^V	2,47
PtM10_0,2_120 ^V	2,82*
PtM10_0,2_5* ^V	1,31
PtM10_0,2_15* ^V	1,31
PtM10_0,2_30* ^R	0,94

O catalisador PtM10_0,2_120^V apresenta actividade inicial mais elevada, o que significa portanto que nesta amostra foi atingido o “equilíbrio” entre a acidez e a



acessibilidade, querendo isto dizer que sob estas condições, ocorreu uma perda de centros ácidos que conseguiu ser compensada de alguma maneira com o aumento de volume mesoporoso que foi conseguido nestas amostras ($V_{\text{meso}} = 0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por outro lado, no caso dos catalisadores PtM10_0,5_120^V e PtM10_0,2_30*^R apresentam actividades mais baixas que estão directamente relacionadas com a diminuição de centros ácidos.

III.6.1. Análise da distribuição de produtos

Os principais produtos resultantes da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano são a família dos dimetilbutanos (2,2-DMB e 2,3-DMB); metilpentanos (2-MP e 3-MP); e os produtos leves ou produtos de *cracking* (C₂-C₅).

Na Figura 56, a título de exemplo, apresentam-se os gráficos relativos à distribuição dos produtos para a amostra de partida, para duas amostras dessilicadas pelo método convencional (PtM10_0,1_120^V e PtM10_0,2_120^V) e por microondas (PtM10_0,2_15*^V).

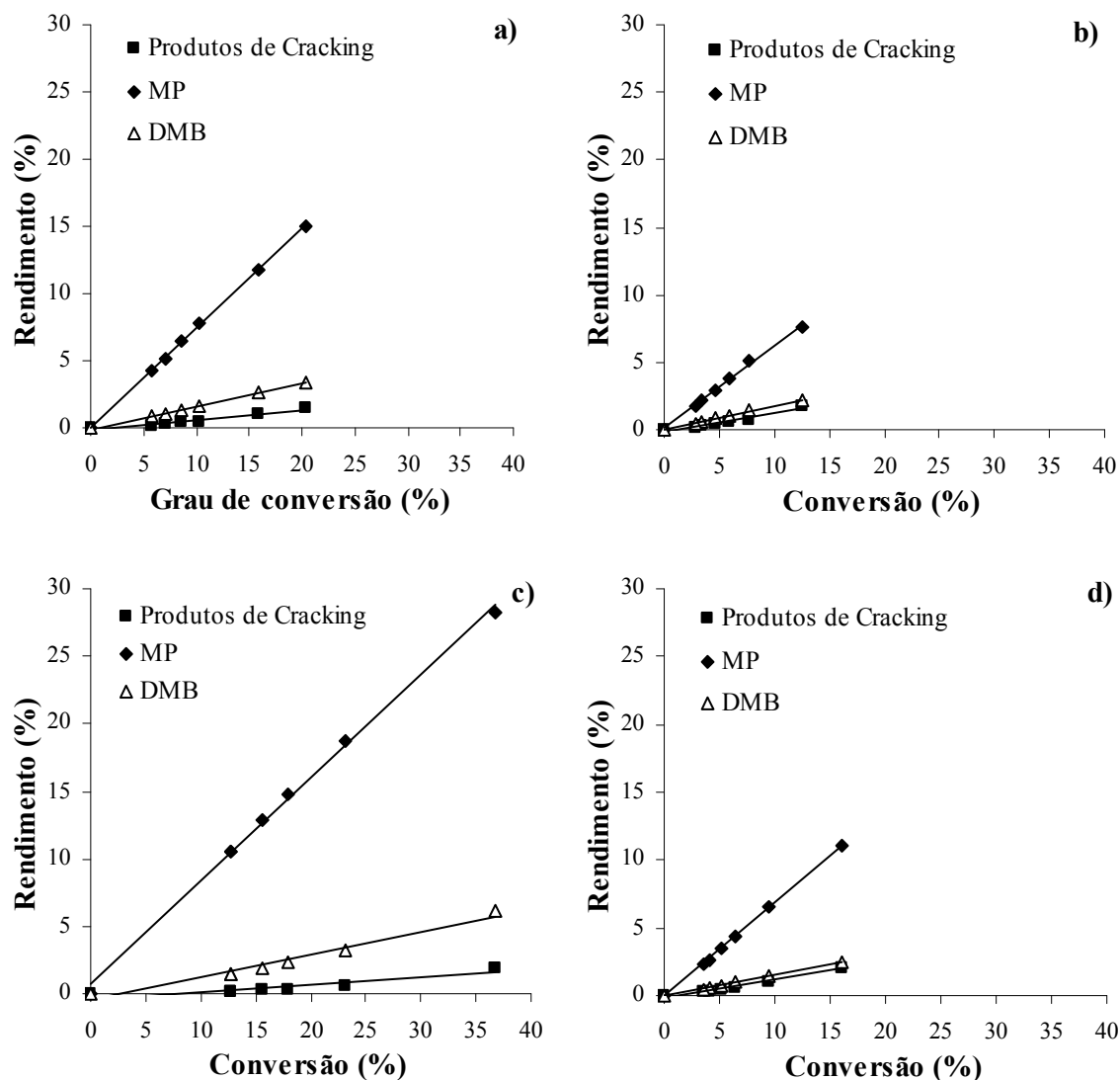


Figura 56: Rendimento em função da conversão para as três famílias principais da transformação do *n*-hexano: a) PtM10; b) PtM10_0,1_120^V; c) PtM10_0,2_120^V; d) PtM10_0,2_15*^V.

Na Figura 56 é visível que em toda a gama de conversão, o rendimento mais elevado é em produtos de isomerização, nomeadamente para a família de produtos mono-ramificados. Os produtos bi-ramificados apresentam rendimentos mais baixos adquirindo expressão mais relevante à medida que a conversão aumenta, o mesmo acontece com os produtos leves, ainda que com rendimentos mais baixos.

O valor das selectividades (% molar) relativas aos produtos de reacção para todas as amostras em estudo é apresentado a seguir na Tabela 28 para conversões semelhantes de 9-12 %.



Tabela 28: Selectividades para os vários produtos de reacção obtidos durante a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano para conversões entre 9-12 %.

Amostra	Conversão (%)	Produtos de <i>cracking</i>	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP	MCP	B
PtM10	10,3	4,9	4,5	11,3	46,1	28,6	3,2	1,4
PtM10_0,1_120 ^V	12,5	14,4	7,7	10,0	37,9	22,5	2,0	5,4
PtM10_0,2_120 ^V	12,7	1,5	2,2	9,6	49,9	32,9	3,2	0,6
PtM10_0,5_120 ^V	11,0	43,5	1,4	5,4	27,5	18,0	3,5	0,5
PtM10_0,2_30 ^V	9,1	3,7	3,2	10,4	47,3	30,1	4,1	1,2
PtM10_0,2_60 ^V	12,0	8,0	4,5	11,1	45,1	27,4	2,5	1,3
PtM10_0,2_120 ^V	12,7	1,5	2,2	9,6	49,9	32,9	3,2	0,6
PtM10_0,2_5* ^V	9,2	11,0	5,2	10,6	42,5	25,7	3,2	1,7
PtM10_0,2_15* ^V	9,5	10,9	4,8	10,8	42,9	25,8	3,0	1,8
PtM10_0,2_30* ^R	11,9	14,6	5,0	10,6	41,3	24,8	2,3	1,4

Para além dos produtos de isomerização (mono e bi-ramificados) e dos produtos de *cracking*, na tabela anterior encontram-se também presentes outros produtos, tais como o metilciclopentano (MCP) e o benzeno (B). A presença de MCP proveniente da isomerização que ocorre sobre os centros metálicos [93], é característica de catalisadores contendo pequenas partículas metálicas. Assim, a amostra PtM10_0,2_30^V apresenta uma maior selectividade ao MCP comparativamente com a amostra PtM10_0,1_120^V. Este facto pode estar relacionado, como se viu na reacção de hidrogenação do tolueno, com a maior facilidade de acesso a partículas de Pt ao interior da estrutura zeolítica nas amostras dessilicadas. A amostra em que esse efeito é mais marcante é a amostra PtM10_0,2_30^V.

A razão entre os dois isómeros 2-MP/3-MP varia entre 1,5-1,7 e está próxima do valor de equilíbrio termodinâmico à temperatura da reacção que é igual a 1,57 [94].

Relativamente aos isómeros bi-ramificados, 2,3-DMB/2,2-DMB, as selectividades são mais elevadas para todas as amostras quando comparadas com o valor de equilíbrio (2,3-DMB/2,2-DMB= 0,66) [94].

A formação de produtos bi-ramificados como produtos secundários deste tipo de reacção, ocorre através da transformação de produtos mono-ramificados em centros ácidos [95,96]. Verifica-se que à medida que os tratamentos vão sendo mais severos ocorre um decréscimo da selectividade aos produtos bi-ramificados, devido à perda de densidade de centros ácidos, à medida que os tratamentos se tornam mais agressivos, tal como foi comprovada na reacção de isomerização de xilenos



Em estudos anteriores, mas usando tratamentos ácidos em vez de tratamentos alcalinos, Tromp *et al.* [97], consideraram que o aumento da actividade de isomerização da mordenite está relacionado com a criação de mesoporos por tratamentos ácidos. Estes autores mostraram que com este tipo de tratamento ocorreu a formação de mesoporosidade e quando testado o zeólito na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano ocorreu uma diminuição de produtos bi-ramificados e um aumento em produtos mono-ramificados. Estes resultados devem-se à diminuição de centros ácidos que ocorreu devido ao tratamento ácido e vêm mostrar que mesmo usando tratamentos alcalinos em condições suaves, como é o caso do presente estudo, esta diminuição de centros ácidos tem que ser notada, pois muito dificilmente se conseguirá remover átomos de silício da rede do zeólito sem que a acidez da estrutura do zeólito seja modificada.



III.6.2. Estudo da razão MP/DMB em função da conversão

As Figuras 57 e 58 mostram o estudo da razão MP/DMB que foi realizado para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelos dois métodos.

- Amostras dessilicadas pelo método convencional

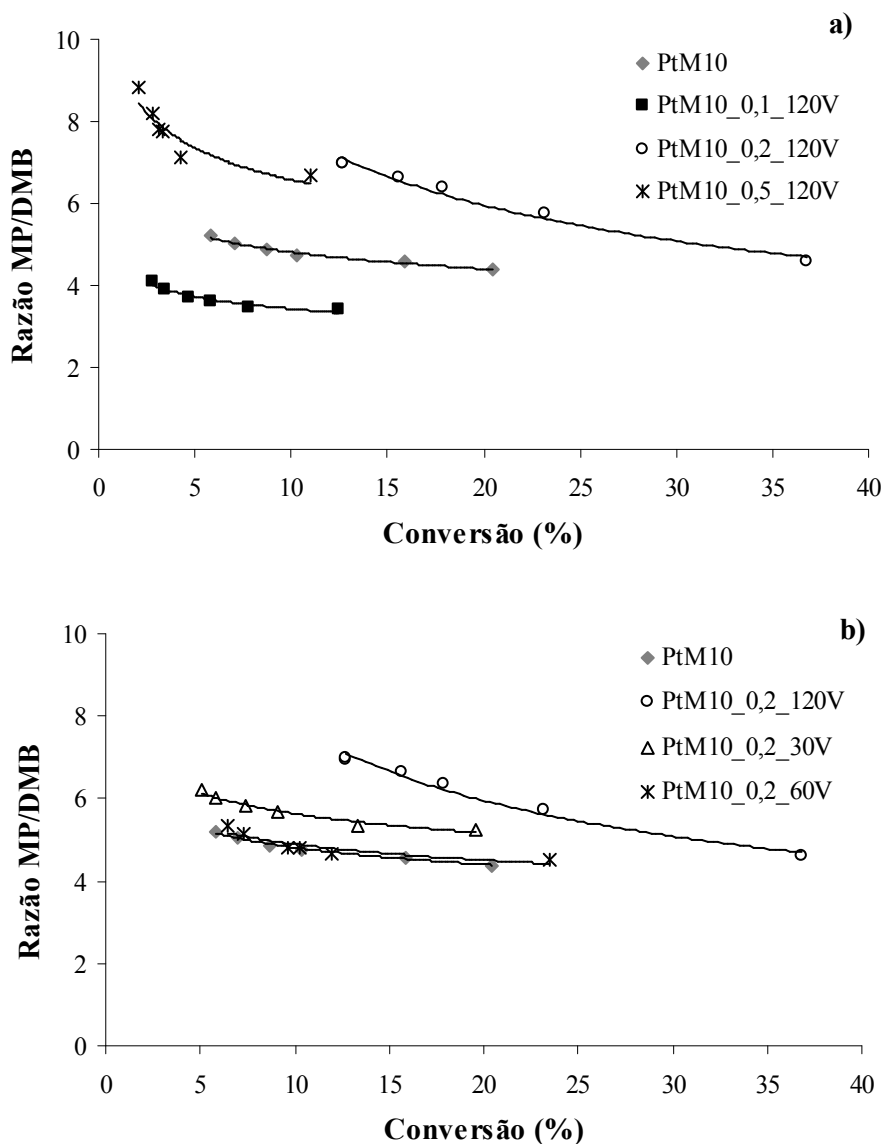


Figura 57: Estudo da razão MP/DMB em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração; b) série de tempo.



A amostra PtM10_0,5_120^V é aquela que apresenta menor gama de conversão e maior quantidade de produtos mono-ramificados. Estes resultados estão de acordo com o que se observou na reacção de isomerização de xilenos, isto é para tratamentos alcalinos mais severos, apesar de se conseguir criar maior volume mesoporoso, ocorre também a diminuição de centros ácidos face ao número de centros metálicos, o que faz com que a selectividade a produtos mono-ramificados seja superior nesta amostra.

A amostra PtM10_0,2_120^V é aquela que permite uma melhor combinação entre o número de centros ácidos e a porosidade criada. Assim, apesar de se formar maior quantidade de produtos mono-ramificados, a gama de conversão é tão extensa que para conversões mais elevadas há ainda a formação de alguma quantidade de produtos bi-ramificados. No entanto, fica aquém do zeólito PtM10_0,1_120^V, devido à diminuição de centros ácidos, apesar de ser em menor escala que a amostra PtM10_0,5_120^V.

A amostra PtM10_0,1_120^V apresenta comportamento semelhante ao da amostra de partida e é nesta amostra que se forma maior quantidade de produtos bi-ramificados com maior índice de octano. Esta amostra mantém praticamente inalterado o número de centros ácidos (tal como se observou na reacção de isomerização de xilenos) e para além disso, apesar de não se ter valorizado o pequeno acréscimo de microporosidade secundária, o facto é que esse pequeno aumento, faz com que, o comportamento catalítico seja distinto relativamente ao do material de partida.

No que se refere à série de tempo, em análises anteriores já se viu que este tipo de tratamento não é tão marcante como o efeito da série de concentração e aqui é reforçada essa mesma ideia. As amostras PtM10_0,2_30^V e PtM10_0,2_60^V apresentam um comportamento muito semelhante ao da amostra de partida, PtM10. No entanto, a amostra PtM10_0,2_120^V, tal como na série de concentração, consegue estabelecer o equilíbrio entre a acessibilidade e o número de centros ácidos existentes em número suficientes para, fundamentalmente, ocorrer a formação de produtos mono-ramificados em maiores quantidades para conversões mais baixas e também alguma quantidade de produtos bi-ramificados para conversões mais elevadas.

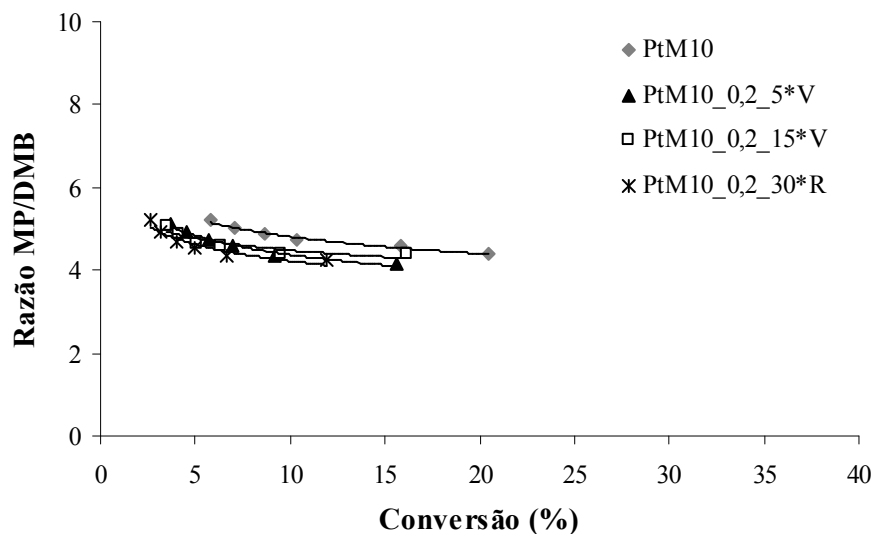
Amostras dessilicadas por radiação microondas

Figura 58: Estudo da razão MP/DMB em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por ação de radiação microondas.

Analisando a comportamento das amostras dessilicadas sob efeito da radiação de microondas verifica-se que não existe grande diferença entre as amostras dessilicadas e a amostra de partida, uma vez que todas as amostras dessilicadas apresentam apenas um ligeiro aumento em produtos bi-ramificados, o que demonstra que a perda de centros ácidos não foi tão significativa. Estes resultados estão de acordo com o que foi dito anteriormente, este tipo de aquecimento promove a remoção de silícios da rede do zeólito de uma forma rápida e homogênea, como foi observado nas imagens de TEM e concluído pelas percentagens de cristalinidade das amostras, pelas quais se verificou que a diferença entre cada uma das amostras era mínima. Todos estes factores justificam o que é observado na Figura 58.

III.6.3. Estudo da razão produtos de isomerização/produtos de *cracking* em função da conversão

Neste ponto é avaliada a razão entre o somatório dos produtos de isomerização e o somatório dos produtos de *cracking*. Este tipo de análise permite tirar conclusões não só sobre o espaço disponível nos catalisadores, mas também sobre a acidez dos mesmos.



- Amostras dessilicadas pelo método convencional

As Figuras 59 e 61 mostram a variação da razão isomerização/*cracking* (I/C) em função da conversão para as amostras dessilicadas por diferentes métodos.

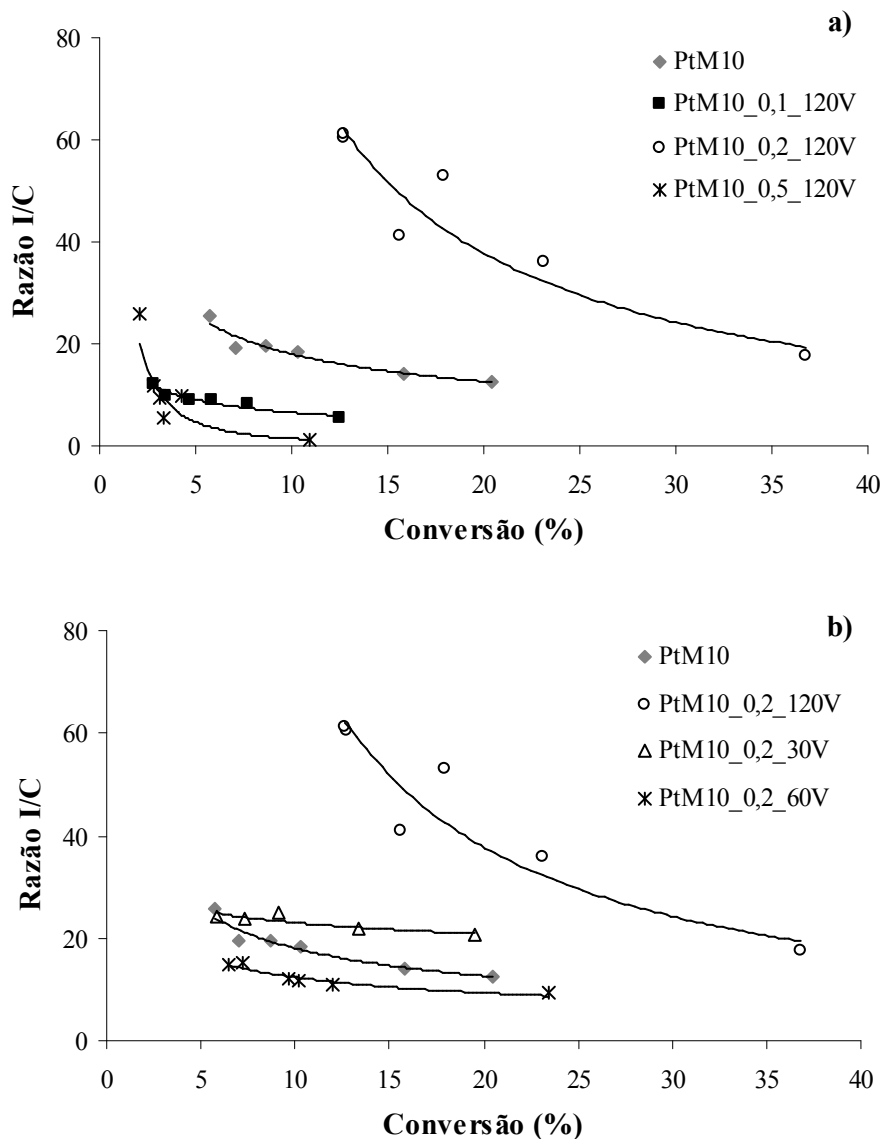


Figura 59: Razão I/C em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas pelo método convencional: a) série de concentração e b) série de tempo.

Analisando a Figura 59 a) verifica-se que para conversões elevadas são favorecidos os produtos de *cracking* e que à medida que as conversões vão diminuindo, passam a ser os produtos de isomerização os favorecidos. Por outro lado, é visível que a amostra PtM10_0,2_120^V, apresenta nas duas séries uma gama de conversões muito superior às restantes amostras, formando uma quantidade significativa de produtos de *cracking* a conversões mais elevadas e também formação de uma elevada quantidade de



produtos de isomerização a conversões mais baixas. Estes resultados, estão de acordo com o que foi dito anteriormente, esta amostra consegue conciliar a preservação do número de centros ácidos com um desenvolvimento de mesoporosidade, o que traduz o comportamento que é observado.

Analisando ao pormenor a série de concentração verifica-se que as amostras PtM10_0,1_120^V e PtM10_0,5_120^V apresentam comportamentos muito semelhantes. Numa primeira análise estes resultados não seriam expectáveis, uma vez que nas análises anteriores verificou-se que esta última amostra apresenta um decréscimo muito acentuado de centros ácidos, e neste tipo de reacção para se formarem produtos de *cracking* é necessário existir um elevado número de centros ácidos. De forma a compreender melhor este comportamento inesperado apresenta-se na Figura 60 a distribuição de produtos de *cracking* para as amostras PtM10_0,1_120^V e PtM10_0,5_120^V.

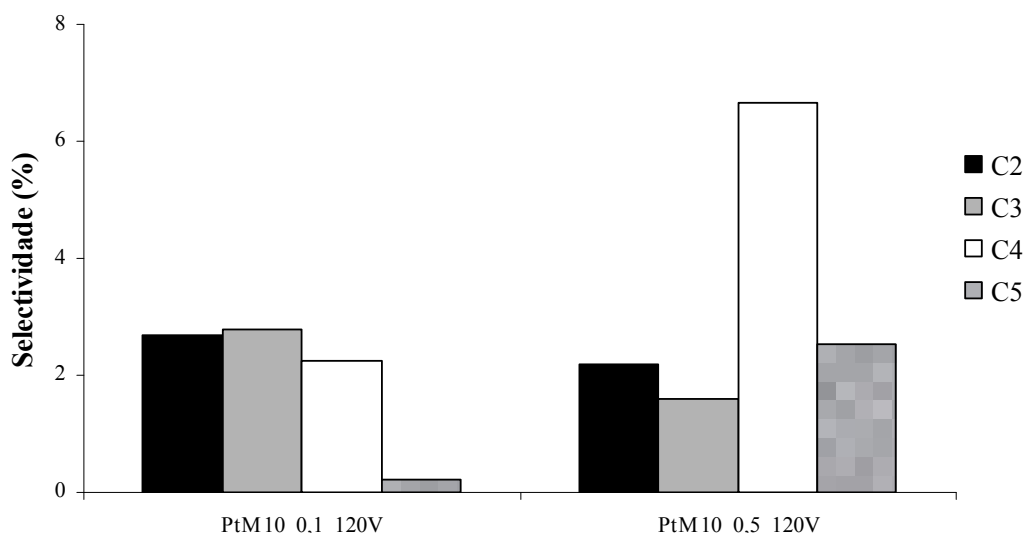


Figura 60: Selectividade aos produtos lesves (C₂-C₅) para a transformação do n-hexano sobre o catalisadores PtM10 e as estruturas dessilicadas a iso-conversão de 3-4 %.

Analisando a Figura 60, verifica-se que a amostra PtM10_0,1_120^V apresenta maioritariamente produtos com três átomos de carbono bem como produtos com dois átomos de carbono em quantidades semelhantes. Observa-se ainda uma baixa de selectividade em produtos com cinco átomos de carbono. Esta distribuição é típica de *cracking* primário no qual a molécula de *n*-hexeno (após sofrer desidrogenação no



centro metálico) sofre quebra em dois fragmentos com três átomos de carbono ou com dois e quatro átomos de carbono.

Relativamente à amostra PtM10_0,5_120^V a distribuição de produtos de *cracking* revela um maior desequilíbrio, com predominância em produtos com quatro átomos de carbono e maior expressão em produtos com cinco átomos de carbono. Este comportamento é típico da ocorrência de *cracking* secundário, no qual as olefinas formadas após a desidrogenação sofrem reacções de oligomerização (formação de dímeros e trímeros) após as quais ocorre a quebra em fragmentos de dimensões mais aleatória. Este comportamento revela mais uma vez a presença de uma mesoporosidade mais desenvolvida e menor densidade de centros ácidos na amostra PtM10_0,5_120^V.

- Amostras dessilicadas por radiação microondas

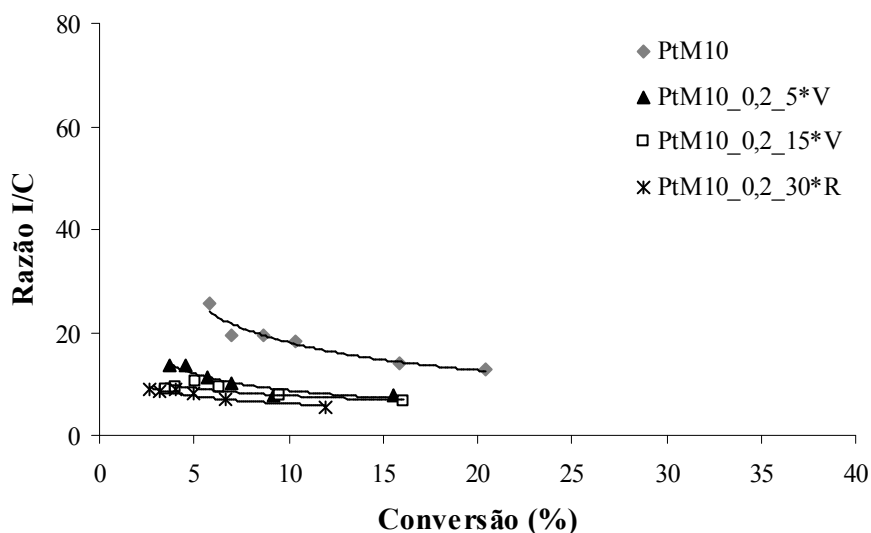


Figura 61: Estudo da razão I/C em função da conversão para a amostra PtM10 e para as amostras dessilicadas por acção de radiação microondas.

As amostras dessilicadas por acção de radiação microondas apresentam maior selectividade aos produtos de *cracking*, tendo todas as amostras um comportamento muito semelhante, apesar de apresentarem propriedades texturais algo diferentes. As amostras M10_0,2_5*^V e M10_0,2_15*^V apresentam um $V_{\text{meso}}=0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a amostra M10_0,2_30*^V apresenta um $V_{\text{meso}}=0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Por outro lado, é visível pelas imagens de TEM que a actuação do método sob acção de microondas actua de maneira diferente quando comparado com o método convencional. Conclui-se assim



que a diminuição de densidade de centros ácidos nestas amostras não foi muito significativa.

III.7. Conclusões parciais

Neste capítulo foi abordada a preparação dos catalisadores bifuncionais de amostras de mordenite de partida e as dessilicadas de razão Si/Al=10. A caracterização destes catalisadores foi realizada por DRX, apresentando todas as amostras preservação da estrutura cristalina após a introdução de 1 % (em massa) de Pt, à excepção das amostras PtM10_0,5_120^V e PtM10_0,5_120^R. A caracterização da função metálica foi realizada através da reacção modelo de hidrogenação do tolueno e por outro lado foi explorada a influência dos métodos de dessilicção na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

Os resultados da reacção modelo de hidrogenação do tolueno mostraram que as amostras dessilicadas apresentam actividades iniciais maiores do que a amostra de partida, devido à maior facilidade de acesso das moléculas de reagente ao interior da estrutura porosa. Essa actividade elevada é acompanhada por uma acentuada desactivação. Verificou-se também que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento catalítico, com uma rápida diminuição da actividade catalítica durante os primeiros 5 minutos de reacção seguindo-se um patamar, onde a actividade permanece constante.

Na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano, a amostra PtM10_0,2_120^V apresenta maiores valores de conversão nas duas séries do tratamento convencional, apesar da menor selectividade aos produtos bi-ramificados e aos produtos de *cracking*. Este facto pode estar relacionado com a maior acessibilidade das moléculas de reagente e por outro lado com a diminuição de centros ácidos (apesar de pouco acentuada) devido ao tratamento alcalino.

A amostra PtM10_0,5_120^V é aquela que apresenta menor selectividade aos produtos bi-ramificados, devido à diminuição acentuada de centros ácidos, e, por outro lado, é esta mesma amostra que apresenta maior selectividade aos produtos de *cracking* secundário. Este facto está relacionado com o aumento de mesoporosidade criada que favorece a formação de intermediários reaccionais de maiores dimensões. A amostra PtM10_0,1_120^V é aquela que permite a formação de maior quantidade de produtos bi-ramificados (maior índice de octano) devido à preservação de centros ácidos que é



conseguida nesta amostra, em simultâneo com algumas alterações, ainda que subtis, na porosidade da amostra.

As amostras dessilicadas por acção da radiação microondas apresentam comportamentos muito semelhantes à amostra de partida, pelo que as modificações texturais efectuadas sobre estas amostras não se reflectiram na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

Capítulo IV
Conclusões finais e
perspectivas futuras



Este trabalho teve como principal objectivo a modificação de estruturas porosas do tipo mordenite por diferentes tratamentos de dessilicação: convencional e por acção de radiação de microondas, bem como o estudo da influência da razão Si/Al (10 e 45) nos dois tipos de tratamentos. As amostras foram caracterizadas por DRX, espectroscopia de IV, isotérmicas de adsorção de azoto e por TEM. Adicionalmente foram também obtidos resultados de RMN e de análise elementar e avaliou-se a reprodutibilidade da preparação das amostras, bem como o seu eventual envelhecimento. Foi usada a reacção catalítica modelo de isomerização de *m*-xileno para caracterizar as propriedades ácidas das amostras obtidas a partir da estrutura de razão Si/Al=10. Nas amostras suportadas com platina foram ainda estudadas as propriedades hidrogenantes da platina através da reacção de hidrogenação do tolueno. Por fim estudaram-se as potencialidades dos catalisadores bifuncionais na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano.

Os resultados obtidos demonstraram que a realização de tratamentos de dessilicação por acção da radiação de microondas permite reduzir substancialmente a duração do tratamento alcalino. No que se refere às propriedades texturais, com este tipo de aquecimento promove-se o desenvolvimento da mesoporosidade e a formação de microporos mais largos que os característicos da mordenite. Com os tratamentos convencionais ocorre apenas o desenvolvimento da mesoporosidade. Esta diferente evolução está relacionada com as características intrínsecas ao tipo de aquecimento. Os resultados relativos à reacção modelo de isomerização de *m*-xileno, mostraram que existe uma melhor preservação dos centros ácidos cataliticamente activos no caso das amostras preparadas por acção da radiação microondas.

A reprodutibilidade e o envelhecimento das amostras também foi testado, tendo-se comprovado a reprodutibilidade do método de preparação das amostras, pelo menos sob condições pouco severas (M10_0,2_120^V) e a ausência de envelhecimento das estruturas ao fim de cerca de dois anos.

A análise da espectroscopia de IV em conjugação com os resultados de RMN e de análise elementar comprovaram a eficácia do tratamento do processo de dessilicação. Numa primeira análise, através do deslocamento da banda de estiramento assimétrico para valores menores, a qual foi depois corroborada com os valores de $(\text{Si/Al})_{\text{total}}$ e $(\text{Si/Al})_{\text{rede}}$.



As imagens de TEM mostraram uma “corrosão” parcial dos cristais do zeólito, denotando-se que o processo de dessilicação ocorre do exterior do zeólito para o interior promovendo a criação de fissuras onde os reagentes têm depois uma maior facilidade em aceder aos centros activos.

O estudo relativo à influência da razão Si/Al mostrou que independentemente do tipo de aquecimento, a estrutura com razão Si/Al=45 é mais sensível aos tratamentos de dessilicação do que a estrutura de razão de Si/Al=10. Com efeito, as amostras preparadas a partir da mordenite com maior razão Si/Al apresentam uma perda de cristalinidade mais acentuada. Os resultados da espectroscopia de IV, mostram também que nestas amostras o deslocamento da banda de estiramento assimétrico é mais pronunciado, especialmente quando se recorre ao aquecimento convencional. A perda de massa que se observou, em particular nas amostras dessilicadas por microondas e as imagens de TEM mostraram que para além de estar a ocorrer dessilicação, parte da estrutura do zeólito está a ser mineralizada. Este comportamento está muito provavelmente relacionado não apenas com a razão Si/Al mas também com o tamanho muito pequeno das cristalites do zeólito em estudo.

A reacção de hidrogenação do tolueno mostrou que as estruturas dessilicadas apresentavam actividades iniciais maiores. Este efeito está relacionado com a maior facilidade das moléculas de reagente acederem aos centros metálicos presentes no interior da estrutura porosa. Por outro lado, observam-se taxas de desactivação superiores como consequência da formação de intermediários volumosos precursores do coque, nos mesoporos criados pelo processo de dessilicação.

Na reacção de hidroisomerização do *n*-hexano a amostra PtM10_0,1_120^V é aquela que apresentava maior selectividade aos produtos bi-ramificados, uma vez que nesta amostra se preserva as propriedades ácidas e um ligeiro aumento da microporosidade secundária.

Em termos de propriedades catalíticas os resultados que se obtiveram neste estudo mostram que o desenvolvimento de mesoporosidade associado a taxas de dessilicação elevadas não implicam um melhor desempenho dos catalisadores. Pelo contrário, a amostra tratada em condições mais suaves foi a que permitiu alguma melhoria no desempenho catalítico (selectividade aos produtos bi-ramificados) numa reacção de interesse industrial.



Perspectivas futuras:

O trabalho de investigação é sempre um ciclo, na medida em que o fim de um trabalho suscita sempre o interesse em ir mais além, deixando sempre pontos em aberto e que poderiam ser estudados em trabalhos futuros:

- Completar o estudo dos catalisadores bifuncionais recorrendo a análise de TEM para caracterizar a localização das partículas de platina.

- Dessilicação de outras estruturas zeólíticas com diferentes razões Si/Al;

- Realizar a optimização das condições de dessilicação pelo método por acção da radiação de microondas para outro tipo de zeólito, como por exemplo a ferrierite, cujos tempos de dessilicação pelo método convencional são muito elevados;

- Utilização conjunta do método de dessilicação e desaluminação;

Bibliografia



- [1] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [2] J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2ª Edição, 2007.
- [3] http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/MOR.pdf (Acedido em Junho de 2010).
- [4] B. Cornils, W.A. Herrmann, R.Schlogl, C.H. Wong, *Catalysis from A to Z – A concise Encyclopedia*, Wiley- VCH, 2007.
- [5] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 1, Wiley-VCH, 1997.
- [6] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Catal.* **251** (2007) 21.
- [7] K.H. Chung, *Micropor. Mesopor. Mater.* **111** (2008) 544.
- [8] J.C. Groen, L.L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *Chemistry a European Journal* **11** (2005) 4983.
- [9] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Péres-Ramirez, *Colloid. Surface A: Physicochem. Eng. Aspect.* **241** (2004) 53.
- [10] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *Ind. Eng. Res.* **46** (2007) 4193.
- [11] J. Pérez-Ramirez, S. Abelló, L.A. Villaescusa, A. Bonilla, *Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7913.
- [12] J.C. Groen, R.C. Realpe, S. Abelló, J. Pérez-Ramirez, *Mater. Lett.* **63** (2009) 1037.



- [13] J. Pérez-Ramirez, S. Abelló, A. Bonilla, J.C. Groen, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 164.
- [14] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 2121.
- [15] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mater.* **69** (2004) 29.
- [16] J.C. Groen, L. Maldonado, E. Berrier, A. Brückner, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 20369.
- [17] A.Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahaya, *Chem. Commun.* **12** (2004) 1356.
- [18] A.Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **443** (2006) 842.
- [19] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2494.
- [20] S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. C.* **111** (2007) 18464.
- [21] B.Vogel, C. Schneider, E. Klemm, *Catal. Lett.* **79** (2002) 107.
- [22] C.H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C.H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 13370.
- [23] Y. Tao, K. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 6044.
- [24] A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Micropor. Mesopor. Mater.* **65** (2003) 59.



- [25] C.M.S. Santos, Estudos de Adsorção sobre Materiais Porosos e Preparação de Carvões Mesoporosos usando como Matriz Argilas Porosas Heteroestruturadas, Trabalho Final de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008.
- [26] C. H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **44** (2005) 13370.
- [27] C. H. Christensen, I. Schmidt, C. H. Christensen, *Catal. Commun.* **5** (2004) 543.
- [28] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **396** (1998) 353.
- [29] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornes, *Angew. Chem.* **39** (2000) 1499.
- [30] J. Scherzer, *ACS Symp. Ser.* **248** (1984) 157.
- [31] S. Bernasconi, J.A. Van Bokhoven, F. Krumeich, G.D. Pirngruber, R. Prins, *Micropor. Mesopor. Mater.* **66** (2003) 21.
- [32] M. Boveri, C. Márquez-Álvarez, M.Á. Laborde, E. Sastre, *Cat. Today* **114** (2006) 217.
- [33] V.S.P. Carvalho, Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação – Caracterização da porosidade e da acidez por técnicas de adsorção e catálise, Tese Final de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008.
- [34] R. Giudici, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Appl. Catal.* **203** (2000) 101.
- [35] K.H. Chung, *Micropor. Mesopor. Mater.* **111** (2008) 544.
- [36] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Micropor. Mesopor. Mater.* **34** (2000) 135.
- [37] S. Moreno, G. Poncelet, *Micropor. Mesopor. Mater.* **12** (1997) 197.



- [38] M. García-Sánchez, P.C. Magusin, E.J.M. Itersen, P.C. Thüne, X. Rozanska, R.A. Van Santen, *J. Catal.* **219** (2003) 352.
- [39] S. Abelló, A. Bonilla, J. Pérez-Ramirez, *Appl. Catal. A: Gen.* **364** (2009) 191.
- [40] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mater.* **114** (2008) 93.
- [41] M. Ogura, S. Shinamiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gene.* **219** (2001) 33.
- [42] L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li; W. Shen, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* **91** (2003) 155.
- [43] J.C. Groen, A. Brückner, E. Berrier; L. Maldonado J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Catal.* **243** (2006) 212.
- [44] S. Abelló, J. Pérez-Ramirez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 2959.
- [45] J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 13062.
- [46] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Micropor. Mesopor. Mater.* **131** (2010) 350.
- [47] B.L. Hayes, *Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, USA, 2002.
- [48] J. Jacob, L.H.L. Chia, F.Y.C. Boey, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 5321.
- [49] V. Paixão, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, A. Martins, A.P. Carvalho, *Appl. Catal. A: Gene.* (submetido).



[50] M.T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, 1996.

[51] http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7243/1/Hugo%20Figueiredo_Tese%20Completa.pdf (Acedido em Julho de 2010).

[52] J.L. Figueiredo, M.M. Pereira, J. Faria, *Catalysis from Teory to Application*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.

[53] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 2, Wiley-VCH, 1997.

[54] http://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1718/1/marco_nicolau_MEQ_2.pdf (Acedido a Julho de 2010).

[55] A.S.D. Mestre, *Carvões Activados a partir da Cortiça - Avaliação das Potencialidades para Tratamento e Análise de Águas Contaminadas*, Tese de Doutoramento, FCUL, Lisboa, 2009.

[56] J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1ª Edição, 1989.

[57] F. Rouquérol, J. Rouquérol, K.S.W.Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Metodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.

[58] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.

[59] K.S.W. Sing in *Surface Area Determination*, D. H. Everett, R.H. Ottewill, Eds., Proc. Int.Symp., Buteerworths; London, 1970, pp 25.

[60] S.A. Fernandes, *Alquilação de Aromáticos sobre Argilas com Pilares e Estruturas Zeolíticas*, Relatório de Projecto Tecnológico I, FCUL, Lisboa, 2007.



- [61] A.M. Nunes, Hidroisomerização de n-hexano sobre Catalisadores Bifuncionais à Base de Zeólito Beta e MCM-22, Tese de Doutoramento, IST, Lisboa, 2007.
- [62] P.D. Hopkins, *J. Catal.* **12** (1989) 325.
- [63] F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, Advanced Study Institute, Maio 1983.
- [64] M. Guisnet, J.P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press.
- [65] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **35** (2000) 47.
- [66] http://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1718/1/marco_nicolau_MEQ_2.pdf
(Acedido em Julho de 2010).
- [67] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422001000600027&script=sci_arttext
(Acedido em em Julho de 2010).
- [68] A. Corma, E. Sastre, *J. Catal.* **129** (1991) 594.
- [69] J. Das, Y.S. Bhat, A.B. Halgeri, *Catal. Lett.* **23** (1994) 161.
- [70] Y.K. Lee, H.K. Park, H.K. Rhee, *Catal. Today* **44** (1998) 223.
- [71] S.H. Park, J.H. Lee, H.K. Rhee, *Proc. 12th IZC* **2** (1999) 1041.
- [72] H.P. Röger, K.P. Möller, C.T. O'Connor, *J. Catal.* **176** (1998) 168.
- [73] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gene.* **206** (2001) 43.



- [74] R.A. Bértola, Preparação e Avaliação das Propriedades Catalíticas de Materiais do tipo SAPO-11 na hidroisomerização do n-decano, Trabalho Final de Mestrado, ISEL, 2009.
- [75] A. Abdel-Ghaffar, L.I. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal. A: Gene.* **170** (1998) 285.
- [76] J. Wang, Q. Li, J. Yao, *Appl. Catal. A: Gene.* **184** (1999) 285.
- [77] J.V. Gestel, V.T. Nghiem, D. Guillaume, J.P. Gilson, J.C. Duchet, *J. Catal.* **212** (2002) 173.
- [78] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güenmez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gene.* **242** (2003) 17.
- [79] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 4, Wiley-VCH.
- [80] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeu, M. Guisnet, *J. Catal.* **162** (1996) 179.
- [81] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot, *Catal. Today* **1** (1987) 415.
- [82] A. Chica, A. Corma, *J. Catal.* **187** (1999) 167.
- [83] N. Viswanadham, L. Dixit, J.K. Gupta, M.O. Garg, *J. Catal. A* **258** (2006) 15.
- [84] Y.Q. Song, Y.L.Feng, F.Liu, C.L. Kang, X.L. Zhou, L.Y. Xu, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **310** (2009) 130.
- [85] R. Roldán, F.J. Romero, C. J. Sanchidrián, J. M. Marinas, J.P. Gómez, *Appl. Catal. A: Gene.* **288** (2005) 104.



- [86] G. Engelhardt, D. Michel, High- Resolution Solid-State MNR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [87] S.J. Grug, K.S.W. Sing, Adsoption, Surfan Area and Porosity, Academic Press, 2^o edition, London 1982.
- [88] C.O. Kappe, D. Dallinger, S. Murphree, Pratical Microwave Synthesis for Organic Chemistry: Strategies, Instruments and Protocols, Wiley-VCH, Weinheim 2009.
- [89] W.J. Lukens, P. Schimidt – Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, Langmuir 15 (1999) 5403.
- [90] R.F. Sullivan, C.J. Egan, G.E. Sieg, R. Sieg, J. Am. Chem. Soc. **83** (1960) 1156.
- [91] T.C. Tsai, S.B. Liu, I. Wang, Appl. Catal. A: Gene. **181** (1999) 355.
- [92] R. Molina, A. Schutz, G. Pancelet, J. Catal. **145** (1994) 79.
- [93] Z. Paál in Z. Paál, P.G. Meron (Ed.), Hydrogen effects in catalysis, Marcel Dekker, Inc, NY, 1988.
- [94] J.K. Chen, A.M. Martin, Y.G. Kim, V.T. John, Ind. Eng. Chem. Res. **27** (1998) 401.
- [95] A. Patrigeon, E. Benazzi, C. Travers, J.Y. Bernhaed, Catal. Today **65** (2001) 149.
- [96] A. Soualah, J.L. Lemberton, L. Pinard, M. Chater, P. Magnoux, K. Mljord, Appl. Catal. A: Gene. **336** (2008) 23.
- [97] M. Tromp, J.A.V. Bokhnoven, M.T.G. Ostenbrink, J.H. Bitter, K.P.D. Jong, D.C. Koningsberger, J. Catal. **190** (2000) 209.

Anexos



Anexo I- Preparação das amostras

I.1. Reagentes utilizados

- Hidróxido de sódio (Merck, 98 % NaOH);
- Nitrato de amónio (Merck, Pureza > 99 % NH_4NO_3);
- Ácido bórico (Riedel- de Haën, 99,8% pureza H_3BO_3);
- Ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich, 40% pureza, HF);
- Água Régia (Fevereiro de 2010).

I.2. Montagem usada na dessilicação pelo método convencional

Na Figura 62 mostra-se a montagem que foi usada na dessilicação do zeólito MOR pelo método convencional.



Figura 62: Montagem usada para a dessilicação das amostras pelo método convencional.



I.3. Reactor de microondas

Na Figura 63 apresenta-se o reactor de microondas da marca CEM, modelo DISCOVER, que foi utilizado na dessilicação do zeólito MOR sob acção da radiação na região de microondas.



Figura 63: Apresentação geral da instalação de microondas.

Neste aparelho é colocada uma suspensão num balão de 50 cm³ contendo a solução de hidróxido de sódio e o zeólito. De seguida o balão é fechado e são estabelecidas as condições de temperatura e tempo num computador que se encontra ligado ao aparelho. Estas variáveis também podem ser manipuladas no sistema programador da instalação.

I.4. Perfil térmico da calcinação do zeólito MOR na forma amónio

A calcinação é realizada com o objectivo de passar o zeólito da forma amónio para a forma protónica. Esta técnica é realizada sob fluxo de ar seco com um débito de 6 dm³ h⁻¹ g⁻¹, com o perfil térmico que é apresentado na Figura 64.

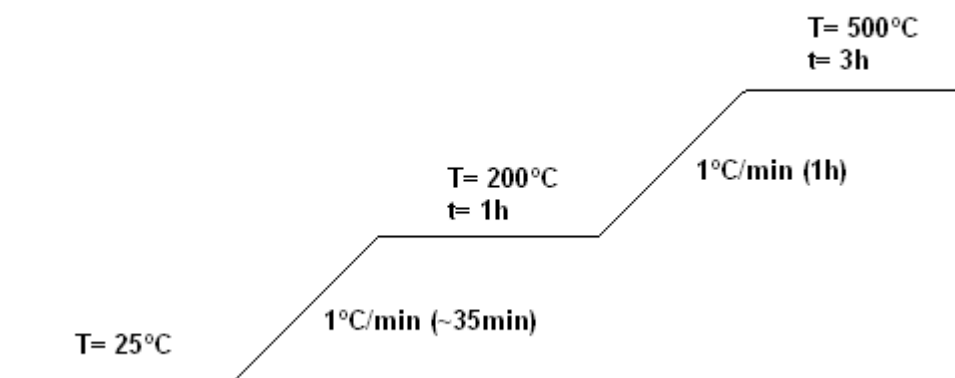


Figura 64: Perfil térmico da calcinação do zeólito MOR na forma amónio.

I.5. Perfil térmico da calcinação do zeólito PtMOR

As amostras que sofreram impregnação com platina, foram calcinadas sob fluxo de ar seco com um débito de $12 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, de acordo com o perfil térmico que é apresentado na Figura 65.

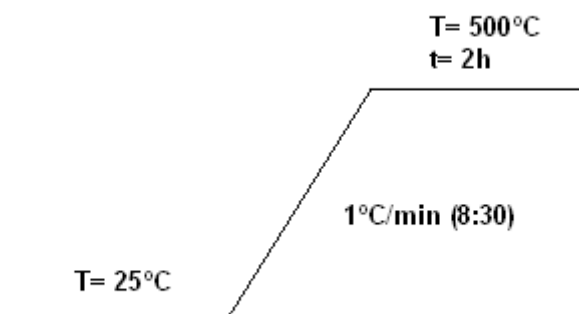


Figura 65: Perfil térmico da calcinação do zeólito PtMOR.

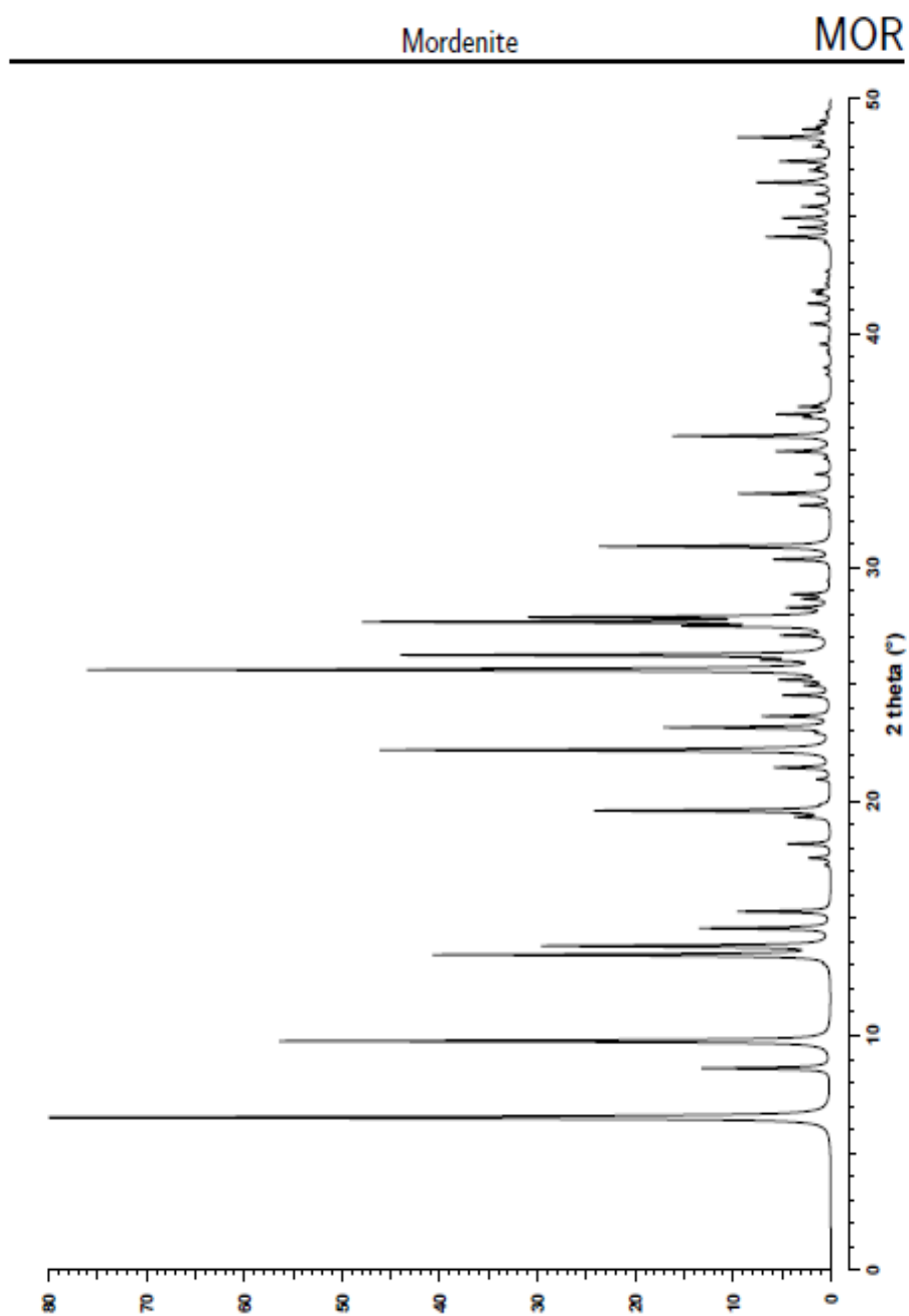


Anexo II- Técnicas experimentais de caracterização das amostras

II.1. Difracção de raios-X

A seguir, apresenta-se o difractograma padrão do zéolito MOR, disponível na base de dados da IZA [3].

MOR							Mordenite													
CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$ Challis, Idaho, U.S.A.																				
REFINED COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{25}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$																				
CRYSTAL DATA: <i>Cmcm</i> (No. 63) $a = 18.11 \text{ \AA}$ $b = 20.53 \text{ \AA}$ $c = 7.528 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ X-ray single crystal refinement, $R = 0.07$																				
REFERENCE: V. Gramlich, PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971). And V. Gramlich, Private communication.																				
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.8
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.26	2.134	4	0.3
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	-2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5
1	3	0	13.83	6.402	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5
0	2	1	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.98	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.8
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6
2	2	1	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.6	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8
0	4	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	-2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	35.61	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	9	1	1	46.95	1.935	8	1.8
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	-2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.26	1.882	2	9.4
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5
1	3	-2	27.49	3.245	8	12.6	6	2	-2	39.25	2.295	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4
3	1	-2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3
4	4	1	28.85	3.096	8	3.3	7	5	0	41.24	2.189	4	0.3	8	6	-1	49.79	1.831	8	0.1
3	5	1	28.85	3.096	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2							
0	4	-2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4							





II.2. Isotérmicas de adsorção

Os ensaios de adsorção de azoto foram realizados num equipamento automático (ASAP 2010 Micromeritics) cujo esquema se apresenta na Figura 66. Antes dos ensaios de adsorção procedeu-se à degasificação das amostras de modo a remover os gases ou vapores que se encontrassem adsorvidos na superfície dos zeólitos. Esta limpeza foi realizada por tratamento térmico durante 2 h a 300 °C sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa. Deste modo, pretende-se assegurar que o azoto foi a única substância que se adsorveu na superfície dos zeólitos e foi a única que contribui para pressão, dentro da instalação de adsorção. Em cada análise usou-se cerca de 50 mg de amostra. As amostras foram pesadas após o tratamento térmico, determinando-se deste modo a massa de sólido limpo, em relação à qual foram expressas as quantidades adsorvidas. Durante a realização da isotérmica da isotérmica as amostras estiveram imersas num banho de azoto líquido garantindo-se assim que se encontravam a -196 °C.

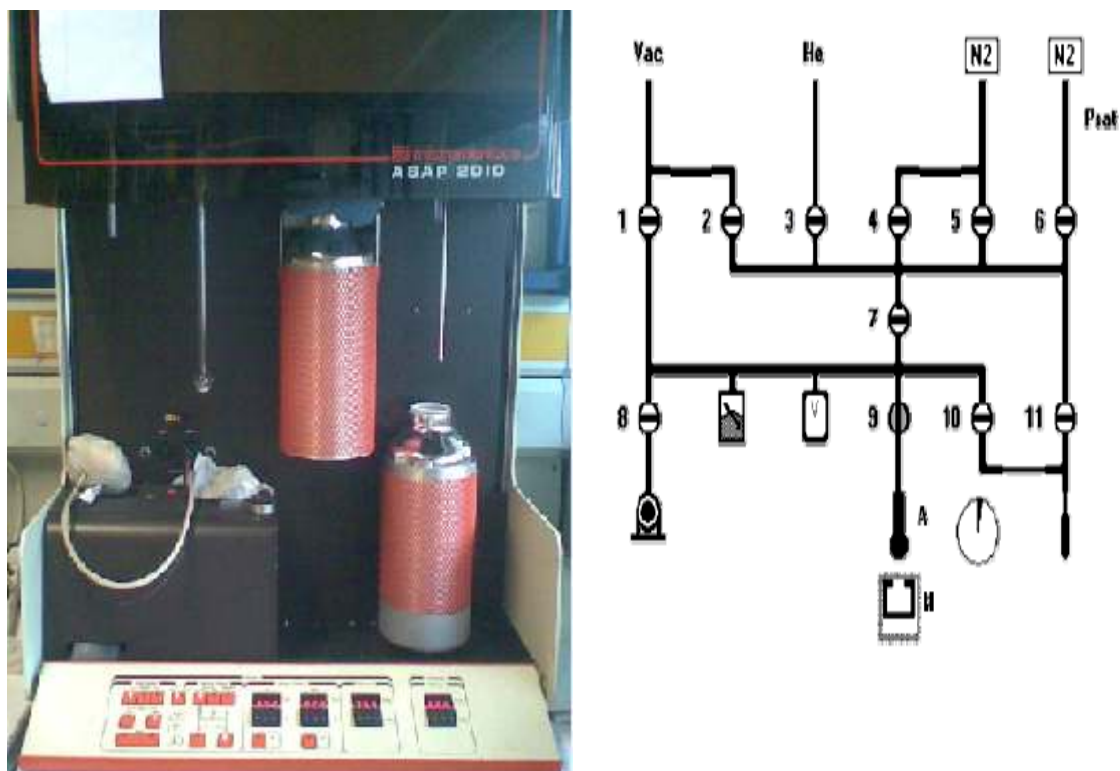


Figura 66: A Instalação e o esquema representativo do equipamento ASAP 2010. (1-11) torneiras; (A) célula com amostras; (N) azoto líquido; (Vac) vácuo; (He) entrada de hélio; (N₂) entrada de azoto; (Psat) pressão de saturação.



II.3. Espectroscopia de infravermelho

O espectrofotômetro utilizado é da marca Nicolet 6700 com transformada de *Fourier* (FTIR) e encontra-se na Figura 67.



Figura 67: Aparelho de espectroscopia de infravermelho.

Anexo III- Reprodutibilidade e envelhecimento das amostras

Neste ponto são apresentadas, a título de exemplo, alguns resultados relativos à reprodutibilidade da preparação e envelhecimento das amostras.

III.1. Reprodutibilidade da preparação das amostras

As Figura 68 e 69 apresentam os difractogramas e os espectros de infravermelho, das amostras M10_0,2_120, de forma a comprovar que existe reprodutibilidade.

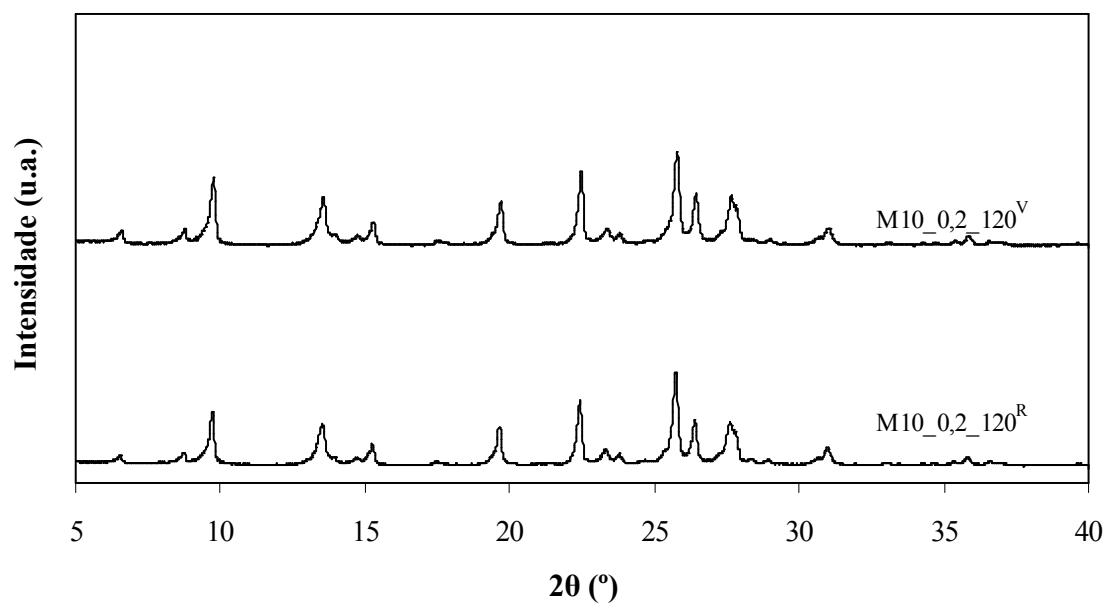


Figura 68: Difractogramas das amostras M10_0,2_120^V e M10_0,2_120^R.

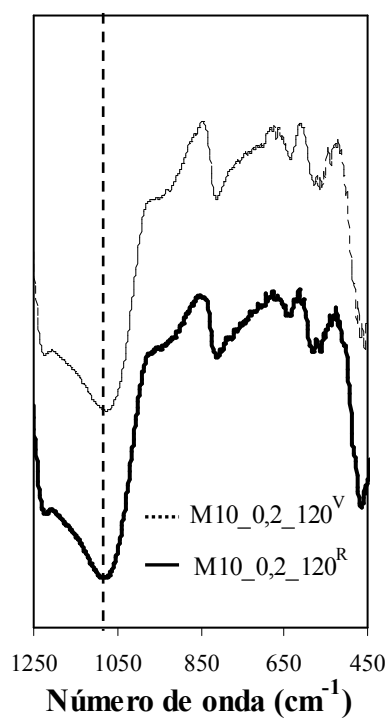


Figura 69: Espectros de infravermelho das amostras M10_0,2_120^V e M10_0,2_120^R.



III.2. Envelhecimento das amostras

As Figuras 70 e 71 mostram que com o decorrer do tempo (aproximadamente dois anos) as amostras dessilicadas não envelheceram.

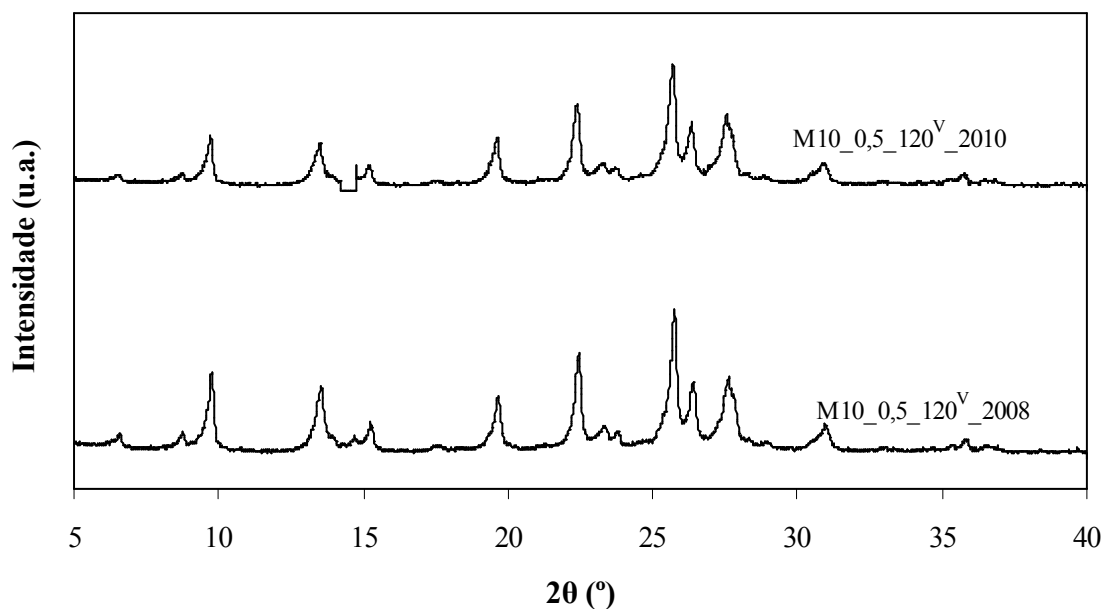


Figura 70: Difractogramas das amostras M10_0,5_120^V_2008 e M10_0,5_120^V_2010.

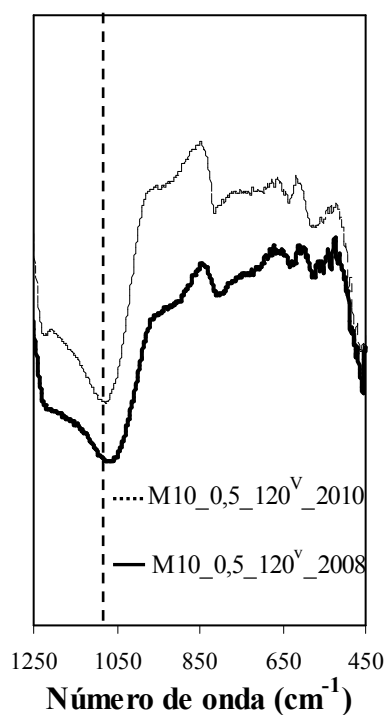


Figura 71: Espectros de infravermelho das amostras M10_0,5_120^V_2010 e M10_0,5_120^V_2008.



Anexo IV- Unidades de ensaios catalíticos

IV.1. Unidade de isomerização de xilenos

IV.1.1. Descrição da instalação de testes catalíticos

Foi utilizada a reacção modelo de isomerização de xilenos para caracterizar o catalisador não só do ponto de vista da acidez mas também em termos de porosidade. O aspecto geral da instalação é ilustrado na Figura 72.



Figura 72: Instalação de testes catalíticos para a reacção de isomerização de xilenos e hidrogenação do tolueno.

A unidade onde foram efectuados os testes catalíticos pode ser dividida em três secções:

- Secção de alimentação

A secção de alimentação é constituída por três linhas de gases em paralelo (H_2 , N_2 , e ar reconstituído). Sendo o N_2 o principal gás da reacção de isomerização de xilenos (por actuar como gás de arraste), enquanto que na reacção de hidrogenação do tolueno o principal gás é o H_2 (uma vez que actua como reagente da reacção). O débito de gás é controlado por um debitómetro mássico (*Hastings Instruments-model 400*) onde é imposto o caudal pretendido. O reagente da reacção é



alimentado ao reactor através de uma bomba doseadora (*Metrohm-Dosimat 725*) que permite seleccionar o caudal de reagente pretendido.

- Secção de reacção

A secção de reacção é constituída pelo reactor, forno e respectivo controlador PID e o termopar.

O reactor é do tipo leito fixo, sendo constituído por um tubo em *pyrex*, possuindo uma placa porosa onde é suportado o catalisador. O reactor tem também uma cavidade no interior da qual se coloca um termopar que permite saber a temperatura perto do leito catalítico.

O reactor é colocado no interior do forno tubular (*Termolab*) cuja temperatura é controlada automaticamente por um controlador PID (*Shimaden FP21*).

- Secção de análise

Esta secção é constituída pelo cromatógrafo e sistema de aquisição de resultados.

As análises são realizadas por intermédio de um cromatógrafo gasoso (*Perkin Elmer, AutoSystem Gas Chromatograph*). O sistema de recolha das amostras é feito através de uma válvula *multiloop*. A separação dos produtos de reacção é realizada numa coluna capilar (DB-1 com 50 m de comprimento), que posteriormente são arrastados para um detector de ionização de chama (*FID*). A recolha dos resultados é realizada através de um software (*Chromatography Station CSW32*) que faz a integração dos picos obtidos como é apresentado na Figura 73.

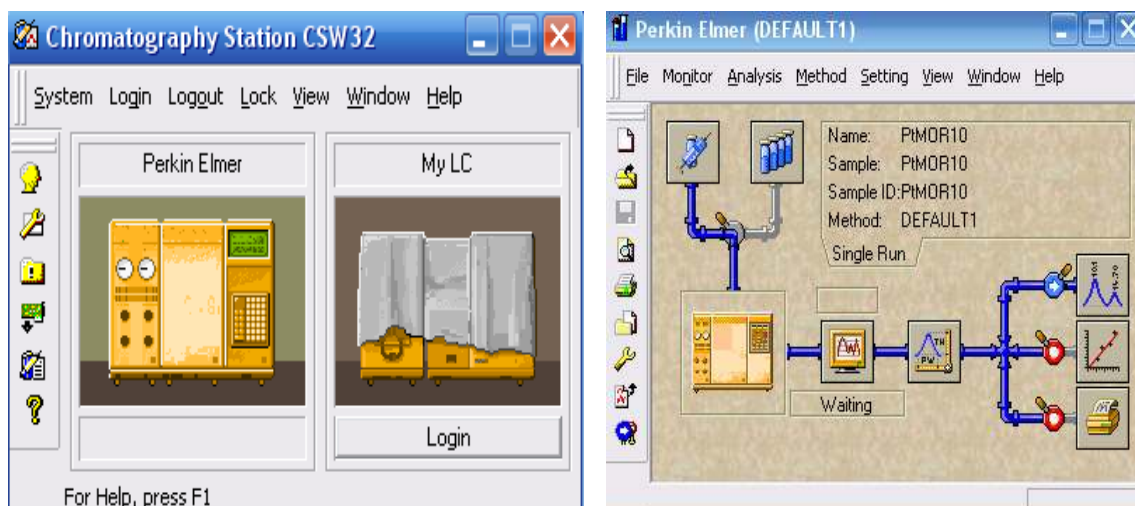


Figura 73: Ilustração do software e do esquema da instalação.

IV.1.2. Procedimento experimental

Antes de ocorrer a reacção de isomerização de xilenos as amostras sofrem um pré-tratamento (activação). Esta operação consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas sob um gás inerte (azoto) para eliminar substâncias voláteis nos poros, sendo efectuada “*in situ*” no reactor catalítico e seguindo o perfil térmico que é apresentado na Figura 76.

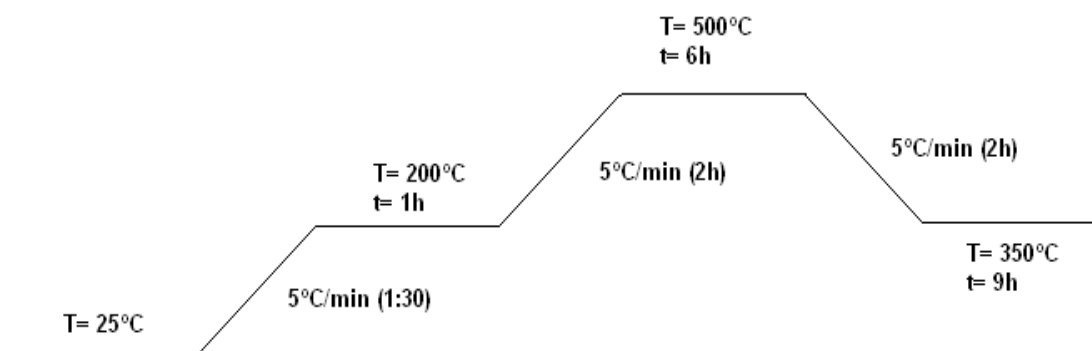


Figura 74: Perfil térmico de pré-tratamento das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de isomerização de xilenos.

É apresentado a seguir o procedimento da reacção de isomerização de xilenos que envolve duas etapas: uma primeira etapa de pré-tratamento ou activação do



catalisador e uma segunda etapa que envolve a reacção de isomerização de xilenos propriamente dita.

Procedimento do pré-tratamento do catalisador

- 1) Lavar e secar o reactor com acetona e ar comprimido respectivamente e colocar a amostra (100 mg).
- 2) Inserir o termopar no reactor (canal 1 do termopar) e colocá-lo no forno tubular.
- 3) Prensar a entrada do gás (N₂) na parte superior e na parte inferior para o resíduo.
- 4) Isolar bem o forno.
- 5) Ligar a válvula de N₂ na parede e no painel.
- 6) Ligar a ventilação (posição 10).
- 7) Ajustar o debitómetro para a posição 32,2 no canal 3.
- 8) Fazer correr o programa 3 com o perfil térmico indicado anteriormente.

Procedimento para a reacção de isomerização de xilenos

- 1) Colocar o forno em posição “FIX” e deixar estabilizar a temperatura até que se atinja a temperatura da reacção pretendida: 350 °C.
- 2) Abrir as válvulas de ar comprimido e de hidrogénio (a do azoto permanece ligada).
- 3) Regular a posição do debitómetro para 59,8 no canal 3.
- 4) Ligar o cromatógrafo, deixar estabilizar. Para recolher as amostras a válvula *gsv2* tem de estar em posição “ON” para análise a válvula *gsv2* tem de estar em posição “OFF” (fazendo a primeira análise ao último *loop* que é desprezado).
- 5) Ligar a bomba doseadora. Impor um caudal de 3,5 cm³ min⁻¹ para purgar o ar que possa existir. Impor um caudal de 0,05 cm³ min⁻¹ e colocar a agulha do injector no reactor.
- 6) Depois de terminado o ensaio, desligar o cromatógrafo, as válvulas na parede e no painel, o controlador do forno e o debitómetro.



IV.1.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa

A análise dos produtos de reacção foi efectuada por cromatografia gasosa. A identificação dos produtos nos cromatogramas foi realizada recorrendo a padrões de cromatografia e ao uso de bases de dados (*Chrompack CP-Scan View*).

Na Figura 75 é ilustrado um cromatograma tipo para a reacção de isomerização de xilenos. A identificação dos produtos e os respectivos tempos de retenção encontram-se na Tabela 29.

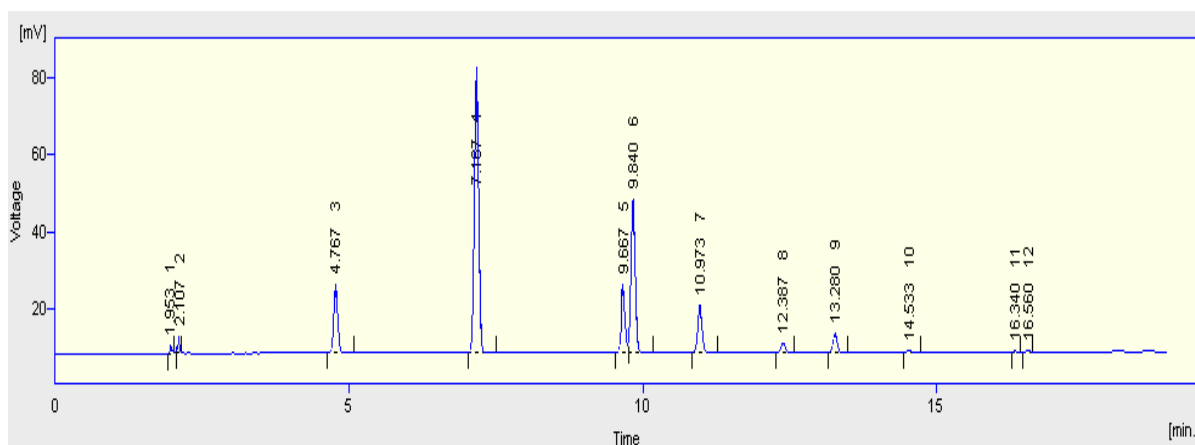


Figura 75: Cromatograma tipo da reacção modelo de isomerização de xilenos.

Tabela 29: Listagem dos principais produtos da reacção de isomerização de xileno e respectivos tempos de retenção.

Produtos	Número de átomos de carbono	Tempo de retenção (min)
Leves	C ₂ -C ₅	2,0
Benzeno	C ₆	4,7
Tolueno	C ₇	7,1
<i>p</i> -Xileno	C ₈	9,6
<i>m</i> -Xileno	C ₈	9,8
<i>o</i> -Xileno	C ₈	10,9
1,3,5-Trimetilbenzeno	C ₉	12,3
1,2,4- Trimetilbenzeno	C ₉	13,2
1,2,3- Trimentilbenzeno	C ₉	14,5
1,2,4,5-Tetrametilbenzeno	C ₁₀	16,3
1,2,3,5-Tetrametilbenzeno	C ₁₀	16,5



IV.2. Unidade de hidrogenação do tolueno

IV.2.1. Descrição da instalação de testes catalíticos

Foi utilizada a reacção modelo de hidrogenação do tolueno para caracterizar a actividade hidrogenante dos catalisadores bifuncionais. Esta reacção modelo foi realizada na mesma instalação que a reacção de isomerização de xilenos, pelo que a respectiva instalação e a sua caracterização encontram-se descritas no Anexo IV.1.1.

IV.2.2. Procedimento experimental

Antes de ocorrer a reacção de hidrogenação do tolueno as amostras foram reduzidas “*in situ*”. Esta operação consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas sob fluxo de H_2 ($14,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) para eliminar substâncias voláteis nos poros, sendo efectuada “*in situ*” no reactor catalítico de acordo com o perfil térmico que é apresentado na Figura 76.

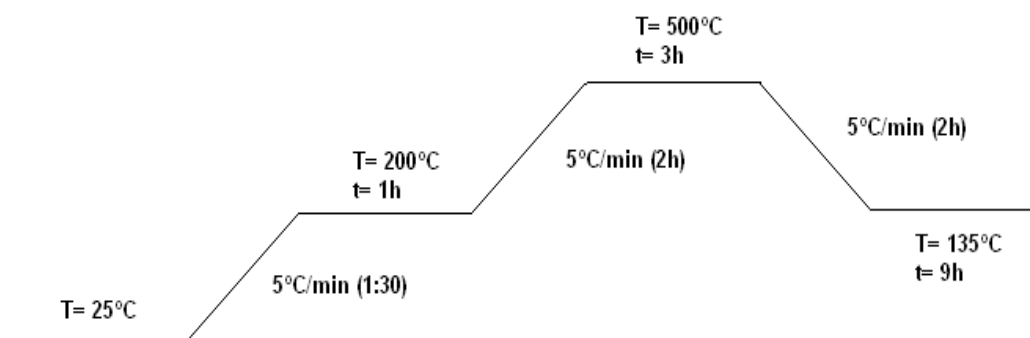


Figura 76: Perfil térmico da redução das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de hidrogenação do tolueno.

De seguida é apresentado o procedimento da reacção de hidrogenação do tolueno que envolve duas etapas: uma primeira etapa a redução da amostra e uma segunda etapa que envolve a reacção de hidrogenação do tolueno propriamente dita.

Procedimento para a Redução do catalisador

Esta operação consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas, sendo efectuada “*in situ*” no reactor catalítico.



- 1) Lavar e secar o reactor com acetona e ar comprimido respectivamente e colocar a amostra (50 mg).
- 2) Inserir o termopar no reactor (canal 1 do termopar) e colocá-lo no forno tubular.
- 3) Prensar a entrada do gás (H_2) na parte superior e na parte inferior para o resíduo.
Isolar bem o forno.
- 4) Ligara válvula de H_2 na parede e no painel.
- 5) Ligar a ventilação (posição 10).
- 6) Ajustar o debitómetro para a posição 10 no canal 4.
- 7) Fazer correr o programa 1 com o perfil térmico indicado anteriormente.

Procedimento para a reacção de hidrogenação do tolueno

- 1) Colocar o forno em posição “FIX” e deixar estabilizar a temperatura até que se atinja a temperatura da reacção pretendida: 110 °C.
- 2) Abrir as válvulas de ar comprimido e de azoto (a do hidrogénio permanece ligada).
- 3) Regular a posição do debitómetro para 86,3 no canal 4.
- 4) Ligar o cromatógrafo, deixar estabilizar. Para recolher as amostras a válvula gsv2 tem de estar em posição “ON” para análise a válvula gsv2 tem de estar em posição “OFF” (fazendo a primeira análise ao último *loop* que é desprezado).
- 5) Ligar a bomba doseadora. Impor um caudal de $3,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para purgar o ar que possa existir. Impor um caudal de $0,06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e colocar a agulha do injector no reactor.
- 6) Depois de terminado o ensaio, desligar o cromatógrafo, as válvulas na parede e no painel, o controlador do forno e o debitómetro.

IV.2.3. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa

A análise dos produtos de reacção foi efectuada por cromatografia gasosa. A identificação dos produtos nos cromatogramas foi realizada recorrendo a padrões de cromatografia e ao uso de bases de dados (*Chrompack*, CP-Scan View).

Na Figura 77 é apresentado um cromatograma tipo para a reacção de hidrogenação do tolueno. A identificação dos produtos e os respectivos tempos de retenção encontram-se na Tabela 30.

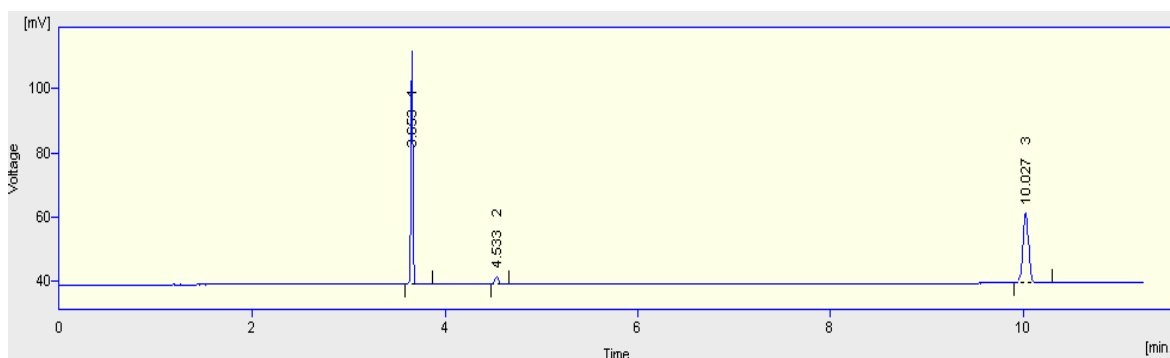


Figura 77: Cromatograma tipo da reacção modelo de hidrogenação do tolueno.

Tabela 30: Listagem dos principais produtos da reacção de hidrogenação do tolueno e respectivos tempos de retenção.

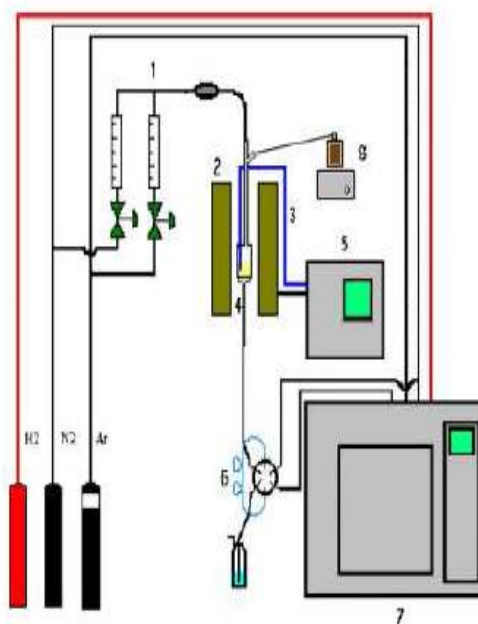
Produtos	Número de átomos de carbono	Tempo de retenção (min)
<i>n</i> -hexano	C ₆	3,6
Metilciclohexano	C ₇	4,5
Tolueno	C ₇	10,0

IV.3. Unidade de hidroisomerização do *n*-hexano

IV.3.1. Descrição da instalação de testes catalíticos

A reacção de hidroisomerização do *n*-hexano corresponde à reacção catalítica principal deste trabalho pois é nesta reacção que se vai caracterizar simultaneamente a função ácida e metálica do catalisador diz respeito então à caracterização final do catalisador.

O aspecto geral da instalação é ilustrado na Figura 78.



- 1) Debitómetros mássicos; 2) Forno tubular; 3) Termopar; 4) Reactor de leito fixo; 5) Sistema controlador-programador; 6) Válvula de amostragem; 7) Cromatógrafo gasoso; 8) Sistema doseador de reagente.

Figura 78: Aspecto geral da instalação de testes catalíticos da reacção do *n*-hexano e respectivo esquema.

Tal como na unidade de isomerização de xilenos, também esta instalação se encontra dividida fundamentalmente em três zonas: alimentação, reacção e análise, cujos diversos componentes têm funções idênticas às descritas anteriormente.

- Secção de alimentação

Esta secção é constituída por três linhas de gases (H_2 , N_2 , e ar reconstituído) tal como na instalação descrita anteriormente. O H_2 actua também como reagente e o seu débito é regulado por um debitómetro mássico (*Hastings Instruments-model 400*) onde é imposto o caudal pretendido. O *n*-hexano é alimentado ao reactor por intermédio de uma bomba doseadora (*Metrohm-Dosimat 725*) que permite regular o caudal pretendido.



- Secção de reacção

É também constituído por um reacto de *pyrex*, colocado no interior do forno tubular (*Termolab*). O controlo da temperatura é realizado por um controlador PID (*Shimaden FP21*).

- Secção de análise

O sistema de amostragem é constituído por uma válvula de seis vias.

O sistema de análise é constituído por um cromatógrafo gasoso (*Hewlett-Prackard 6890*). A separação dos produtos de reacção é feita numa coluna capilar (CP-Squalane, com 100 m de comprimento), sendo posteriormente arrastados para um detector de ionização de chama (FID). A aquisição de resultados é feita através de um *software* (*HP Chemstation*) que faz igualmente a integração dos picos obtidos.

IV.3.2. Procedimento experimental

Antes de ocorrer a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano as amostras foram reduzidas “*in situ*”. Esta operação consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas sob fluxo de H_2 ($6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) para eliminar substâncias voláteis nos poros, sendo efectuada “*in situ*” no reactor catalítico de acordo com o perfil térmico que é apresentado na Figura 79.

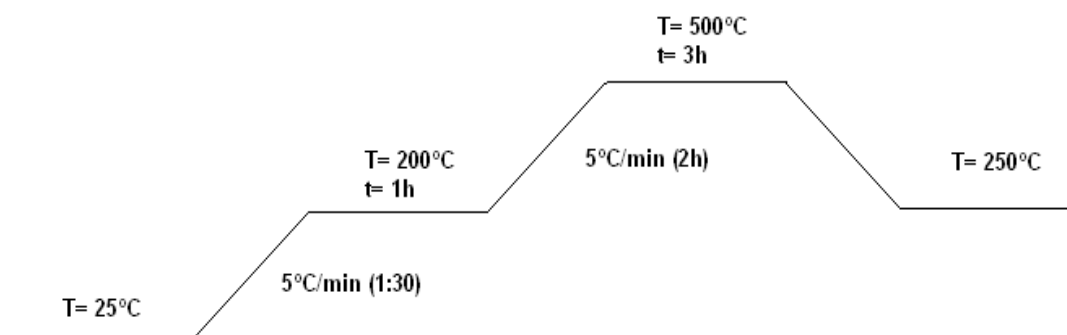


Figura 79: Perfil térmico da redução das amostras, antes de ocorrer a reacção modelo de hidroisomerização do *n*-hexano.

De seguida é apresentado o procedimento da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano que envolve duas etapas: uma primeira etapa a redução da amostra e uma



segunda etapa que envolve a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano propriamente dita.

Procedimento para a Redução do catalisador

Esta operação consiste num tratamento térmico a temperaturas elevadas, sendo efectuada “*in situ*” no reactor catalítico.

- 1) Lavar e secar o reactor com acetona e ar comprimido respectivamente e colocar a amostra (≈ 100 mg).
- 2) Inserir o termopar no reactor (canal 5 do termopar) e colocá-lo no forno tubular.
- 3) Prensar a entrada do gás (H_2) na parte superior e na parte inferior para o resíduo.
- 4) Isolar bem o forno.
- 5) Ligara válvula de H_2 na parede e no painel.
- 6) Ligar a ventilação (posição 10).
- 7) Ajustar o debitómetro para a posição 13 no canal 2.
- 8) Fazer correr o programa 1 com o perfil térmico indicado anteriormente.

Procedimento para a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano

- 1) Colocar o forno em posição “FIX” e deixar estabilizar a temperatura até que se atinja a temperatura da reacção pretendida: 250 °C.
- 2) Abrir as válvulas de ar comprimido, azoto na parede (a do hidrogénio permanece ligada), e também a válvula do compressor.
- 3) Ajustar a posição do debitómetro pretendida, consoante cada ensaio, bem como o caudal de reagente.

Débito <i>n</i> -C ₆ (cm ³ h ⁻¹)	Débito <i>n</i> -C ₆ (cm ³ min ⁻¹)	Débito de H ₂ (dm ³ h ⁻¹)	Posição do debitómetro
1,0	0,016	1,7	28
1,8	0,030	3,0	48
3,0	0,050	5,0	78
4,2	0,070	7,0	102
6,0	0,100	10,1	150
8,1	0,135	13,7	200



4) Ligar o cromatografo, deixar estabilizar. Verificar se todos os parâmetros estão “ON”, carregando na tecla “FRONT DET”. Ligar o computador e aceder ao programa *HP Chemstations: Instrument online*.

Depois de terminado o ensaio, desligar o cromatógrafo, as válvulas na parede e no painel, o compressor, o controlador do forno e o debitómetro.

IV.3.3. Condições de análise cromatográfica

- Pressão na coluna: 28 psi
- Temperatura do forno do cromatógrafo: 40 °C
- Temperatura do injector: 250 °C
- Temperatura do detector: 250 °C

IV.3.4. Identificação dos produtos por cromatografia gasosa

Na Figura 80 é ilustrado um cromatograma tipo para a reacção de hidroisomerização do *n*-hexano. A identificação dos produtos e os respectivos tempos de retenção encontram-se na Tabela 31 e o diâmetro cinético dos principais isómeros desta reacção estão presentes na

Tabela 32.

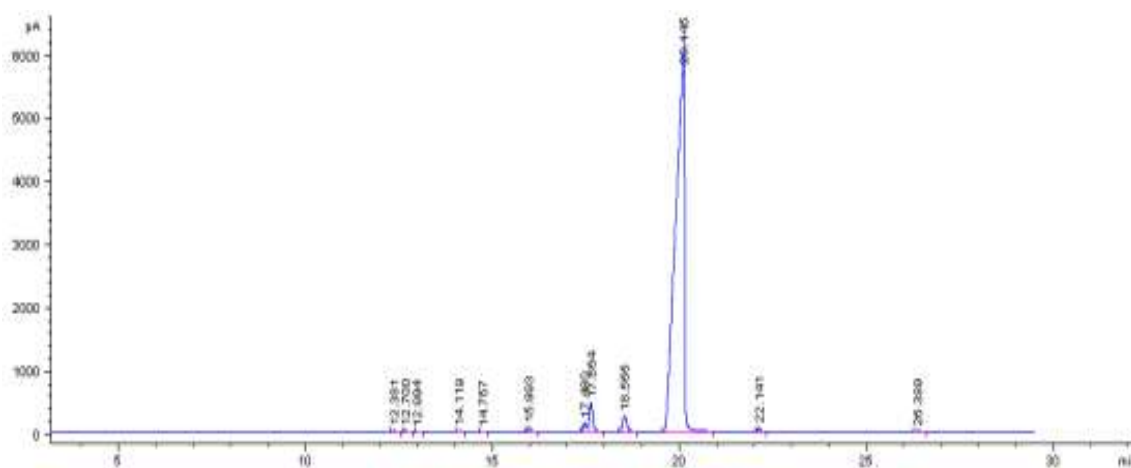


Figura 80: Cromatograma tipo da reacção modelo de hidroisomerização do *n*-hexano.



Tabela 31: Listagem dos principais produtos da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano e respectivos tempos de retenção.

Produtos	Número de átomos de carbono	Tempo de retenção (min)
Etano	C ₂	12,4
Propano	C ₃	12,7
Isobutano	C ₄	13,0
Butano	C ₄	14,1
Pentano	C ₅	14,8
2,2-DMB	C ₆	16,0
2,3-DMB	C ₆	17,5
2-MP	C ₆	17,7
3-MP	C ₆	18,6
<i>n</i> -C ₆	C ₆	20,2
Metilciclopentano	C ₆	22,2
Benzeno	C ₆	26,5

Tabela 32: Tamanho molecular cinético dos isómeros da reacção de hidroisomerização do *n*-hexano e dimensões do zeólito mordenite [85].

Isómero	Diâmetro cinético molecular (Å)
<i>n</i> -hexano	4,3
2-metilpentano	5,0
3-metilpentano	5,0
2,3-dimetilpentano	5,6
2,2-dimetilbutano	6,2
mordenite	(7,0 x 6,5), (5,7 x 2,6)

Anexo V- Tratamento dos cromatogramas

Durante os ensaios catalíticos efectuaram-se análises cromatográficas ao fim de vários tempos de reacção, obtendo-se um registo com os tempos de retenção dos picos e as respectivas áreas, o que constitui os resultados primários. Este conjunto de resultados sofreu algum tratamento matemático até atingir a forma final.



V.1. Reacção de isomerização de xilenos e hidroisomerização do *n*-hexano

De seguida são apresentadas algumas expressões que foram usadas nos ensaios catalíticos da reacção de isomerização de xilenos e na hidroisomerização do *n*-hexano.

A percentagem molar do produto *i*, *i* (%), é calculada da seguinte forma:

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

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

A conversão da reacção, *X* (%) é calculada da seguinte forma:

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

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

A actividade do catalisador, *A* ($\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$), é determinada através da seguinte expressão:

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

em que D_R corresponde ao débito de reagente, em $\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$; d a densidade do reagente, em g cm^{-3} , M a massa molecular do reagente, em g mol^{-1} , e m a massa do catalisador, em g.



A percentagem de desactivação do catalisador, D , é calculada através da seguinte equação:

$$D = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100$$

em que A_i , diz respeito à actividade inicial do catalisador e A_f a actividade final do catalisador, em $\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

V.2. Reacção de hidrogenação do tolueno

Relativamente à reacção de hidrogenação do tolueno, apresentam-se de seguida as expressões que auxiliaram no tratamento dos resultados dos cromatogramas.

A actividade do catalisador, A ($\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), é determinada através da seguinte expressão:

$$A = \frac{X_i \times Q_n(T)}{m}$$

em que X_i , diz respeito ao grau de conversão (%) do tolueno no tempo de reacção i ; Q_n (T) o caudal molar do tolueno, em mol h^{-1} ; m a massa de catalisador utilizada, em g.

A percentagem de desactivação do catalisador, D , é calculada através da seguinte equação:

$$D = \frac{(A_{i(0,5\text{min})} - A_{f(60\text{min})})}{A_{i(0,5\text{min})}} \times 100$$

em que A_i , diz respeito à actividade inicial do catalisador aos 0,5 min, e A_f a actividade final do catalisador ao final de 60 min, expresso em $\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.



Anexo VI- Artigo científico (sujeito a revisão)

**DESILICATION OF MOR ZEOLITE: CONVENTIONAL VERSUS
MICROWAVE ASSISTED TREATMENT**

**V. Paixão^a, R. Monteiro^a, M. Andrade^b, A. Fernandes^c, A. Martins^a, A. P.
Carvalho^{b,*}**

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

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

^c *Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.*

*Corresponding author:

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

e-mail: ana.carvalho@fc.ul.pt

Phone: +351 217500897

Fax: +351 217500088



Abstract

MOR zeolites were modified by desilication treatments with NaOH under conventional and microwave heating. The samples were characterized by X-ray diffraction, FTIR (framework vibration region), TEM and N₂ adsorption at low temperature. The acidity and the available space inside the pores were evaluated by the catalytic model reaction of *m*-xylene isomerization and the profiles of coke thermal decomposition were analysed. The of X-ray diffraction and infrared spectroscopy results shown that through microwave radiation in close tubes it is possible to obtain modified mordenite samples structurally identical to those prepared by conventional heating in a much less time consuming process. Texturally, some differences between the two types of heating were observed, long with mesoporous development, the microwave irradiation led to a partially conversion of the microporosity characteristic of the framework into larger micropores. Microwave treated samples also show different catalytic behaviour in the *m*-xylene isomerisation model reaction. Controlling the experimental conditions it was possible to obtain samples with catalytic properties closer to the parent material, what was also confirmed by the coke analysis.

Keywords: Mesoporous mordenite; Desilication; Microwave; *m*-Xylene transformation; Coke analysis



1. Introduction

Zeolites are used in adsorption, separation processes and heterogeneous catalysis. These crystalline materials possess unique properties such as high surface area, ion exchange capacity, intrinsic acidity and shape selectivity [1]. Nevertheless, the purely microporous character of zeolites can be a drawback in certain application since it imposes diffusion limitations due to restricted access to the interior of the porous structure, especially when bulky molecules are involved. This is the case, for instance, of MOR zeolite where several catalytic reactions are believed to occur only at the pore mouths of the structure [2].

Several strategies were attempted in order to enhance accessibility and molecular transport in zeolites: development of synthesis protocols in order to obtain materials with larger pores [3, 4], delamination [5], use of composites made of zeolites and mesoporous materials [6] and post synthesis treatments like dealumination and, more recently, desilication. Although dealumination has proven to generate mesoporosity it also affects the acid properties of the zeolite structure, due to the extraction of Al from the framework, reducing the acid sites density [7]. In this sense this procedure can change the properties of the materials, especially when they are used as catalysts since the active sites population is affected. Another option to create mesoporosity in zeolites was first introduced by Ogura et al. [8] through a process called desilication that consists in a controlled extraction of silicon from the zeolite framework in alkaline medium. Since this technique generates mesoporosity without relevant impact on the acidity several publications have emerged, especially focused on MFI zeolite [9-13], but also for other zeolite structures like BEA [14], FER [15] and MOR [16, 17].

In order to generate mesoporosity the experimental parameters such as temperature, base concentration and time are fundamental and depend on the characteristics of each zeolite structure. Focusing on the duration of the alkaline treatment, the optimum time may change from about 30 min in the case of BEA zeolite [14] to around 10 h in FER [15].

In a recent publication we presented a detailed study where experimental parameters used in desilication treatments of MOR zeolite, namely temperature, base concentration and time were optimized [17]. In the most favourable condition of temperature (85 °C) and NaOH concentration (0.2 M) it was noticed that the duration of the treatment has a



fundamental importance for creating mesoporosity without significant loss of crystallinity, being 2 h the optimized period of contact between the zeolite and the base.

Having established the optimized condition for the desilication of MOR zeolite our next goal is to try shortening the duration of the desilication treatments. In order to carry out our purpose we attempted to perform the desilication treatments under the influence of microwave radiation.

A microwave is a form of electromagnetic energy that falls at the lower frequency end of the electromagnetic spectrum, and is defined in the 300 to about 300 000 mHz frequency range. Within this region of electromagnetic energy, only molecular rotation is affected, not molecular structure, thus, the effect of microwave absorption is purely kinetic. The microwave heating is commonly used in slow reactions where high activation energies are required to perform transformations. With the high molecular energy generated by the transfer of microwave energy, reactions that required many hours or even days to complete have been accomplished in minutes [18, 19].

Nanoporous materials including zeolites are usually synthesised or modified under hydrothermal conditions in alkaline or acidic media at temperatures ranging between 80 and 200 °C. The zeolite synthesis under microwave radiation is a promising field because it is generally quite faster, simpler and more energy efficient than the conventional methods [20, 21]. Since the publication of the first Mobil patent in 1988 [22], several studies have emerged reporting the use of microwave radiation in zeolite synthesis [23] and in the preparation of mesoporous materials [24].

The post-synthesis treatments under microwave radiation have also been explored, like ion exchange [25] or the deposition of highly dispersed metal salts in the channels or cages of the zeolites [26]. The application of microwave radiation in desilication treatments was solely reported by Abelló and Pérez-Ramirez [27] regarding ZSM5 zeolite. According to these authors the microwave assisted alkaline treatments led to a significant speeding up of intracrystalline mesoporosity development, compared to the traditional treatment. These results opened new expectations to the application of microwave radiation to other zeolite structures.

In this work we studied the effect of microwave radiation on the alkaline treatment of MOR zeolite for mesoporosity creation and compare the results with those obtained in classical desilication conditions. The effect of pressure was also studied by using the reaction vessels opened, at atmospheric pressure, or closed vessels.



2. Experimental

2.1. Parent material

As starting material a mordenite structure (NH₄MOR) supplied by Zeolyst (CBV21A; lot. 2200-83) was used. According with the technical report the sample has a SiO₂/Al₂O₃=20. To obtain the protonic form (HMOR) the ammonium form was calcined under dry air (6 dm³ h⁻¹ g⁻¹) at 500 °C for 3 h.

2.2. Alkaline treatment

The alkaline treatments were carried out using NaOH as desilicating agent and following the methodology reported in a previous study [17]. In brief, approximately 330 mg of HMOR was stirred in 10 cm³ of NaOH (Merck, p.a.) 0.2 M solution at 85 °C, during 0.5 to 10 h. After the treatment the zeolite suspension was filtered, washed thoroughly up to pH7 and then dried overnight at 90 °C. The alkaline modified solids were converted into the correspondent protonic form by three consecutives exchanges with 1M, NH₄NO₃ (Merck, p.a.) solution using the proportion: 50 cm³/g of zeolite. The exchanges were carried out at 80 °C for 3 h. After a careful wash up to pH7 the solid was calcined under air flow (6 dm³ h⁻¹ g⁻¹) at 500 °C for 3 h.

2.3. Microwave assisted treatment

The alkaline treatments assisted by microwave radiation were performed in a CEM Discover single-mode microwave reactor with a maximum power output of 300 W. The reactor tube was filled with 50 cm³ of suspension containing 0.2 M solution of NaOH and MOR zeolite in a proportion of 330 mg/10 cm³. The reactor tube was closed with a Teflon cap and introduced in the reactor block. The temperature was monitored by a vertical-focused IR sensor located at the bottom of the microwave block, and controlled automatically by power adjustments based on temperature feedback and air cooling. A programme was set up in the computer attached to the microwave reactor imposing the temperature of 85 °C. Once the temperature was reached the zeolite suspension was stirred for 5 minutes under microwave radiation. During the treatment the power output was continuously adjusted in order to maintain the temperature fixed. At the end of the treatment the microwave radiation was disconnected and the reactor was air cooled. The same procedure was repeated twice changing the treatments time to 10 or 30 minutes. Another series of samples was prepared using the same experimental procedure but with



the reactor opened, that this, at atmospheric pressure. After the treatment the solids were recovered using the same procedure as described above for the conventional treatment, submitted to ion exchange and calcined.

With the exception of the irradiation treatments in closed tubes, all the samples preparation essays were made under reflux, to avoid solvent loss by evaporation.

The treated samples will be designated according with the expression: M/time (min). In the case of the samples obtained under microwave radiation “*O” and “*C” will be added to distinguish the solids prepared using, respectively, open and closed tubes.

2.2. Physicochemical characterisation

The structural characterization of the parent and modified samples was made from X-ray powder diffraction (XRD) patterns that were obtained at room temperature on a Philips PX-1730 with automatic data acquisition (APD Phillips (v3.6B) software), using CuK_α radiation as incident beam. Diffractograms were obtained by continuous scanning from 5° to 40° 2θ , with a step size of 0.02° 2θ and a time per step of 0.4 s.

Infrared spectra in the range of the framework vibrations were recorded at room temperature on a Nicolet 6700 FTIR spectrometer (60 scans, resolution 4 cm^{-1}). The samples were analysed in the form of KBr pellets.

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

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

2.3. Catalytic tests

The m-xylene isomerization was used as model reaction to evaluate the influence of desilication treatments on the acidity and also on the porosity modifications. The reaction was performed at 350°C under atmospheric pressure in a continuous flow reactor. Before each catalytic test the samples were pre-treated in situ at 500°C for 10 h with a heating rate of 5°C min^{-1} under a constant flow of dry N_2 ($36\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$).



Experiments were performed for 60 min using a flow of $3 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ of m-xylene diluted in N_2 (molar ratio $\text{N}_2/\text{m-xylene} = 12$) and $\text{WHSV} = 26 \text{ h}^{-1}$. The reactor effluent was collected in a 12 position VALCO valve and analyzed in a gas chromatograph Perkin Elmer auto-system, equipped with a 50 m dimethylpolysiloxane DB-1 column and a flame ionization detector.

The coke analysis was performed by thermogravimetry using a Setaram TG-DSC92 thermobalance. Coked samples were heated up to 700°C under air flow with a temperature increase of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. After that, the samples were cooled to room temperature and an additional heating cycle was performed under identical conditions to eliminate any fluid transport effect. The weight loss and heat profiles were obtained by subtraction of the two cycle profiles.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterisation

The powder XRD patterns of the parent zeolite and of the samples treated under microwave radiation, presented in Fig.1, exemplify the results obtained in this study. The patterns reveal that the alkaline treatments did not affect the long-range ordering of the zeolite framework as no change in the peaks position was noticed. Conversely, the decrease of the peaks intensity denotes some loss of crystallinity upon the treatments. The loss of crystallinity was quantified evaluating the values of the degree of crystallinity, C_{XRD} , by the ratio between the areas of the diffraction peaks of the sample and of the starting protonic structure, this later chosen as reference. Peaks integration was made using “Peak Fit” software. The results obtained (Table 1) show that the structural evolution of the mordenite structure with the time of the alkaline treatment seems to be different when conventional or microwave heating are use. For an easier confrontation, in Fig. 2 the C_{XRD} values of samples conventionally heated and microwave irradiated in closed tubes are plotted against time (up to 4h of treatment). It is clear that the increasing of the treatment duration always led to a progressive loss of crystallinity, which in the case of microwave heating is faster. In fact, the sample irradiated for 30 min. present the same C_{XRD} value of sample M/120. However it must be noted that the microwave treated samples have very close C_{XRD} values, that is, the most significant loss of crystallinity occurs in the first 5 min of microwave heating.



Fig.1

Table 1

Fig.2

As it was discussed in a previous study [17], the shift of the wavenumber of the asymmetric stretching band, ν_1 -1250-950 cm^{-1} -, towards smaller values upon the alkaline treatments, can be taken as an indication of the desilication treatment efficiency. The values of ν_1 presented in Table 1 allow concluding that, as expected, the increase of the time of treatment results in the displacement of the asymmetric stretching band for smaller wavenumbers. Only in the series of microwave heated samples in open tubes this effect is not observed what can eventually be related with the fact that under these experimental conditions only very short times of treatments were essayed.

Confronting the results of the samples prepared under microwave heating, in closed tubes, with those of the conventional heated materials we notice that to obtain ν_1 values identical to those presented by samples M/30 and M/120, only, respectively, 5 and 30 min of microwave irradiation were needed.

So, the results of X-ray diffraction and infrared spectroscopy point out that using microwave radiation in close tubes it is possible to obtain modified mordenite samples structurally identical to those prepared by conventional heating in a much less time and energy consuming process.

In Fig. 3 the N_2 adsorption-desorption isotherms of the parent and some desilicated samples are reproduced. The isotherm of HMOR can be classified as type I in the BDDT classification [28], revealing the predominant microporous nature of the structure. At relative pressure near 1 there is a small upward deviation of the curve showing the presence of some mesoporosity or external surface, as consequence of the crystallites aggregation. In the case of treated samples, the curves present a mix of type I and IV character, what indicates that in these structures along with a microporous structure there is, as it was envisaged, a mesoporous network. A simple analysis of the curves displayed in Fig 3 reveals that the extension of the mesoporosity development, revealed by the increase of the N_2 uptake at relative pressures near unity, is the main



textural modification promoted by the alkaline treatments. In the low relative pressures region the curves are very close, showing a sharp knee demonstrating that upon the treatments microporous size distribution of the samples seems not to be very different from that of the starting material.

Fig. 3

To have a quantitative assessment of the samples microporosity, the adsorption data were analysed using the α_S method taking as reference the isotherm determined on nonporous silica [29]. This method allowed to evaluate not only the microporous volume V_{micro} , but also distinguish the volume correspondent to wider micropores (supermicropores: width between 0.7 and 2.0 nm), V_{super} , and to narrower micropores (ultramicropores: width less than 0.7 nm), as well as estimate the external surface area, A_{ext} . Details of the analysis of the α_S -plots are given in ref. 17. The results obtained are reported in Table 1, along with the mesoporous volume, V_{meso} , obtained from the difference between V_{total} (volume of N_2 adsorbed at $p/p^0=0.95$) and V_{micro} .

Corroborating what it was concluded from the analysis of the isotherms configuration, the values of V_{micro} prove that the desilication treatments did not affect the global microporosity. In fact, the values of the treated samples are identical to that estimated for the parent HMOR. Nevertheless, the V_{super} and V_{ultra} values seem to point out some differences between the two types of heating. Samples treated by conventional heating present values of V_{ultra} and V_{super} close to those of HMOR, but in the case of microwave assisted treatments a more pronounced decrease of V_{ultra} is observed. Taking into account that the values of V_{ultra} represent the volume of the pores characteristics of the mordenite framework, these results seem to indicate that microwave irradiation leads to the conversion of a fraction of the micropores characteristics of the structure into larger micropores. This development of the larger microporosity does not seem to be affected by the duration of the microwave irradiation.

As it was foreseen, a considerably increase of the mesoporous volume was observed for almost all the samples. The exceptions are the solids submitted to microwave radiation in open tubes. For these two samples the increase of the mesoporous volume is much less pronounced even than that observed for the materials also submitted to microwave heating but in closed tubes.



All the characterization results discussed so far indicate that microwave irradiation accelerates the desilication process of mordenite but the characteristics features of this type of heating led to samples that are texturally somewhat different, resulting in a broadening of the micropore size distribution along with a lesser development of mesoporosity.

It is consensual that in the majority of cases, the reason for the observed rate enhancement due to microwave irradiation is a purely thermal/kinetic effect, that is, a consequence of the high reaction temperatures that can rapidly be obtained. Nevertheless, the effects that are caused by the uniqueness of the microwave dielectric heating mechanism (“specific microwave effects”) must also be considered [30]. In fact, microwave radiation induces charge particles to migrate or rotate, which results in polarization of polar particles, and the delay between this polarization and rapid reversals of the microwave field creates friction among molecules to generate heat [31]. So, conversely to what occurs in the conventional heating, where the temperature of the reaction mixture is not uniform due to the convection currents formed during the heat transfer from the recipient walls to the solution, in the case of microwave heating the temperature of the mixture is much more uniform and, above all, the zeolite framework absorbs the radiation directly leading to a more quick and efficient heating up.

Having in mind the characteristics features of the two modes of sample heating, the textural results seem to point out that by conventional heating the desilication is mainly a corrosion of the outer crystal surface towards the interior, which is in accordance with the higher A_{ext} values (Table 2), and as it is reported in literature [15-17]. On the other hand, when microwave radiation is use, along with this process an intracrystalline transformation also occurs, leading to the conversion of a fraction of the micropores characteristics of the mordenite framework into larger micropores.

Confronting the results of the two series of samples prepared using microwave radiation, it can be concluded that the use of open tubes, although leading to higher C_{XRD} values, is a less efficient methodology in what concerns the textural modification.

On the other hand, the comparison of V_{meso} evolution with the time of treatment for the series of conventional heating and microwave treated in closed tubes we observe that for traditionally heated series a maximum mesoporous volume is reach for M/120 sample. The positive effect of the time is also observed in the microwave irradiated



samples, especially in the case of M/30°C. The maximum mesoporous volume was not attained in this series since, if the purpose of microwave assisted process is to decrease the energy consumption, and especially the duration, it seemed not to be reasonable to carry on longer times than those used. Further, the V_{meso} of sample M/5°C is slightly above that of M/30, so a considerably reduction of time is attained.

The results of the literature [27] for ZSM-5 zeolite also show the benefit effect of microwave radiation to reduce the time of desilication treatment. Nevertheless the results obtained in our study are not totally in line with those reported by these authors, since besides the differences in the zeolite structures, the experimental conditions are not the same.

The mesopore size distribution was made according to the Broekhoff-de Boer method, in a version simplified with the Frenkel-Halsey-Hill equation (BdB-FHH) [32]. The plots displayed in Fig.3 illustrate the results obtained, showing that the treated samples have broad mesopores size distribution with a maximum at around 5.4 nm, corresponding to a small fraction of pores. The other maximum, related with the larger fraction of pores, denotes the influence of the time of the treatment by conventional heating. In fact for sample M/30 the curve is centered at 10 nm and with the increase of the time of treatment it progressively shifts to higher values, being centered at 12.5 nm in the case of the sample M/600.

The TEM micrographs are displayed in Fig. 4. The images show that the solid dense crystals of the parent HMOR zeolite (Fig. 4-a) became partially corroded upon the alkaline treatments. On the other hand, from the images of the desilicated samples (Fig. 4-b and c) it is evident the presence of more extensive corrosion areas in the case of traditionally heated samples, which is in line with the discussion of the textural characterization.

Fig. 4

3.2. Catalytic tests

Xylene isomerization is a well known reaction of acid catalysis that is currently used as a model reaction for characterizing the acidity and the porosity of acid catalysts. Along with the isomerization reaction transalkylation reactions also take place, giving



toluene and trimethylbenzenes and even benzene, tetramethylbenzenes, etc, at high conversion [33].

Fig. 5 shows the evolution of m-xylene conversion as a function of time on stream (t.o.s.) for the parent and desilicated zeolites. All samples present high initial conversions, ranging from about 85 % (HMOR) to around 65% (M/30). During the first 5 min t.o.s. a pronounced deactivation is observed, followed by a smoother deactivation pattern until 60 min. In order to obtain an accurate value of the initial conversion a 12 position VALCO valve was used which allowed collecting samples of the reactant effluent with time steps of 0.5 min at the first instants of the reaction. Two distinct deactivation patterns can be observe in Fig. 5 (A and B): the samples treated by the conventional heating process along with the sample heated under microwave radiation for 30 min present lower conversions values with t.o.s. when compared with the parent HMOR zeolite. On the other hand, the samples dessilicated in the microwave reactor, M/5*C and M/15*C, show conversion values very close to the parent zeolite for all 60 min t.o.s., especially the sample treated for 5 min.

Fig.5

The distinct behaviour presented by the samples indicates that that heating procedure influences the catalytic properties of the materials. In this sense, the samples treated under microwave radiation seem to preserve their catalytic properties closer to the untreated zeolite, because of the shorter duration of the treatments which prevents the loss of active sites. Nevertheless, when the duration of the treatment is longer, like M/30*C sample, the conversions become lower, following the same behaviour as the samples heated traditionally, which indicates the loss of some active sites of the zeolite framework as a consequence of the desilication treatments.

In our previous study, regarding the optimisation of desilication conditions of MOR zeolite heated traditionally, n-heptane cracking was used as a model reaction to characterize acidity along with pyridine adsorption followed by IR essays [15]. The results of the study revealed no significant modifications in active sites density or strength. Nevertheless it has to be considered that n-heptane cracking is a very demanding model reaction, where only strong acid sites are involved. In this sense, the model reaction of m-xylene transformation allows to detect more subtle alterations on



the catalytically active acid sites, since the reaction pathway involve the participation of weak to medium strength active sites.

Table 2 presents the selectivities (mol %) to the main reaction products at similar conversion (around 62%, with the exception of M/5°C and M/15°C, for which values were taken around 68%). For all samples the main reaction products are the isomers orto and para-xylene (O, P) that result from the isomerisation reaction, toluene (T) and trimethylbenzenes isomers (TMB) which are reaction products of disproportionation reaction between two m-xylene molecules and tetramethylbenzenes (TTMB) that result from a second disoprtnation reaction between m-xylene and TMB isomers.

Table 2

From the analysis of Table 2 is notorious that the main reaction product for all samples is toluene. Regarding HMOR sample the high selectivity in toluene can be easily explained by the occurrence of two consecutive disoprtnation reactions giving TMBs and TTMBs isomers with the formation of one T molecule in each reaction, which is likely to occur in large pore zeolites, such as MOR at high conversion. Nevertheless the same explanation cannot be applied to the desilicated samples, especially to the ones heated traditionally, where a significant increase of T is detected along with a reduction of TMBs and TTMBs. Additionally, on these samples, significant amounts of benzene (B) and light products (G), are detected. A possible explanation for this particular product distribution is the secondary transformation of TMBs and TTMBs through the occurrence of the so called paring reaction. According to Sullivan et al., who first proposed this reaction in 1961 [34], the reaction peels or pares methyl groups from aromatic and naphtenic rings and eliminates them as light paraffins in such a way as to conserve rings. In that sense, the authors called it *paring reaction*. Later, Tsai et al. [35] classified this reaction as making part of the transalkylation process. The occurrence of the paring reaction during m-xylene transformation was already discussed by Al-Khattaf et al. [36]. According to these authors the occurrence of secondary reactions involving TMBs and TTMBs isomers giving as reaction products benzene, light products and toluene, can explain the surplus of this latter product. As the mechanism proposed for the paring reaction indicates that it is most favored in the presence of aromatics containing at least 10 carbon atoms [34] it can justify the occurrence of this reaction with more expression in traditionally heated



samples, since it is most likely the formation of TTMBs or even bulkier molecules inside the mesopores. In fact, we can not disregard the formation of heavier compounds that are not detected in CG analysis. In microwave heated samples the presence of supermicropores along with a less developed mesoporous structure, than it is observed for conventionally heated samples, is probably not so favorable to the formation and subsequent transformation of such bulkier molecules.

Concerning the products of the isomerization reaction, *ortho* and *para*-xylene the ratio between the two isomers is very close to the thermodynamic predicted value of 1.09 [37]. However for the samples M/30, 60 and 120 higher amounts of *para*-xylene are obtained, that can indicate some shape selective effects due to the presence of bulky coke molecules.

Fig. 6 presents the T/I, that is, the ratio between the sum of reaction products that resulted from transalkylation process (T), comprising both the disproportionation and pairing reaction, and the sum of reaction products that come from isomerisation reaction (I), at similar conversion. We took the option to sum the products of disproportionation and pairing reaction since the later reaction is a secondary transformation of the products formed during disproportionation.

Fig.6

As expected, the desilicated samples present a higher selectivity into products obtained from transalkylation reactions, since in these samples, the stereochemical constraints due to the formation of bulky intermediates are less significant, when compared to the parent zeolite. This effect is more notorious from M/30 to M/60, as the V_{meso} increases. Interestingly, the sample M/120, with higher V_{meso} , presents a lower T/I ratio when compared to the other two samples. This behavior can indicate a more pronounced decrease in acid sites density since disproportionation reaction, as a bimolecular reaction implies a high density of acid sites. Regarding the samples irradiated by microwave the samples M/5°C and M/15°C show a close value T/I which can be explained by the fact that both samples present identical textural properties. Sample M/30°C shows a significantly lower T/I ratio that can be related to a decrease in acid sites density, which is even more pronounced than the same trend observed for M/120 catalyst.



3.3. Coke analysis

During m-xylene transformation coke deposition takes place. The coke contents on HMOR and two selected desilicated samples, representative of distinct catalytic behaviors, M/30 and M/5°C, were analyzed by TG after 60 min time on stream. For the parent sample HMOR the coke content was estimated as 4.6 (wt.%). The desilicated samples M/30 and M/5°C present coke amounts, respectively, 6.4 and 4.6 %, which is in accordance to formation of bulkier compounds (and subsequent transformations) that is easier in traditionally heated samples like M/30. The DSC profiles obtained by burning the coke deposited during m-xylene transformation on samples HMOR, M/30 and M/5°C are displayed in Fig. 7. There are three distinct zones common to all samples, although their intensities differ: a first one centered around 300 °C, a second one about 400 °C and a third one, well defined for a all samples, at 550 °C. These different zones of DSC profiles are related to different compositions of coke, which strongly depends on its locations [38]. The peaks at lower temperature are attributed to more reactive coke containing mainly naphthalene molecules. This type of coke forms rapidly and can evolve to high polyaromatic molecules if it becomes trapped inside the zeolite pores. On the other hand, the peak at higher temperature can be associated with the presence of highly dehydrogenated polyaromatic molecules. From the analysis of Fig. 7 it is clear that the parent zeolite HMOR and the desilicated sample M/5°C show some similarity in DSC profiles, which is in accordance with the catalytic behaviour presented by these two samples. However, some differences can be denoted. It is notorious that M/5°C shows a more intense and well defined peak at 300 °C and the band around 400 °C almost disappears. The presence of more reactive coke in the desilicated sample can be attributed to the coverage of the mesopore walls that are probably in contact with the external surface, thus no further transformations occur. Regarding the high temperature peak, when HMOR and M/5°C sample are compared the desilicated sample presents a small shift to high temperature which indicates the presence of bulkier molecules accommodated inside the larger micropores of the treated sample.

Fig.7

Regarding the M/30 sample a distinct behavior is observed when compared to the other two samples. At lower temperature an intense and well defined peak is observed.



In line to what was stated for M/5°C it can be deduced that the sample heated by the conventional method presents a higher amount of mesopores in contact with the external surface as a consequence of the desilication treatment. As previous mentioned, this phenomena was already described by several authors who claimed that the desilication treatments is indeed a corrosion process [15-17] and is in accordance with the textural characterization and TEM images.

Concerning the high temperature peak a more pronounced shift is now observed, when compared to the parent material, which denotes a transformation of coke molecules to bulkier polyaromatic compounds inside the mesopores that do not contact directly with the outer surface of the crystals.

4. Conclusions

In the present work the influence of the type of heating used in the desilication of mordenite properties was evaluated. Three series of samples were prepared submitting the structure to progressively increase longer treatments under conventional and microwave heating. In the case of this last two experimental approaches were essayed (irradiation of the structure in open and closed vessels).

With the exception of the samples irradiated in closed vessels, that proved not to be an efficient to carry out desilication treatments, all the other treatments promoted the Si extraction from the zeolite framework, as it was confirmed by shift of the asymmetric stretching wavenumber, ν_1 , towards small values upon the treatments. No important loss of crystallinity was detected. The results of X-ray diffraction and infrared spectroscopy proved that microwave assisted treatment in closed tubes led to modified mordenite samples structurally identical to those prepared by conventional heating, in a much less time consuming process. Nevertheless, in what concerns the textural properties the type of heating used result in different changes since along with the mesoporosity development, observed in all the cases, upon microwave treatment of a fraction of the micropores characteristics of the structure framework are converted into larger micropores.

The characterization of the acidity along with the available space inside the zeolite porosity was made through the m-xylene isomerization model reaction. The results obtained proved that the samples treated under microwave radiation for short periods of



time (until 15 min.) preserve their catalytic properties closer to the parent sample, in what concerns to the strength and density of catalytic acid sites. When submitted to longer treatments both microwave and conventionally heated samples reveal some lost of catalytic active sites.

The analysis of coke decomposition profiles shows that the microwave treated sample has an energy profile similar to the parent zeolite, which is in accordance with the catalytic tests results. The presence of more reactive coke in traditionally heated sample indicates the presence of mesopores in contact with the outer surface, as a consequence of a corrosion process that is more likely to occur as a result of the heat transport from the source to the sample.

As a final remark it has to be emphasized that the desilication of zeolites under microwave radiation allows to modify the porosity in a faster and less energy consuming process. Further, this desilication mode truly enlarges the zeolite pores, through a transformation of ultramicropores into supermicropores, against the corrosion process that is verified with traditionally heated samples, which allows to preserve the catalytic properties inherent of zeolites. The promising results obtained in this study opens new perspective to the application of microwave assisted desilication treatments to other zeolite topology, especially in the ones where diffusion constraints are limiting steps in catalytic applications.

Acknowledgments

The authors thank Eng. Isabel Nogueira for the technical assistance on the SEM characterization. The authors wish also to thank Prof. José Prata, Eng. Alexandra Costa and Eng. Patrícia Barata for their support in microwave assisted experiments.



References

- [1] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les Zéolithes. Un Nanomonde au Service de la Catalyse*, EDP Sciences, Les Ullis, 2006.
- [2] M.M. Otten, M.J. Clayton, H.H. Lamb, *J. Catal.* 149 (1994) 211-222.
- [3] S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18464-18474.
- [4] A. Corma, M.J. Dias-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* 443 (2006) 842-845.
- [5] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 301-309.
- [6] V. Paixão, C. Santos, R. Nunes, J.M. Silva, J. Pires, A.P. Carvalho, A. Martins, *Catal. Lett.* 129 (2009) 331-335.
- [7] M. Boveri, C. Marqués-Álvarez, M. Angel Laborde, E. Sastre, *Catal. Today* 114 (2006) 217-225.
- [8] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.* 8 (2000) 882-883.
- [9] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2121-2131.
- [10] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *Colloid. Surface A: Physicochem. Eng. Aspect.* 241 (2004) 53-58.
- [11] J.C. Groen, R. Caicedo-Realpe, S. Abelló, J. Pérez-Ramirez, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1037-1040.
- [12] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *Adsorption* 12 (2006) 309-316.
- [13] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* 269 (2010) 219-228.
- [14] J. Pérez-Ramirez, S. Abelló, A. Bonilla, J. C. Groen, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 164-172.
- [15] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mat.* 69 (2004) 29-34.
- [16] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 251 (2007) 21-27.
- [17] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Micropor. Mesopor. Mater.* 131 (2010) 350-357.
- [18] B.L. Hayes, *Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, USA, 2002.
- [19] J. Jacob, L.H.L. Chia, F.Y.C. Boey, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 5321-5327.



- [20] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213-223.
- [21] S.-E. Park, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, D.S. Kim, S.H. Jung, J.S. Hwang, *Catal. Survey Asia* 8 (2004) 91-110.
- [22] P. Chu, F.G. Dwyer, J.C. Vartuli, US Patent 4778 666, 1988.
- [23] A. Arafat, J.C. Jansen, A.R. Ebaïd, H. van Bekkum, *Zeolites* 13 (1993) 162-165.
- [24] B.L. Newalker, S. Komarneni, H. Katsuki, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4573-4579.
- [25] J.M. Lopes, F.N. Serralha, C. Costa, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, *Catal. Lett.* 53 (1998) 103-106.
- [26] L. Seyfried, F. Garin, G. Maire, J.M. Thiébeaut, G. Roussy, *J. Catal.* 148 (1994) 281-287.
- [27] S. Abello, J. Pérez-Ramírez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2959-2963.
- [28] B. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [29] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, second ed., London, 1982.
- [30] C. Olive Kappe, D. Dallinger, S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments and Protocols*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [31] S.A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 26 (1997) 233-238.
- [32] W.W. Lukens, Jr., P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir* 15 (1999) 5403-5409.
- [33] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 47-59.
- [34] R.F. Sullivan, C.J. Egan, G.E. Langlois, R.P. Sieg, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1156-1160.
- [35] T. Tsai, S. Liu, I. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 355-398.
- [36] S. Al-Khattaf, A. Ilyas, A. Al-Amer, T. Inui, *J. Mol. Catal.* 225 (2005) 117-124.
- [37] R. Molina, A. Schutz, G. Poncelet, *J. Catal.* 145 (1994) 79 - 85.
- [38] M. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal.* 54(1989) 1 - 27.



Table 1. Degree of crystallinity, C_{XRD} , asymmetric stretching band wavenumber, ν_1 , and textural parameters - microporous (V_{micro}), ultra and supermicroporous (V_{ultra} and V_{super}), and mesoporous (V_{meso}) volumes and external area (A_{ext}) - of the samples.

Sample	C_{XRD} (%)	ν_1 (cm^{-1})	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{ultra} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{super} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
HMOR	100	1083.1	0.20	0.19	0.01	0.05	24
M/30	87	1082.8	0.19	0.17	0.02	0.11	92
M/60	86	1081.4	0.19	0.17	0.02	0.15	122
M/120	83	1076.3	0.21	0.19	0.02	0.19	133
M/240	76	1074.5	0.19	0.17	0.02	0.17	115
M/600	74	1070.4	0.19	0.17	0.02	0.14	107
M/5*O	97	1083.0	0.20	0.16	0.04	0.07	69
M/15*O	92	1083.0	0.19	0.14	0.05	0.09	71
M/5*C	85	1082.8	0.19	0.15	0.04	0.12	99
M/15*C	84	1082.7	0.19	0.15	0.04	0.12	96
M/30*C	83	1076.9	0.19	0.15	0.04	0.15	90

Table 2 – Product selectivities (mol %) for the main reaction products of m-xylene transformation at similar conversion (62%, except M/5*C and M/15*C around 68%).

Sample	Conv.(mol %)	O	P	T	TMBs	TTMBs	B	G
HMOR	62.9	19.5	22.5	29.4	22.7	2.8	1.5	1.6
M/30	62.3	15.2	21.0	50.9	6.6	0.6	3.7	2.0
M/60	63.0	13.3	18.3	51.8	6.4	0.2	6.6	3.4
M/120	61.6	14.2	19.3	50.0	6.9	0.3	6.4	3.6
M/5*C	67.8	15.2	17.6	39.1	20.9	2.6	3.4	1.2
M/15*C	68.8	14.7	15.6	39.7	21.5	2.2	3.1	2.1
M/30*C	63.9	17.9	21.7	40.0	15.2	0.5	3.6	1.0

O – orto-xylene; P – para-xylene; T – toluene; TMBs – trimethylbenzenes; TTMBs – tetramethylbenzenes; B – benzene; G – light products



Figure captions

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of HMOR and samples under microwave radiation using closed tubes.

Fig. 2. Degree of crystallinity, C_{XRD} , as a function of the treatment time for samples prepared by conventional heating (■) microwave irradiated in closed tubes (▲).

Fig.3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C on HMOR and treated samples (closed symbols are desorption points) and respective mesoporous size distribution. ○-HMOR; △-M/30; □-M/60; ◇-M/5°C

Fig. 4. TEM micrographs of (a) HMOR, (b) M/120 and (c) M/15°C.

Fig. 5. Evolution of m-xylene conversion as a function of time on stream for (A) samples heated by the conventional method and (B) irradiated by microwave.

Fig.6 Ratio between the sum of disproportionation (D) and isomerisation (I) products at similar conversion (62%, except M/5°C and M/15°C around 68%).

Fig.7 Heat flow profiles obtained during coke burning for HMOR, M/30 and M/5°C samples after m-xylene transformation.



Fig. 1

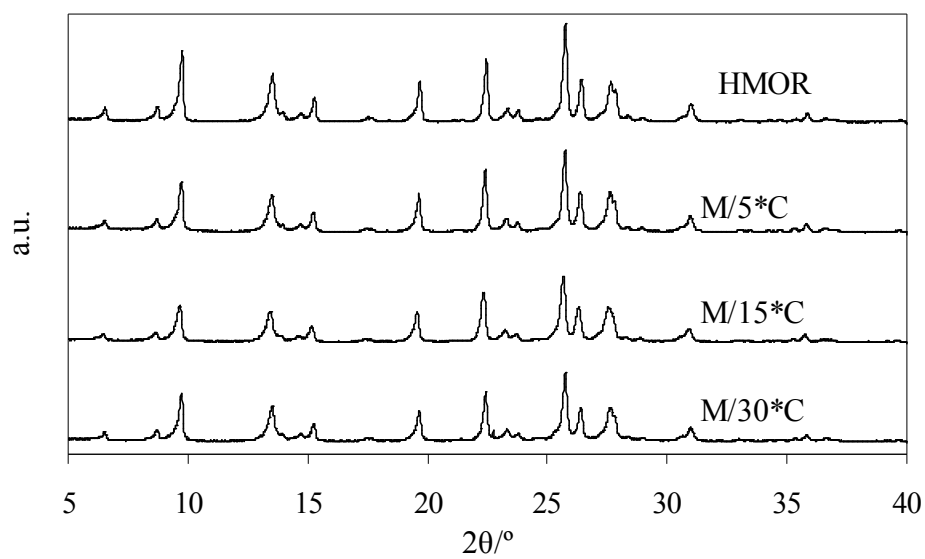


Fig. 2

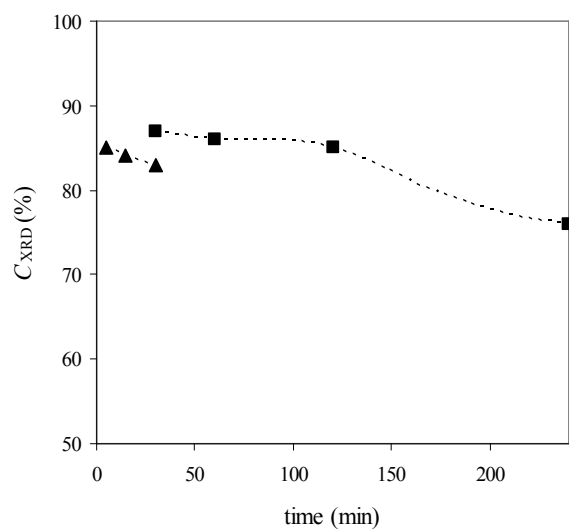




Fig.3.

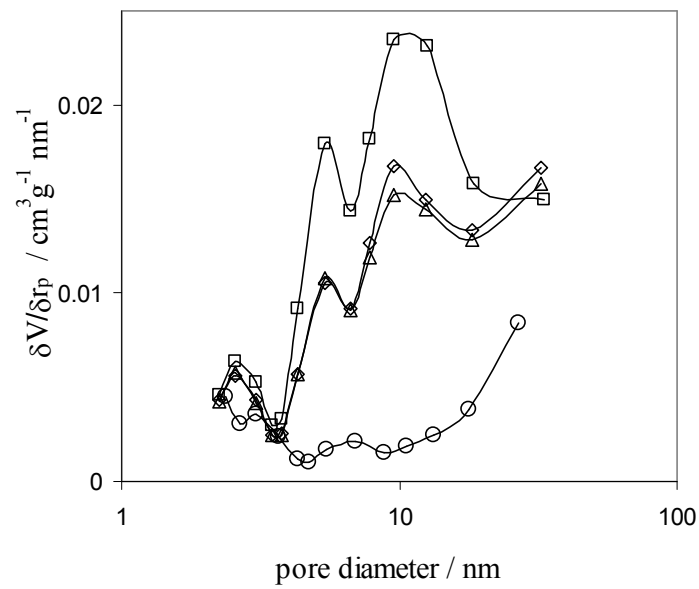
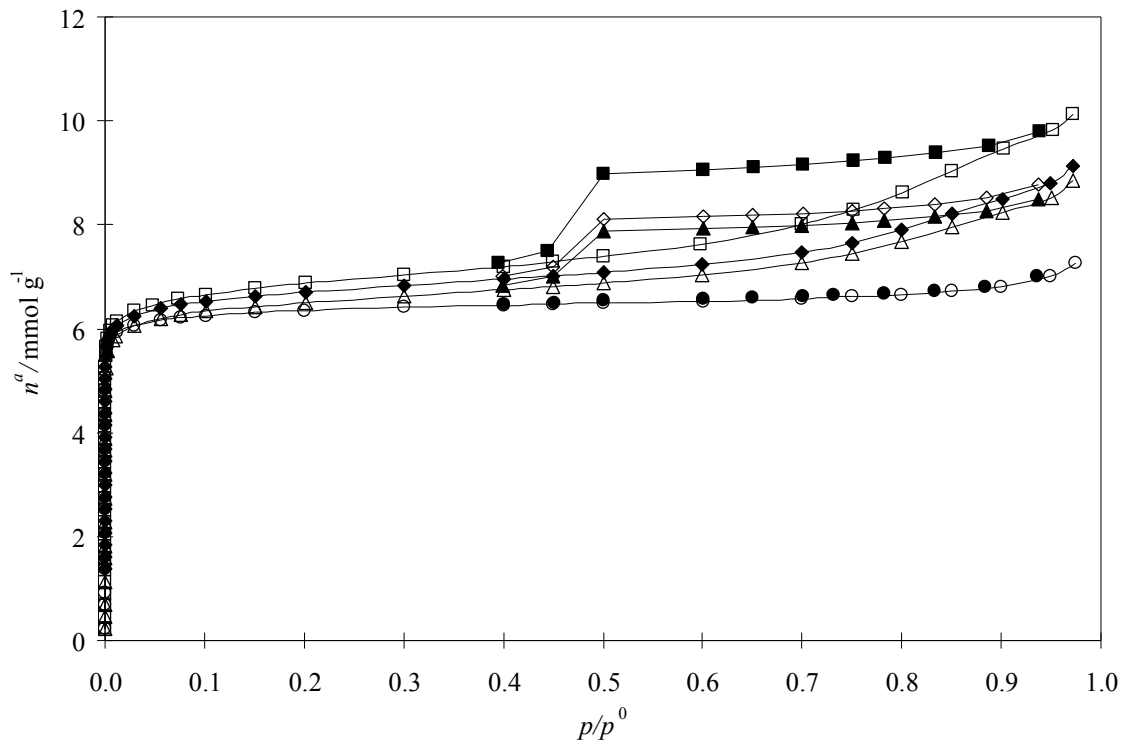




Fig. 4

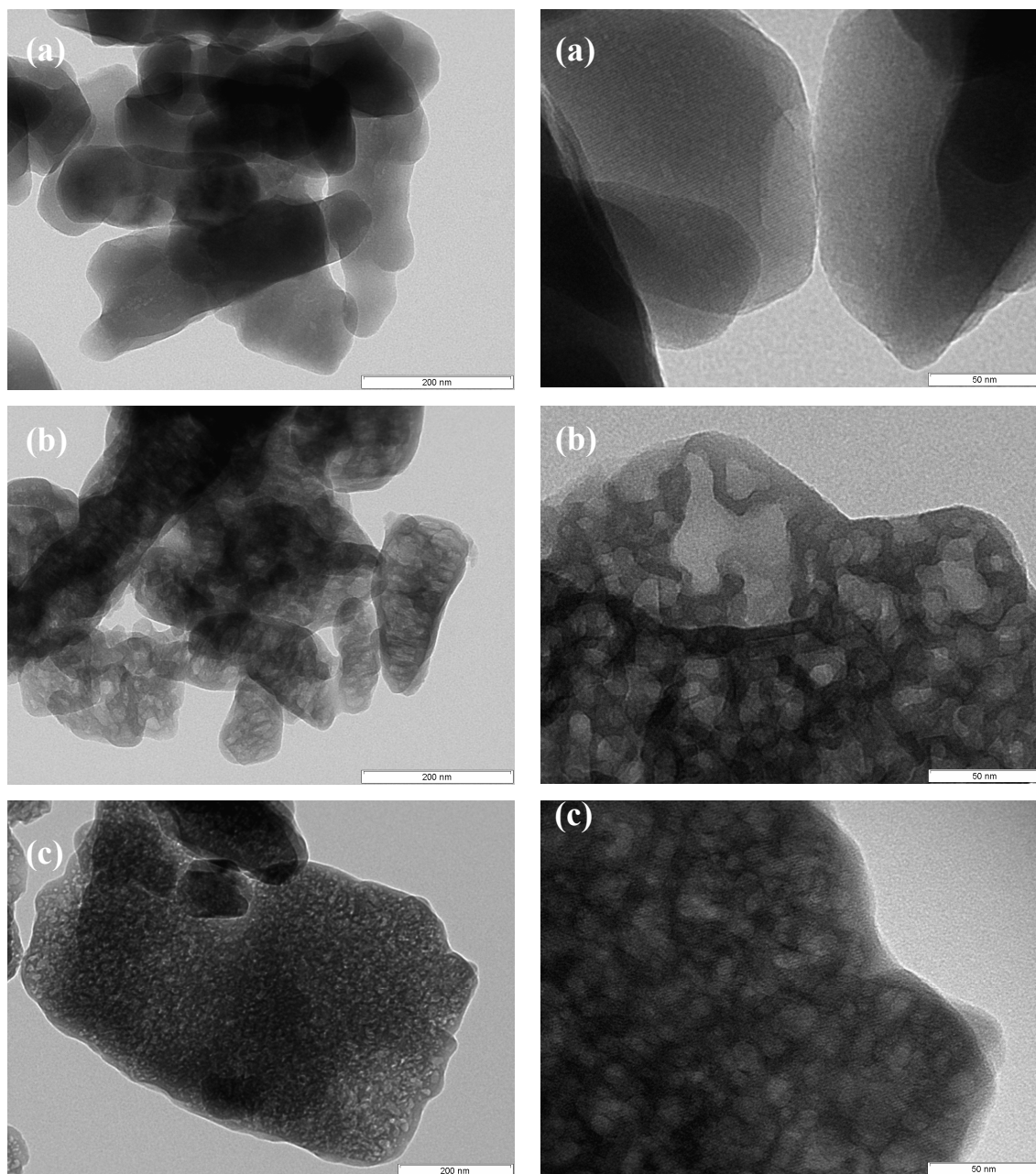




Fig. 5

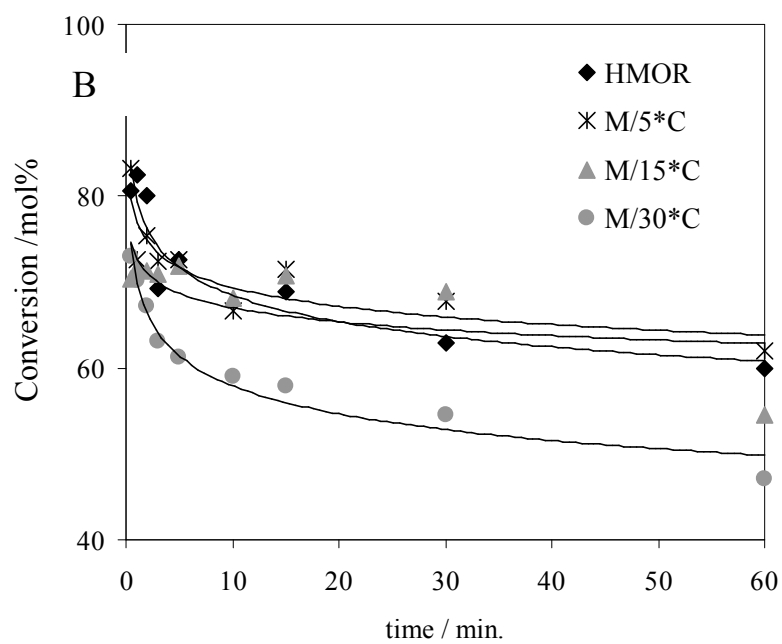
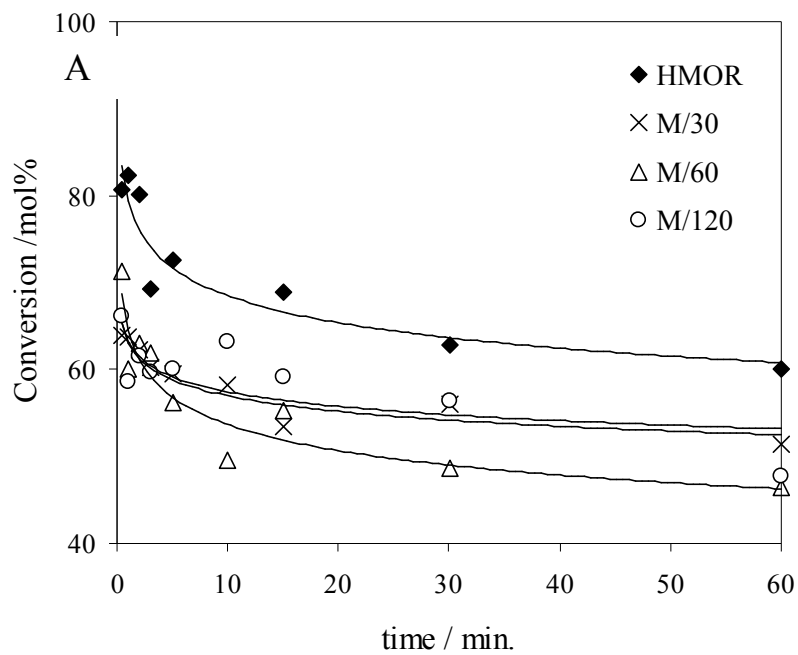




Fig. 6

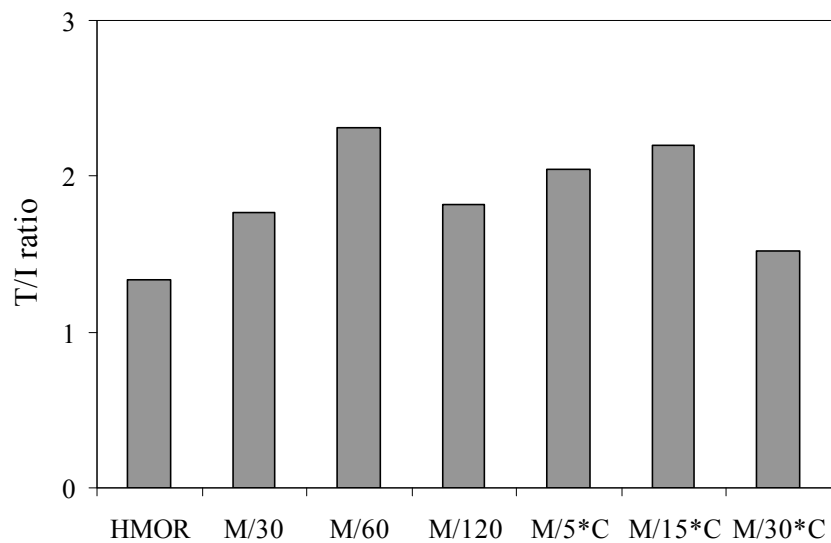
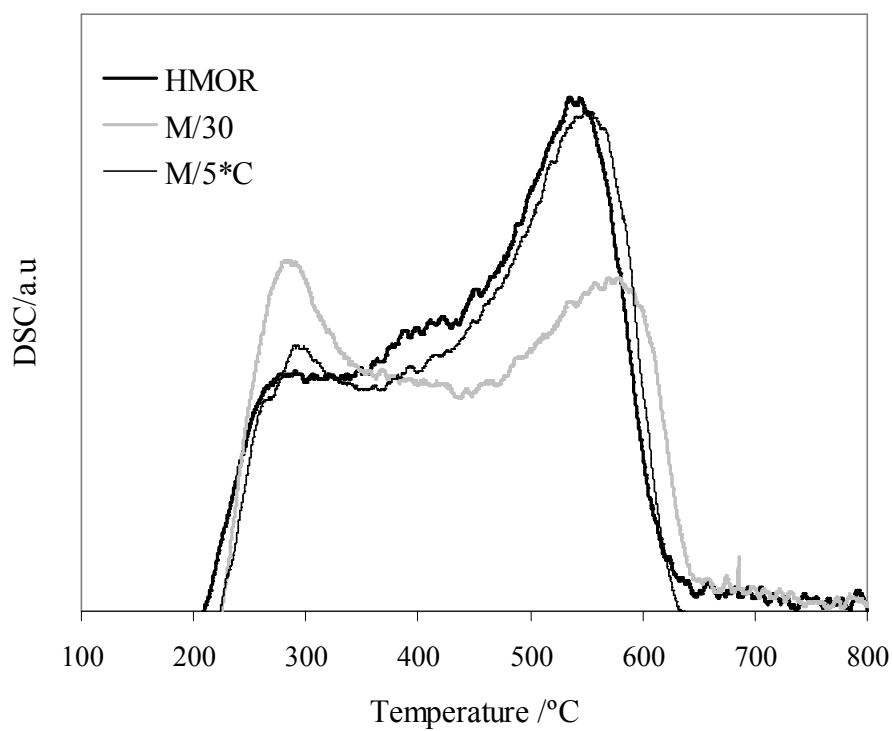


Fig. 7





Anexo VII- Poster para a comunicação em painel na XXXV Reunião Ibérica de Adsorção

Dessilicação do zeólito mordenite por tratamentos convencionais e usando radiação microondas



Rita Monteiro³, Marta Andrade³, Viviana Paixão³, Ana P. Carvalho³, Ângela Martins^{3*}

³Departamento de Engenharia Química e CIEQB, ISEL, R. Coos. Emídio Navarro 1959-007, Lisboa, Portugal

⁴Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Campo Grande CB, 1749-016, Lisboa, Portugal



*amartins@deq.isel.pt



A natureza microporosa das estruturas zeolíticas é uma das propriedades que confere a estes materiais características adequadas à sua aplicação em numerosos processos de adsorção, separação e catálise heterogénea.

No entanto quando os processos envolvem espécies muito volumosas é exactamente o carácter microporoso dos zeólitos que pode pôr obstáculos ao seu uso pois o acesso das espécies reacionais aos centros activos no interior do sistema poroso pode ser totalmente impedido ou dificultado por limitações difusionais.

INTRODUÇÃO

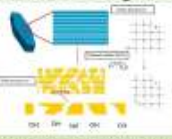
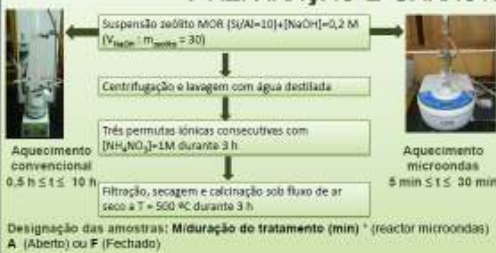


Figura 1 - Tratamento clássico de desilicação

O tratamento de dessilicação com soluções alcalinas, originalmente proposto por Ogura et al em 2000 [1], permite uma remoção controlada dos sílios estruturais. Este processo permite o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa não provocando grandes alterações nas propriedades ácidas das amostras.

Na sequência do trabalho que tem vindo a ser desenvolvido sobre dessilicação do zeólito mordenite (MOR) [2,3] confrontam-se os resultados de amostras dessilicadas por tratamento com NaOH sendo o aquecimento da mistura reacional feito tanto de forma convencional como por acção de radiação microondas.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS



TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

- Difrração de raios-X: Philips PX-1730, método dos póis
- Espectroscopia de infravermelho: Nicolet 6700 FTIR, 60 scans e resolução de 4 cm⁻¹; pastilhas suportadas em KBr.
- Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM): Hitachi H-8100.
- Adsorção de N₂ a -196 °C: Micromeritics ASAP 2010, m_{amostra} = 50 mg; desgasificação a 300 °C durante 2 h sob vácuo melhor que 10⁻³ Pa.
- Reacção catalítica modelo de isomerização de m-xileno:
 - **Pré-tratamento** - T=500 °C, t=10 h sob fluxo de N₂ (36 L h⁻¹ g⁻¹).
 - **Reacção** - T=350 °C, P=1 atm, t=60 min, débito de m-xileno=3 mL h⁻¹ diluído em N₂ numa razão molar N₂/m-xileno=12.
 - **Análise** - GC Perkin Elmer auto-system, equipado com válvula 12 posições de recolha, detector FID e coluna DB-1 com 50 m.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabla 1 - Grau de cristalinidade, C_{org} e de onda relativa à banda de estiramento assimétrico, v₁, e parâmetros texturais: volume microporoso (V_{mic}), área e supermicroporoso (V_{sm} e V_{sm}) e mesoporoso (V_{me}) e área externa (A_{ext})

Amostra	C _{org} (%)	v ₁ (cm ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	V _{sm} (cm ³ g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	A _{ext} (m ² g ⁻¹)
MORC	100	1033.7	0.26	0.18	0.01	0.25
M30	95	1022.3	0.18	0.02	0.11	0.22
M40	88	1016.4	0.18	0.17	0.02	0.19
M120	65	1018.3	0.21	0.18	0.02	0.19
M240	70	1024.5	0.18	0.17	0.02	0.17
M30F	74	1028.4	0.19	0.17	0.02	0.14
M30F	97	1033.3	0.20	0.16	0.04	0.27
M120F	92	1030.0	0.18	0.14	0.06	0.20
M40F	76	1022.8	0.18	0.15	0.04	0.12
M120F	24	1022.7	0.18	0.04	0.02	0.12
M30F	22	1028.9	0.18	0.04	0.02	0.12

Os tratamentos de dessilicação levaram a uma perda progressiva da cristalinidade (C_{org}), que no caso mais destrutivo corresponde a uma diminuição de 25% relativamente à amostra de partida.

A eficiência dos tratamentos na remoção da parte do Si estrutural é demonstrada pelo deslocamento da banda de estiramento assimétrico v₁ para menores n^o de onda [3].

Independentemente do método de aquecimento usado, os resultados de adsorção de N₂ (Fig. 2 e Tab. 1) revelam o desenvolvimento de mesoporosidade, destacando-se a amostra M120.

A microporosidade das amostras revela desenvolvimentos distintos: a microporosidade característica do zeólito mantém-se praticamente inalterada no caso do aquecimento convencional e é parcialmente transformada em microporos mais largos no caso do aquecimento por radiação microondas.

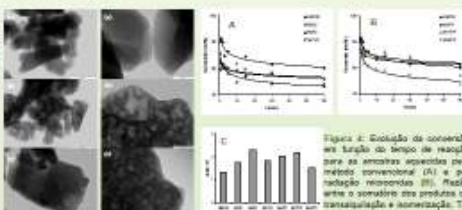


Figura 2 - Imagens de TEM das amostras: (a) MORC, (b) M120, (c) M120F.

As imagens de TEM demonstram que a corrosão provocada pelos tratamentos sob radiação microondas é mais selectiva e que está de acordo com a evolução dos parâmetros texturais.

Na reacção catalítica modelo de isomerização de m-xileno as amostras dessilicadas pelos dois métodos apresentam comportamentos distintos. As amostras tratadas sob radiação microondas apresentam conversões consideravelmente mais elevadas, com excepção da amostra M30F, o que demonstra a maior preservação da acidez intrínseca da estrutura.

O aumento da razão TI, resultante da ocorrência de reacções de transquilação (microcatalisadores aromáticos volumosos), está de acordo com a evolução textural das amostras.

Figura 2 - Isotermas de adsorção de N₂ a T=-196 °C sobre MORC e amostras dessilicadas: (A) técnicas convencionais e (B) por radiação microondas. (□) MORC; (○) M30; (△) M40; (◇) M120; (◇) M30F.

CONCLUSÕES

A realização de tratamentos de dessilicação sob radiação microondas permite reduzir substancialmente a duração do tratamento.

Relativamente à taxa de dessilicação e preservação da cristalinidade as amostras tratadas durante 5 min sob radiação microondas apresentam características idênticas às obtidas após 30 min sob aquecimento convencional.

Não que se refere às características texturais verifica-se que o desenvolvimento da mesoporosidade da amostra M30F situa-se entre os valores apresentados pelas amostras M30 e M40.

A evolução textural provocada pelos tratamentos sob radiação microondas corresponde não apenas ao desenvolvimento da mesoporosidade mas igualmente à transformação parcial de microporos característicos da estrutura em microporos mais largos.

A distinta evolução textural promovida pelos dois tipos de aquecimento é comprovada pelas imagens de TEM e pelos resultados da reacção catalítica modelo.

Os resultados catalíticos indicam uma melhor preservação dos centros ácidos cataliticamente activos no caso das amostras preparadas por aquecimento com radiação microondas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Ogura, S. Shimazawa, J. Tazaki, Y. Tazaki, Y. Nara, S. Kusuro, M. Mizutani. Formation of uniform mesopores in ZSM-4 zeolite through treatment in alkaline solution. Chemistry Letters 2000, 8, 982-983.
- [2] Paixão V, Teó Martins, ISEL, Lisboa, 2008.
- [3] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins. Modification of MOR by desilication treatment: structural, textural and acidic characterization. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 131, 353-361.



DESSILICAÇÃO DO ZEÓLITO MORDENITE POR TRATAMENTOS CONVENCIONAIS E USANDO RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Rita Monteiro^{a*}, Marta Andrade^b, Viviana Paixão^a, Ana P. Carvalho^b, Ângela Martins^a

^aInstituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química e CIEQB

^bUniversidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica e CQB.



Introdução

A natureza microporosa das estruturas zeolíticas é uma das propriedades que confere a estes materiais características adequadas à sua aplicação em numerosos processos de adsorção, separação e catálise heterogénea. No entanto quando os processos envolvem espécies muito volumosas é exactamente o carácter microporoso dos zeólitos que pode pôr obstáculos ao seu uso pois o acesso das espécies reaccionais aos centros activos no interior do sistema poroso pode ser totalmente impedido ou dificultado por limitações difusionais. Para ultrapassar esta dificuldade podem seguir-se diversas estratégias que se centram tanto no desenvolvimento de procedimentos de síntese de estruturas de poros largos como na realização de tratamentos pós-síntese.

Entre estes últimos salientam-se os tratamentos que permitem uma remoção controlada dos silícios estruturais, através do tratamento com soluções alcalinas, isto é, tratamentos de dessilicação, proposto originalmente por Ogura *et al.* em 2000 [1]. Este processo permite o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa não provocando grandes alterações nas propriedades ácidas das amostras, ao contrário do que acontece nos, largamente explorados, processos de desaluminação.

Na sequência do trabalho que tem vindo a ser desenvolvido sobre a dessilicação do zeólito mordenite [2,3], na presente comunicação confrontam-se os resultados de amostras dessilicadas por tratamento com NaOH sendo o aquecimento da mistura reaccional feito tanto de forma convencional como por acção de radiação micro-ondas.



Parte Experimental

Como material de base foi usada uma amostra de mordenite (NH_4MOR) comercializada pela Zeolyst (CBV21A; lote 2200-83), que apresenta uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$. Para obter a forma protónica (HMOR) a amostra foi calcinada em ar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h. Para realizar os tratamentos de dessilicação foi preparada uma suspensão de zeólito em NaOH (0,2 M), obedecendo à razão 330 mg/10 g de sólido, sendo a mistura mantida à temperatura de $85\text{ }^\circ\text{C}$. A duração dos tratamentos variou entre os 30 min. e as 10 h. Após os tratamentos a amostras foram abundantemente lavadas com água destilada até pH 7 e em seguida foram sujeitas a três permutas sucessivas com uma solução NH_4NO_3 (1 M), à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h usando a proporção: 50 cm^3/g de zeólito. Após lavagem do sólido até pH 7 este foi calcinado em ar durante 3 h a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Os tratamentos com radiação micro-ondas foram efectuados num reactor CEM Discover seguindo um procedimento idêntico ao anteriormente descrito. A temperatura da mistura reaccional foi mantida em $85\text{ }^\circ\text{C}$, através do controlo efectuado por um sensor de infravermelho que permitiu controlar a potência de aquecimento. Neste caso os tratamentos prolongaram-se entre 5 e 30 min.

As amostras serão designadas de acordo com a expressão: M/ duração do tratamento (min.), seguida, no caso das amostras obtidas usando radiação micro-ondas, de “*A” ou “*F”, consoante se trate de amostras irradiadas em tubos abertos ou fechados, respectivamente.

Os materiais foram caracterizados por difracção de raios X de pós (Philips PX-1730), espectroscopia de infravermelho (Nicolet 6700), microscopia electrónica de transmissão (Hitachi H-8100), adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Micromeritics ASAP 2010) e pela reacção catalítica modelo de isomerização de m-xileno a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica. Antes da reacção as amostras foram sujeitas a um pré-tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de N_2 ($36\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$) durante 10 h. Os ensaios foram efectuados durante 60 min, com um débito de m-xileno de $3\text{ cm}^3\text{ h}^{-1}$ (razão molar $\text{N}_2/\text{m-X} = 12$) e $\text{WHSV} = 26\text{ h}^{-1}$. Os produtos de reacção foram recolhidos numa válvula multiposição de 12 vias (Valco) e analisados por cromatografia gasosa (Perkin Elmer Auto-System), com uma coluna capilar DB-1 e um detector de ionização de chama.



Resultados e Discussão

Os resultados obtidos mostram que os tratamentos efectuados permitiram a remoção de parte do Si estrutural, traduzida pelo deslocamento da banda de estiramento assimétrico para menores números de onda. Esta alteração estrutural é acompanhada pela perda progressiva da cristalinidade, atingindo-se, no caso mais desfavorável uma perda de 25 % relativamente à amostra de partida. A conjugação dos resultados destas duas técnicas permite concluir que fazendo a irradiação de micro-ondas nas amostras em tubo fechado durante apenas 5 min. obtêm-se resultados idênticos aos da amostra aquecida de forma convencional durante 30 min..

As isotérmicas de adsorção de N_2 que se reproduzem na Fig. 1, são exemplificativas dos resultados obtidos e mostram que, tal como era esperado, os tratamentos promoveram, em qualquer caso, o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa. Os resultados obtidos mostram igualmente que o desenvolvimento da mesoporosidade observado na amostra M/5*F é praticamente idêntico ao da amostra M/5.

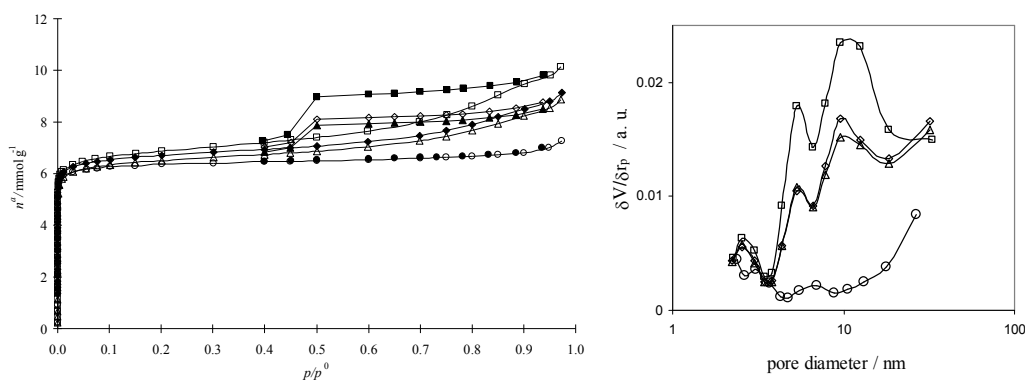


Figura 1. Isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e respectivas distribuições de tamanho de mesoporos das amostras: \circ -HMOR; \triangle -M/30; \square -M/60 e \diamond -M/5*F.

A análise dos dados de adsorção pelo método α_s , permitiu verificar que no que se refere à microporosidade, nota-se alguma diferença relativa à forma de aquecimento empregue. Nas amostras preparadas por aquecimento convencional observa-se apenas um ligeiro decréscimo do volume microporoso total, resultante da perda da microporosidade intrínseca da estrutura (ultramicroporos; $\phi < 0.7\text{ nm}$). Nos sólidos onde o aquecimento foi feito por radiação micro-ondas o volume microporoso total também



não sofre praticamente qualquer alteração, sendo no entanto mais acentuada a perda de microporosidade característica da estrutura é mais acentuada, indicando que neste caso parte dos microporos mais estreitos foi convertida em microporos largos (supermicroporos). Estas alterações distintas nas propriedades texturais vão também reflectir-se no comportamento catalítico, onde se observa que as amostras dessilicadas sob a acção de radiação micro-ondas apresentam conversões apreciavelmente mais elevadas na isomerização de m-xileno, quando comparadas com as amostras aquecidas de forma convencional, o que sugere que neste caso a acidez intrínseca da estrutura foi mais preservada que nas amostras obtidas por aquecimento convencional.

Referências

- [1] M. Ogura; S. Shinomiya; J. Taten; Y. Taten; Y. Nara; E. Kikuchi; M. Matsukata, Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. *Chemistry Letters* 2000, 8, 882-883.
- [2] Paixão V., Tese Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008.
- [3] V. Paixão; A.P. Carvalho; J. Rocha; A. Fernandes; A. Martins, Modification of MOR by desilication treatments: structural, textural and acidic characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131, 350-357.

