



Instituto Politécnico de Lisboa
Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Departamento de Engenharia Química

Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação

**Caracterização da porosidade e da acidez por técnicas
de adsorção e catálise**

Viviana dos Santos Paixão Carvalho

Trabalho final de Mestrado para obtenção do grau de mestre em
Engenharia Química

Júri: Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho
Doutor João Miguel Alves da Silva
Doutor João Fernando Pereira Gomes

Novembro de 2008

Este trabalho foi realizado no âmbito de uma tese de mestrado, realizado no Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e no Laboratório de Química-Física no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e deu origem a uma comunicação em painel e a um *proceeding* num congresso Internacional (CHEMPOR 2008).

Agradecimentos

A tarefa de trabalhar com entusiasmo, na companhia de pessoas agradáveis, e acima de tudo competentes, possibilitou a concretização da tese de mestrado. Essa, portanto, reflecte o companheirismo e a amizade estabelecida por todos que foram envolvidos directa ou indirectamente neste trabalho e que, além disso, foram de extrema importância na minha formação científica.

Antes de mais, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos às duas instituições onde realizei o meu trabalho final, ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

O meu grande reconhecimento por aqueles que me deram oportunidade de chegar até aqui, aos meus orientadores Doutora Ângela Martins e Doutora Ana Paula Carvalho. Pelos estímulos constantes, competência, inteligência, profissionalismo e carácter fizeram-me acreditar que era possível seguir em frente.

Agradeço à minha mãe Margarete, pela pessoa que sou hoje, pois sei que sem o seu amor, a dedicação, o esforço e a confiança dela, não teria chegado aqui. Também sou grata a minha irmã Simone e a minha tia Jeanete, pelo seu carinho constante.

Finalmente, aos meus amigos pelo apoio incondicional e força que me deram ao longo de todo o meu percurso escolar e que tiveram sempre presente em todos os momentos.

Lisboa, Novembro de 2008

Viviana Carvalho

Resumo

Este trabalho experimental teve como objectivo a dessilicação dos zeólitos MOR, BEA, MFI e FER de acordo com condições experimentais descritas na literatura e ainda a optimização das condições de dessilicação para o zeólito MOR, onde se variaram os parâmetros: temperatura, tempo e concentração de solução de NaOH.

As amostras foram caracterizadas recorrendo a técnicas de caracterização estrutural, morfológica, textural e de acidez, nomeadamente difracção de raios X, microscopia electrónica de varrimento, adsorção de azoto a baixa temperatura, espectroscopia de infravermelho, “cracking” do n-heptano e adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho.

Nas estruturas dessilicadas, de acordo com a literatura registaram-se diferenças relativamente aos resultados publicados, o que pode dever-se às diferentes características dos materiais estudados, nomeadamente a razão Si/Al e o tamanho dos cristais. Verificou-se assim que o desenvolvimento de mesoporosidade é fortemente influenciado pelas propriedades dos materiais de partida.

No estudo de optimização das condições de dessilicação para a estrutura MOR, verificou-se que a amostra que conduziu a melhores resultados de propriedades texturais, estruturais, morfológicas e de acidez foi a amostra sujeita a tratamento alcalino com uma solução de NaOH com uma concentração de 0,2 M, à temperatura de 85 °C durante 2 horas. O tratamento alcalino resultou no desenvolvimento de mesoporosidade, evidenciado pelo aumento de número de moles adsorvidas a pressões relativas elevadas e também devido à presença de uma forma de histerese do tipo H4.

A extracção de sílicio da rede do zeólito através do tratamento alcalino foi alcançado. Este facto pode ser comprovado através da análise dos espectros de infravermelho, concretamente através da análise da região correspondente às bandas estruturais, verificando-se um desvio de banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações T-O-T, sensivelmente a 1090 cm^{-1} , para valores menores.

Por fim, procedeu-se à realização do tratamento alcalino com recurso à radiação microondas, tendo-se obtido resultados idênticos aos de algumas amostras cuja dessilicação foi realizada convencionalmente, mas num tempo de tratamento inferior.

Abstract

The aim of this work was the extraction of Si from the framework of zeolites MOR, BEA, MFI and FER by a process named desilication. This was carried out following the experimental conditions described in the literature and, in a second stage, performing the optimization of desilication conditions for MOR zeolite, changing temperature, time and concentration of NaOH solution.

The samples were characterized by several techniques of structural, morphological, textural and acidity characterization, namely X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, infrared spectroscopy, model reaction of n-heptane *cracking* and pyridine adsorption followed by infrared spectroscopy.

In desilicated structures according to the literature, differences were observed when compared to published results, which may be due to the different characteristics of the materials studied, in particular the Si/Al ratio and crystals size. It was found that the development of mesoporosity is strongly influenced by the properties of the parent materials.

In the optimization of the desilication conditions for MOR samples, we found that the sample that led to better results regarding textural, structural and morphological properties and also acidity was that subjected to treatment with an alkaline solution of NaOH with a concentration of 0,2 M, at a temperature of 85 °C for 2 hours. The alkaline treatment resulted in the development of mesoporosity, evidenced by the increase of the nitrogen uptake at high relative pressures and the presence of a more or less pronounced H4 type hysteresis loop.

The extraction of silicon framework of zeolite through the alkaline treatment was reached. This can be demonstrated through the analysis of the infrared spectra of the structural region in which there is a deviation from the band corresponding to asymmetric stretch T-O-T, centered at 1090 cm⁻¹, for lower values.

Finally, a preliminary study was performed, using microwave radiation for the alkaline treatment, which led to identical results as obtained for some samples desilicated by the conventional method, but in a short treatment time.

Título

Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação

Title

Modification of zeolitic structures by desilication

Palavras Chave

Zeólitos, Tratamento alcalino, Dessilicação, Mesoporosidade, Acidez

KeyWords

Zeolites, Alkaline Treatment, Desilication, Mesoporosity, Acidity

ÍNDICE



Introdução.....	1
Capítulo I - Estudo Bibliográfico.....	5
I.1. Generalidades.....	7
I.2. Estruturas Zeolíticas.....	9
I.2.1. Zeólito Mordenite (MOR).....	9
I.2.2. Zeólito Beta (BEA).....	10
I.2.3. Zeólito ZSM-5 (MFI).....	11
I.2.4. Zeólito Ferrierite (FER).....	12
I.3. Modificação da porosidade das estruturas zeolíticas por tratamento alcalino-Dessilicação.....	13
I.4. Caracterização.....	23
I.4.1. Caracterização estrutural.....	24
I.4.2. Caracterização textural.....	25
I.4.2.1. Isotérmicas de adsorção.....	25
I.4.2.2. Distribuição de tamanho de poros.....	30
I.4.3. Caracterização morfológica.....	31
I.4.4. Caracterização da acidez.....	31
I.4.4.1. Formação dos centros de Brönsted e de Lewis.....	32
I.4.4.2. Métodos de determinação da acidez.....	34
i. Reacções – modelo.....	35
ii. Espectroscopia de infravermelho.....	38
iii. Adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelho.....	40
Capítulo II – Preparação das amostras.....	45
II.1 Preparação das amostras.....	47
II.2. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura.....	51
II.2.1. Difraccção de raios X.....	51
II.2.2. Microscopia electrónica de varrimento	55
II.3. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR.....	57
II.3.1. Difraccção de raios X.....	57
II.3.2. Microscopia electrónica de varrimento.....	60
II.4. Dessilicação através de radiação microondas.....	62
II.4.1. Difraccção de raios X.....	62
Capítulo III – Caracterização textural.....	65
III.1. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura.....	67
III.1.1. Isotérmicas de adsorção	67

III.1.2. Distribuição de tamanho de mesoporos.....	71
III.2. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR.....	73
III.2.1. Isotérmicas de adsorção.....	73
III.2.2 Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s	79
III.2.3 Distribuição de tamanho de mesoporos.....	85
III.3 Dessilicação através de radiação microondas.....	87
III.3.1 Isotérmicas de adsorção.....	87
III.3.2 Distribuição de tamanho de mesoporos.....	89
Capítulo IV – Caracterização da acidez.....	91
IV.1. “Cracking” do n-heptano.....	93
IV.2. Adsorção da piridina seguida de espectroscopia de infravermelho.....	93
IV.3. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura.....	94
IV.3.1. “Cracking” de n-heptano.....	94
IV.4. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR.....	102
IV.4.1. “Cracking” n-heptano.....	102
IV.5. Espectroscopia de infravermelho.....	108
IV.5.1 Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura.....	108
IV.5.2. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR.....	113
IV.5.3. Dessilicação através da radiação microondas.....	117
IV.6. Adsorção da piridina seguida de espectroscopia de infravermelho.....	118
IV.6.1. Estimativa da densidade dos centros ácidos.....	122
Capítulo V – Conclusões.....	125
Bibliografia.....	131
Anexos.....	141
Anexo I – Preparação das amostras.....	143
I.1 Reagentes utilizados.....	143
I.2 Reactor de microondas.....	143
I.3. Perfil térmico de calcinação.....	144
Anexo II – Técnicas de caracterização estrutural e morfológica.....	145
II.1 Difraccção de raios X.....	145
II.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	145
Anexo III - Caracterização textural.....	146
III.1 Instalação volumétrica automática de adsorção de azoto.....	146
Anexo IV – Caracterização da acidez.....	147
IV.1 Instalação de testes catalíticos para a realização da reacção do “cracking” do n-heptano.....	147
IV.2 Cromatograma tipo.....	150
IV.3 Tratamento matemático.....	151

IV.4 Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IV).....	153
IV.5 Instalação para adsorção da piridina.....	154
IV.6 Resultados obtidos no IV.....	156

Índice de figuras

Figura 1 – Estrutura do zeólito MOR.....	9
Figura 2 – Estrutura do zeólito BEA.....	11
Figura 3 – Estrutura do zeólito MFI.....	12
Figura 4 – Estrutura do zeólito FER.....	13
Figura 5 – Vários processos de modificação dos zeólitos.....	14
Figura 6 – Evolução da mesoporosidade através de vários tratamentos.....	20
Figura 7 – Esquema representativo da influência da razão Si/Al na dessilicação.....	22
Figura 8 – Difractograma típico de uma amostra zeolítica.....	25
Figura 9 – Tipos de isotérmicas.....	27
Figura 10 – Tipos característicos de representações t ou α_s	30
Figura 11 – Formação dos centros de Brönsted.....	33
Figura 12 – Formação dos centros de Lewis.....	33
Figura 13 – Exemplo de um espectro na região do infravermelho.....	39
Figura 14 – Interação dos centros de Brönsted e de Lewis com a piridina.....	42
Figura 15 – Difractogramas para as amostras do zeólito BEA.....	51
Figura 16 – Difractogramas para as amostras do zeólito MFI.....	52
Figura 17 – Difractogramas para as amostras do zeólito FER.....	52
Figura 18 – Difractogramas para as amostras do zeólito MOR.....	53
Figura 19 – Imagens SEM para os zeólitos mãe e dessilicados.....	55
Figura 20 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.....	57
Figura 21 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.....	58
Figura 22 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração.....	58
Figura 23 – Imagens SEM para o zeólito MOR e para as amostras sujeitas a tratamento severo.....	60
Figura 24 – Imagem de SEM do zeólito MFI dessilicado sob condições externas.....	61
Figura 25 – Difractogramas para amostras tratadas com radiação microondas.....	62
Figura 26 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para os zeólitos mãe (círculos) e para as amostras dessilicadas (triângulos). Os símbolos abertos e fechados representam pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente. No caso do zeólito BEA existe mais uma amostra (quadrados) que é a amostra dessilicada BEA02T65t30.....	67
Figura 27 – Distribuição de tamanho de mesoporos para os zeólitos mãe (círculos) e para as amostras dessilicadas (triângulos). No caso do zeólito BEA existe mais uma amostra (quadrados) que é a amostra dessilicada BEA02T65t30.....	71
Figura 28 - Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.....	73
Figura 29 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.....	74

Figura 30 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.	75
Figura 31 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.	76
Figura 32 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração da solução de hidróxido de sódio.	77
Figura 33 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração.	78
Figura 34 – Representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura de tratamento.	80
Figura 35 – Representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo de tratamento.	81
Figura 36 – Representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração de NaOH.	82
Figura 37 – Distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras onde se estudou a variação da temperatura, tempo e concentração de NaOH.	85
Figura 38 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da radiação microondas.	87
Figura 39 – Distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras onde se realizou a dessilicação através de microondas.	89
Figura 40 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito BEA.	96
Figura 41 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito MFI.	98
Figura 42 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito MOR.	99
Figura 43 – Formação de mesoporos no zeólito MOR, adaptado de [54].	100
Figura 44 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito FER.	100
Figura 45 – Conversão em função do tempo para a variação da temperatura.	102
Figura 46 - Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação da temperatura do tratamento.	104
Figura 47 – Conversão em função do tempo para a variação do tempo.	104
Figura 48 - Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação do tempo do tratamento.	106
Figura 49 – Conversão em função do tempo para a variação da concentração.	106
Figura 50 – Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação da concentração da solução de NaOH.	107
Figura 51 – Espectro de IV para os zeólitos BEA (a), BEA01T25t30 (b) e BEA02T65t30 (c).	109
Figura 52 – Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito BEA.	109
Figura 53 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a) e MOR02T85t60 (b).	110
Figura 54 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito MOR.	111
Figura 55 – Espectro de IV para os zeólitos MFI (a) e MFI02T65t30 (b).	111
Figura 56 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito MFI.	112
Figura 57 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T50t60 (b), MOR02T85t60 (c) e MOR02T100t60 (d).	113
Figura 58 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação da temperatura.	114

Figura 59 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T85t30 (b), MOR02T85t60 (c), MOR02T85t120 (d), MOR02T85t240 (e) e MOR02T85t600 (f).	114
Figura 60 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação do tempo.	115
Figura 61 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR01T85t120 (b), MOR02T85t120 (c), MOR05T85t120 (d) e MOR1T85t120 (e).	115
Figura 62 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação da concentração.	116
Figura 63 - Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T85t5 (b), MOR02T85t15 (c), MOR02T85t5Fech (d) e MOR02T85t15Fech (e).	117
Figura 64 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas através da radiação microondas.	117
Figura 65 – Espectros da piridina para o zeólito MOR após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.	119
Figura 66 - Espectros da piridina para os zeólitos MOR, MOR02T85t60 e MOR02T100t60 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.	120
Figura 67 - Espectros da piridina para os zeólitos MOR, MOR02T85t120 e MOR02T85t240 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.	120
Figura 68 – Espectros da piridina para os zeólitos MOR e MOR05T85t120 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.	121
Figura 69 – Absorvâncias integradas de piridina adsorvida nos centros ácidos de Brönsted em função da temperatura de desadsorção.	122
Figura 70 - Apresentação geral da instalação de microondas.	143
Figura 71 – Apresentação geral da instalação automática de adsorção de azoto.	146
Figura 72 – Apresentação geral da instalação de testes catalíticos usada na reacção do cracking do n-Heptano (a), pormenor do forno tubular (b) e representação esquemática (c).	148
Figura 73 – Cromatograma tipo para a reacção de cracking do n-heptano.	150
Figura 74 – Aparelho de espectroscopia de infravermelho.	153
Figura 75 – Apresentação geral da instalação da adsorção da piridina.	154

Índice de tabelas

Tabela 1 – Classificação do tamanho dos poros.	26
Tabela 2 – Valores das diversas bandas características do espectro de infravermelho.	43
Tabela 3 – Condições experimentais usadas na preparação das várias amostras.	49
Tabela 4 – Condições experimentais usadas para preparar as várias amostras.	50
Tabela 5 – Percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas por tratamentos com microondas.	54
Tabela 6 – Percentagem de cristalinidade para as várias amostras do estudo de optimização.	59
Tabela 7 – Percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas através de radiação microondas.	63
Tabela 8 – Propriedades texturais para as amostras mãe e dessilicadas.	69
Tabela 9 – Parâmetros texturais para a amostra mãe e dessilicadas.	83
Tabela 10- Propriedades texturais para as amostras mãe, óptima e dessilicada através de microondas.	88
Tabela 11 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito BEA.	96

Tabela 12 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito MFI.	98
Tabela 13 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito MOR.	99
Tabela 14 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito FER.	101
Tabela 15 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação da temperatura.	102
Tabela 16 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação do tempo.	105
Tabela 17 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação da concentração.	106
Tabela 18 – Relação entre a conversão inicial e os centros de Brönsted fracos.	123
Tabela 19 - Relação entre a percentagem de desactivação e os centros de Brönsted fortes.	123
Tabela 20 – Produtos obtidos durante a reacção de cracking do n-heptano e respectivos tempos de retenção.	151
Tabela 21 – Valores das bandas para os diferentes zeólitos.	156
Tabela 22 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação da temperatura de tratamento.	156
Tabela 23 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação de tempo de tratamento.	157
Tabela 24 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação da concentração da solução de NaOH.	157
Tabela 25 – Valores das bandas dos zeólitos para a dessilicação através de radiação microondas.	157

INTRODUÇÃO





Uma das mais importantes aplicações dos zeólitos é a catálise heterogénea. O primeiro processo industrial que usou estes materiais como catalisadores teve início em 1962 no “cracking” catalítico.

Actualmente, os zeólitos, devido às suas propriedades de actividade, estabilidade e selectividade de forma são muito utilizados em processos catalíticos de refinação de petróleo e petroquímica. Estes materiais são silicoaluminatos cristalinos, cuja estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, na ordem de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura.

Nos últimos tempos, surgiu a ideia de aumentar o tamanho dos poros dos zeólitos de modo a potenciar a actividade destes em diversas reacções.

Até aos dias de hoje já foram desenvolvidas várias técnicas de criação de mesoporos nos zeólitos, sendo o processo mais estudado, nas últimas décadas o processo de desaluminação. Este pode ser realizado quer por tratamento ácido quer por tratamento térmico sob vapor. Para além da criação de mesoporos, estes processos conduzem também modificações de acidez dos zeólitos pelo facto de removerem alumínio da rede estrutural.

Deste modo, surgiu a necessidade de criar mesoporos nos zeólitos sem modificação de acidez, tendo-se considerado a remoção do silício da rede do zeólito por um processo designado por dessilicação. Os estudos relativos a este novo tratamento começaram a ser desenvolvidos em 1994 principalmente sobre o zeólito ZSM-5, sendo a literatura escassa relativamente a outras estruturas.

O objectivo deste trabalho foi a modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação e a caracterização da porosidade e acidez por técnicas de adsorção e catálise.

Os materiais escolhidos para este trabalho foram os zeólitos ZSM-5, BEA, FER e MOR. Para o zeólito MOR efectuou-se um estudo mais aprofundado com o objectivo de otimizar as condições de dessilicação. O método de dessilicação foi realizado recorrendo a um tratamento alcalino com NaOH. Efectuou-se ainda um breve estudo acerca do efeito da radiação microondas neste processo de modificação dos zeólitos.

No capítulo I apresenta-se um estudo bibliográfico que incidiu na descrição sobre as estruturas dos zeólitos utilizados, as técnicas utilizadas para a criação de



mesoporosidade e em particular descreveu-se a técnica de dessilicação. Foram ainda descritas as técnicas utilizadas para a caracterização da porosidade e da acidez.

No capítulo II, que corresponde à preparação das amostras, descreve-se o processo de dessilicação através do método convencional e da utilização da radiação microondas, bem como a caracterização estrutural e morfológica realizadas através de difracção de raios X e microscopia electrónica de varrimento.

No capítulo III apresenta-se a caracterização textural das amostras através da técnica de adsorção de azoto a baixa temperatura. Posteriormente foi feita a análise das isotérmicas quanto ao volume microporoso e mesoporoso e área externa das amostras.

No capítulo IV discute-se a caracterização da acidez dos zeólitos através das técnicas de espectroscopia de infravermelho, adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho e da reacção modelo “cracking” do n-heptano. Estas técnicas permitem tirar conclusões acerca da influência do tratamento de dessilicação sobre a acidez das amostras.

CAPÍTULO I

Estudo Bibliográfico



I.1 Generalidades

A história dos zeólitos começou com a descoberta do mineral estilbite, pelo mineralogista sueco Crönstedt há 250 anos atrás. A designação de zeólito para esta família de minerais (aluminossilicatos hidratados) é atribuída a este mineralogista e deriva das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólito: a pedra que “ferve”). Durante cerca de 200 anos, os zeólitos foram essencialmente usados pela beleza dos seus cristais. A chegada dos zeólitos sintéticos e a descoberta de grandes bacias sedimentares veio, todavia, alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas aplicações. Os especialistas em síntese de zeólitos foram e continuam a ser particularmente criativos: basta verificar que foram já sintetizados quase duas centenas de zeólitos, enquanto que na natureza só foram encontradas apenas cerca de quatro dezenas de estruturas [1].

Os zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (sendo $T = Al$ ou Si) ligados entre si e partilhando os átomos de oxigénio para formar subunidades. A junção destas subunidades dá origem às cavidades e canais característicos das estruturas zeolíticas. Conforme o arranjo dos tetraedros assim se obtém uma grande variedade de estruturas cristalinas. A fórmula estrutural dos zeólitos, isto é, a composição da malha elementar é $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$, onde n é a valência do catião M , $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar e y/x a razão atómica Si/Al , que pode variar desde o valor mínimo de 1 (regra de Loewenstein) até infinito [1,2].

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por catiões (Na^+ , Ca^{2+} , H^+ , entre outros), sendo designados como catiões de compensação, que podem ser substituídos por outros por permuta iónica.

Para designar as estruturas zeolíticas, a comissão da “International Zeolite Association” (IZA) definiu um código composto por 3 letras maiúsculas. A quinta edição do *Atlas de Zeólitos*, recentemente publicada pela IZA, descreve 179 estruturas zeolíticas, com actualizações periódicas no portal <http://www.iza-structure.org/databases/> [1].

É importante referir algumas das principais propriedades dos zeólitos, tais como a capacidade de troca iónica, a acidez (devida aos centros de Brönsted e Lewis) a possibilidade de suportar pequenas partículas metálicas, grande estabilidade térmica



(que aumenta com o valor da razão Si/Al) e elevada área específica. Pode ainda referir-se que as propriedades químicas dos zeólitos podem ser modificadas por permuta iónica ou tratamentos térmicos [1,3].

Relativamente à estrutura porosa, a maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T presentes nas aberturas dos poros mais largos:

- Zeólitos de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;
- Zeólitos de poros intermédios – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm;
- Zeólitos de poros largos – aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

Note-se, todavia, que existem aberturas de poros com mais de 12 átomos T e também são materiais semelhantes aos zeólitos, tais como, por exemplo, a cloverite (20T, 0,6 x 1,32 nm), o VPI5 (18T, 1,27 x 1,27 nm) e o AlPO₄ (14T, 0,79 x 0,87 nm) [1].

Os zeólitos podem catalisar um elevado número de reacções químicas. Os seus canais e cavidades têm dimensões moleculares, podendo assim regular o acesso das moléculas aos centros activos e a difusão dos produtos de reacção. Esta propriedade designa-se por selectividade de forma e é uma propriedade muito importante dos zeólitos, englobando além de efeitos puramente geométricos, os efeitos cinéticos ligados à difusão [3].

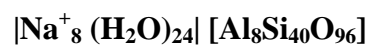
No presente trabalho utilizaram-se os zeólitos Mordenite (MOR), Beta (BEA), ZSM-5 (MFI) e Ferrierite (FER), cujas estruturas se apresentam nos pontos seguintes.



I.2 Estruturas Zeolíticas

I. 2.1. Zeólito Mordenite (MOR)

A mordenite é um zeólito natural descoberto em 1864 por Henry How e apresenta um elevado teor em silício, o que a torna bastante resistente a tratamentos térmicos e químicos. Trata-se de um zeólito de estrutura ortorrômbica, de poros largos, que apresenta razões Si/Al da ordem de 10 e, de acordo com *Atlas of Zeolite Framework Types* [4], tem a seguinte fórmula estrutural:



A sua estrutura é composta por canais paralelos com abertura elíptica de 0,65 x 0,70 nm unidos entre si por canais com abertura elíptica de 0,34 x 0,48 nm, como se pode verificar na Figura 1 [5]. Este tipo de sistema poroso permite a passagem de moléculas pequenas como N_2 ou O_2 (diâmetros cinéticos 0,364 e 0,346 nm [6], respectivamente) em todos os seus poros e limita a difusão de forma unidimensional de moléculas mais volumosas como, por exemplo, compostos orgânicos, onde se incluem o tolueno (diâmetro cinético 0,585 nm) e outros compostos aromáticos [5,7].

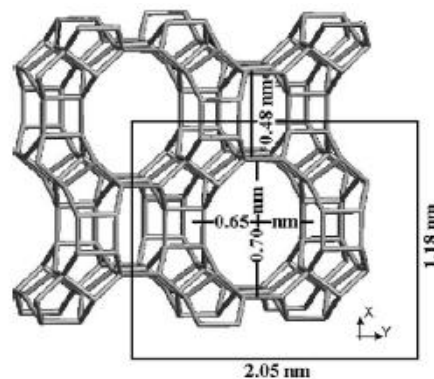


Figura 1 – Estrutura do zeólito MOR [5].

A mordenite é um catalisador largamente usado em refinação e petroquímica. A existência de poros laterais facilita a migração e a isomerização para formar hidrocarbonetos ramificados a partir de alcanos lineares, bem como a hidroisomerização

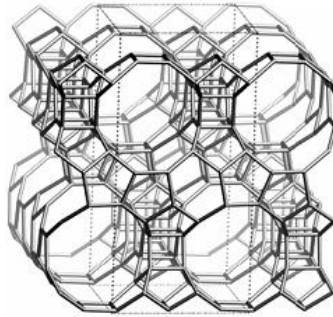


Figura 2 – Estrutura do zeólito BEA.

Estudos realizados com este zeólito mostraram as suas potencialidades como catalisador activo para uma série de reacções, sendo actualmente utilizado em processos industriais tais como o “cracking” do n-decano, síntese do cumeno e acetilação do anisole originando *p*-metoxiacetofenona [1,8].

I.2.3. Zeólito ZSM-5 (MFI)

O zeólito MFI também conhecido por ZSM-5 pertence a uma família de zeólitos com as iniciais ZSM (“Zeolite Socony Mobil”), designada como pentasil. Estes zeólitos caracterizam-se por apresentarem uma elevada razão Si/Al (compreendida entre 15 e infinito) [13], sendo, de acordo com *Atlas of Zeolite Framework Types* [4], a sua fórmula da célula unitária a seguinte:



O zeólito MFI é uma estrutura tridimensional ortorrômbica constituída por anéis de 10 átomos T, formando dois sistemas de canais. O primeiro é formado por canais lineares, com aberturas de dimensões 0,51 x 0,55 nm e o segundo por canais sinusoidais com poros de dimensões 0,53 x 0,56 nm. Estes canais cruzam-se, formando cavidades com cerca de 0,9 nm de diâmetro como se pode ver na Figura 3 [14].

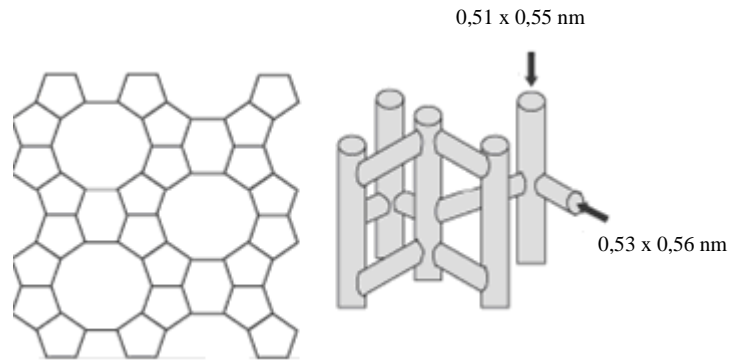
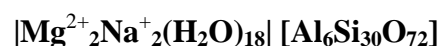


Figura 3 – Estrutura do zeólito MFI [13].

O tamanho dos poros do ZSM-5 não permite a difusão de moléculas muito volumosas tais como diaromáticos e mesmo compostos benzénicos muito ramificados para o interior do sistema poroso. É contudo esta estrutura porosa que confere ao zeólito ZSM-5 propriedades de selectividade de forma, exploradas nas suas principais aplicações industriais [14,15]. Com efeito, este catalisador tem uma grande importância industrial ao nível da refinação e petroquímica, bem como na química fina. Na refinação utiliza-se na produção de gasolina a partir do metanol. Na petroquímica é usado na isomerização de xilenos em que C₈ aromáticos (xilenos e etilbenzenos) originam *p*-xileno e benzeno, dismutação selectiva do tolueno originando *p*-xileno e benzeno e conversão do metanol em olefinas (propeno e buteno). Por fim, na química fina é o catalisador utilizado em reacções de hidratação do ciclo-hexeno originando ciclo-hexanol e aaminação com amoníaco [1,8].

1.2.4. Zeólito Ferrierite (FER)

O zeólito Ferrierite foi descoberto em 1966 na Natureza por Graham, no Canadá [16]. Este zeólito tem uma estrutura ortorrômbica e, de acordo com *Atlas of Zeolite Framework Types* [4], apresenta a seguinte fórmula estrutural:



A ferrierite natural pertence ao grupo dos minerais mordenite e pode ser encontrado em rochas vulcânicas, como pequenas incrustações cristalinas, ou como depósitos sedimentares. Ferrierite é um dos zeólitos naturais com mais sílcio, tendo



razão Si/Al entre 3,2 e 6,2, apresentando por isso uma elevada acidez e estabilidade térmica. A sua estrutura cristalina foi determinada por Vaughan [17] e por Kerr [18] sobre amostras naturais, e, mais tarde, foi verificada em amostras sintéticas [19].

A ferrierite possui um sistema de canais definido por anéis com 10 átomos T com aberturas elípticas com dimensões de 0,42 x 0,54 nm. O segundo sistema de canais é delimitado por anéis com 8 átomos T com dimensões de 0,35 x 0,48 nm. Em ferrierites naturais, estes canais são normalmente ocupados por cations de magnésio hidratado, sendo difíceis de remover através de tratamento por meio de ácido ou por troca com outros cations [19]. A Figura 4 mostra a estrutura do zeólito ferrierite.

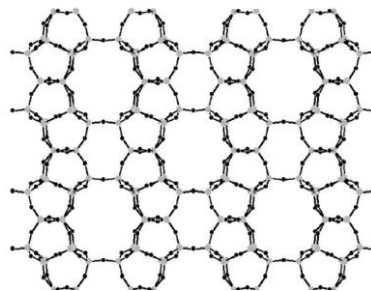


Figura 4 – Estrutura do zeólito FER [20].

A ferrierite, na sua forma protónica, é um catalisador activo para a reacção de isomerização do n-buteno a 2-metilpropeno, tendo sido esta reacção usando este catalisador patenteada pela Shell em 1990 [8, 21].

I.3. Modificação da porosidade das estruturas zeolíticas por tratamento alcalino – Dessilicação

Tal como já foi referido anteriormente, os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos com uma combinação única de propriedades, como sejam elevada área superficial específica, microporosidade bem definida, elevada estabilidade térmica, acidez e facilidade em conter espécies metálicas.

A modificação do carácter puramente microporoso (poros com diâmetro inferior a 2 nm) dos zeólitos é um aspecto importante que pode ser explorado. De facto, um desempenho mais eficiente dos zeólitos como catalisadores pode ser reforçado se forem criadas as condições para melhorar a acessibilidade aos centros activos e deste modo, diminuir o percurso de difusão nos microporos [22].



As diversas abordagens propostas para atingir as características referidas, são apresentadas esquematicamente na Figura 5.

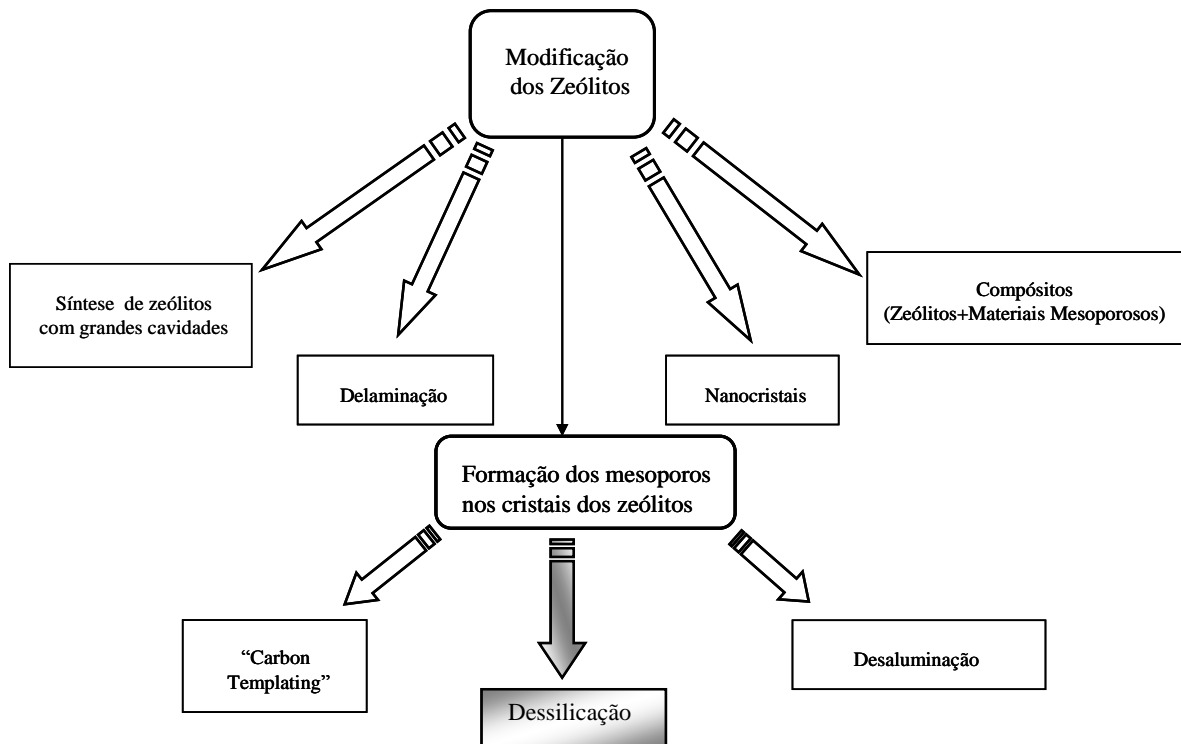


Figura 5 – Vários processos de modificação dos zeólitos [22].

Síntese de zeólitos com grandes cavidades → As cavidades de grande diâmetro e a intersecção dos canais vão facilitar o transporte das espécies reagentes até aos centros activos. Exemplos recentes são a estrutura ITQ-21 contendo cavidades com 1,18 nm de diâmetro, que tem mostrado um desempenho superior ao do zeólito Y no “cracking” catalítico [23], e a estrutura ITQ-15 com intersecção de canais com 12 e 14 átomos T, que permite uma maior taxa de desalquilação do di-isopropilbenzeno comparativamente ao zeólito UTD-1. A estrutura ITQ-15 foi o primeiro zeólito sintetizado com poros grandes [22,24].

Nanocristais → Síntese de zeólitos com cristais de dimensões na escala nanométrica (< 200 nm). Esses cristais (nanocristais) têm uma superfície externa relativamente elevada e o comprimento do caminho de difusão é relativamente pequeno, o que facilita a acessibilidade para os centros activos, permitindo um melhor desempenho catalítico. Por exemplo, segundo Vogel *et al.* [25] após diminuição do tamanho dos cristais da estrutura ZSM-5 observaram um aumento da actividade na conversão do tolueno para cresol.



Estes materiais podem ser sintetizados pelo controlo da composição de géis sintéticos ou da temperatura e do tempo de cristalização. A síntese desses pequenos cristais muitas vezes requer precauções, sobretudo em termos de separação [22,26].

Compósitos (zeólitos + materiais mesoporosos) → Consiste numa mistura de um material mesoporoso com um material microporoso, um zeólito. Exemplos recentes de materiais compósitos são BEA/TUD-1, utilizado para a reacção de “cracking” do n-hexano, BEA/MCM-48, usado na reacção de acilação do 2-metoxinaftaleno, e MOR/MCM-41, ensaiado na reacção de hidrodessalquilação de hidrocarbonetos aromáticos. Embora estes materiais apresentem um elevado grau de porosidade, têm a grande desvantagem de terem uma baixa estabilidade térmica e acidez [22].

Delaminação → Este processo conduz ao aumento da superfície externa e leva à formação de uma fina camada de natureza zeolítica facilmente acessível. Foi demonstrado que o processo de delaminação resulta numa melhor difusão das moléculas em diversas aplicações catalíticas reduzindo a ocorrência de reacções consecutivas. A delaminação é realizada com um zeólito e um precursor lamelar onde é feita a expansão do zeólito pelo precursor e de seguida a separação das lamelas com tratamentos de ultrasons [22,27].

Wu *et al.* [28] desenvolveram um estudo sobre o catalisador Ti-MWW delaminado na reacção de epoxidação de alkenos obtendo maiores quantidades dos produtos ciclopenteno e ciclododeceno relativamente ao catalisador sem estar delaminado.

“Carbon templating” → É uma síntese do zeólito realizado na presença de uma matriz de carbono, por exemplo, carvão “negro de fumo”, fibras de carbono ou tubos de carvão. Durante a calcinação a matriz de carbono é queimada deixando a rede do zeólito desobstruída. A dificuldade desta técnica reside na obtenção das condições óptimas de síntese para obter a razão zeólito/carvão necessária para ter uma estrutura cristalina, com propriedades ácidas e com mesoporosidade [22,29,30].

Christensen *et al.* [31] verificaram que utilizando zeólitos mesoporosos na reacção de alquilação do benzeno, a selectividade para etilbenzeno era maior que nos zeólitos convencionais.

Desaluminação → Consiste na remoção selectiva de alumínio da rede do zeólito. A extracção do alumínio leva à formação de defeitos estruturais na rede cristalina, originando assim a formação de mesoporos. Este processo pode ser



efectuado, por tratamentos térmicos, ou tratamentos com ácidos. Podem igualmente efectuar-se tratamentos com agentes quelantes, com foscénio e outros compostos clorados, com soluções de sais de crómio, com fluoreto e compostos fluorados, entre outros [32].

A remoção de alumínio da rede para posições extra-rede tem contudo incidência directa nas propriedades ácidas do zeólito, mais concretamente nos centros de Brønsted [33,34]. Além disso, no caso dos zeólitos com mais teor em sílica, como as estruturas do tipo MFI, a baixa concentração de alumínio dificilmente irá induzir a obtenção de qualquer mesoporosidade, uma vez que são criados poucos defeitos na rede do zeólito.

Dessilicação

Nas últimas décadas realizou-se um estudo intensivo no domínio da desaluminação existindo, no entanto, poucas informações disponíveis sobre a extracção de silício da rede do zeólito para criar mesoporosidade [22]. Este processo designa-se por dessilicação e foi o utilizado neste trabalho para a modificação de estruturas zeolíticas de modo a obter amostras com mesoporosidade.

Le Van Mao *et al.* [35] foram os primeiros autores a utilizarem a técnica de remoção de silício dos zeólitos através de um tratamento básico em 1994. Este estudo foi realizado nos zeólitos ZSM-5, Y e X, usando como base o carbonato de sódio. Estes autores chegaram à conclusão que a remoção de silício da rede do zeólito provocava alterações na estrutura e textura dos zeólitos.

Cizmek *et al.* [36,37] estudaram a remoção selectiva do silício através do tratamento alcalino com hidróxido de sódio no zeólito ZSM-5, sintetizado com e sem remoção do “template” orgânico. Estes autores concluíram que ocorria uma maior dissolução do silício no zeólito onde se tinha efectuado a remoção do “template” devido a esta estrutura estar mais acessível ao ataque do hidróxido.

Mais tarde em 1997, Le Van Mao *et al.* [38] desenvolveram um estudo numa amostra de zeólito ZSM-5 com poros de diâmetro 0,49 nm onde, após remoção de silício com uma mistura de carbonato de sódio e hidróxido de sódio realizaram uma activação deste a temperaturas superiores a 300 °C, resultando num aumento do tamanho dos poros, obtendo-se uma distribuição de tamanho de poros estreita centrada



Wei e Smirniotis [53] realizaram um estudo sobre o zeólito ZSM-12 com diferentes razões Si/Al, procedendo à sua dessilicação através do tratamento alcalino com soluções de hidróxido de sódio e posterior caracterização das amostras. Os autores concluíam que a melhor razão Si/Al, para se obterem zeólitos mesoporosos com distribuição de tamanho de poros centradas entre 15 e 20 nm, situa-se entre 31-58.

É importante referir que visto o objectivo principal da dessilicação ser a criação de mesoporos para melhorar a actividade dos catalisadores em diversas reacções, em alternativa poderíamos utilizar materiais mesoporosos. Tal não é uma opção pois estes materiais não possuem acidez e estabilidade elevadas como os zeólitos, não sendo por isso bons catalisadores. Os tratamentos alcalinos podem ser assim um método promissor para criar zeólitos mesoporosos mantendo a sua acidez [39].

Existem três técnicas distintas para provocar o aparecimento de mesoporos: “steaming”, tratamento ácido ou tratamento alcalino [54].

Uma forma de criar mesoporos em zeólitos é através de um tratamento térmico na presença de vapor de água, designado por “steaming”. Embora possam ser efectuados tratamentos térmicos na ausência de vapor, o uso deste aumenta consideravelmente a mobilidade dos átomos de alumínio e silício. O “steaming” é realizado no zeólito na forma amónio a temperaturas acima de 500 °C. 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. O material amorfo é uma fonte de átomos de silício, que pode posteriormente preencher os locais deixados pelos átomos de alumínio. Em regiões de alta concentração de defeitos estes podem coalescer para formar canais. O material extra-rede pode ser extraído com um tratamento ácido.

A principal desvantagem deste tratamento é a formação parcial de produtos amorfos na rede do zeólito, o que leva a uma diminuição da cristalinidade conduzindo a uma redução da quantidade de fase activa. É também de referir que parte da porosidade fica preenchida com material amorfo originando um bloqueio parcial dos centros activos.

Outro efeito colateral do tratamento com vapor de água é que o número e a natureza dos centros ácidos são alterados pela extracção de alumínio. Estas mudanças têm consequências na actividade catalítica e desactivação do catalisador [34,54,55].

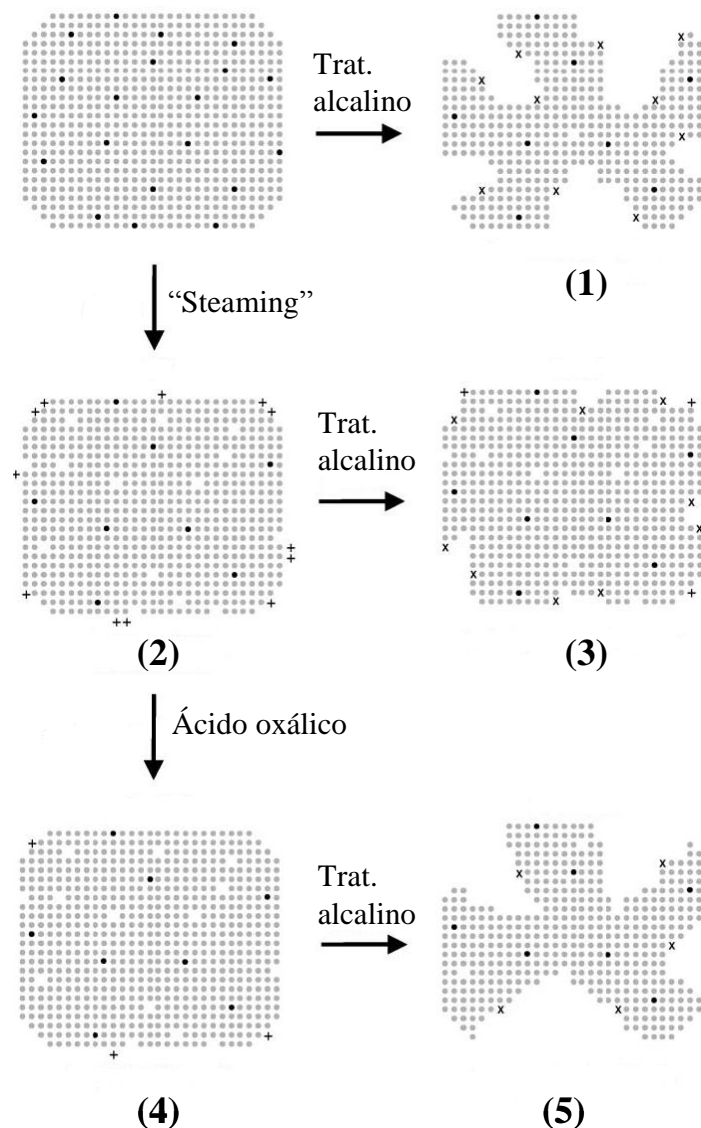


Figura 6 – Evolução da mesoporosidade através de vários tratamentos [55].

● Alumínio na rede ○ Silício na rede + Alumínio extra-rede × Alumínio realuminado

Através da figura anterior podemos verificar que recorrendo apenas ao tratamento alcalino (esquema 1) ocorre uma formação controlada de mesoporos, existindo também alguma realuminação. Se o tratamento realizado for um tratamento de “steaming” (esquema 2), não ocorre a formação de mesoporos e ainda ocorre desaluminação, o que faz diminuir a acidez do zeólito. Juntando estes dois tratamentos, primeiro o tratamento de “steaming” e depois o alcalino (esquema 3), continua a existir uma formação limitada de mesoporos e ocorre uma realuminação parcial. Esta realuminação ocorre nos defeitos estruturais onde ocorreu eliminação de silício.



No caso da estrutura MFI, a razão Si/Al que conduz à obtenção de uma maior área de mesoporos situa-se entre 25-50 [57], como se esquematiza na Figura 7.

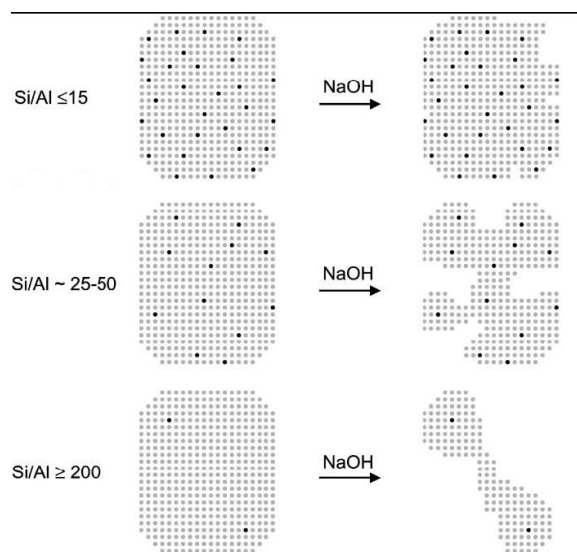


Figura 7 – Esquema representativo da influência da razão Si/Al na dessilicagem.

● Alumínio ● Silício

Razão Si/Al ≤ 15 → Alumínio previne extracção de silício e ocorre uma formação limitada de mesoporos.

Razão Si/Al $\approx 25-50$ → Razão óptima e formação de mesoporos com tamanho entre 5-20 nm.

Razão Si/Al ≥ 200 → Excessiva dissolução de silício, mesoporos largos e macroporos [57].

Para a criação dos mesoporos a agitação deve ser vigorosa, não sendo contudo um parâmetro que precise de ter um valor exacto.

Relativamente ao tipo de base, podem ser utilizadas várias, tais como o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de lítio (LiOH). Contudo alguns estudos exaustivos evidenciaram uma maior eficiência por parte do NaOH, o que pode ser atribuído a uma melhor capacidade dos iões Na^+ para estabilizar os iões silicatos em soluções alcalinas, em comparação com os iões K^+ , evitando a reinserção na rede zeolítica [45].

Pode-se ainda utilizar como base hidróxido de amónio (NH_4OH) tendo como vantagem obter o zeólito logo na forma amónio não sendo necessário realizar as permutas iónicas necessárias quando se utiliza NaOH. O NH_4OH tem no entanto como desvantagem o facto de ser uma base fraca não induzindo praticamente qualquer mesoporosidade.



I.4. Caracterização

A caracterização físico-química dos catalisadores é fundamental para se poder explicar algumas das suas propriedades catalíticas, como a actividade, selectividade e estabilidade [3].

A maioria dos catalisadores com aplicação industrial tem elevada porosidade e elevadas áreas superficiais específicas. Podemos referir que a actividade catalítica está relacionada com a área específica e com a distribuição de tamanho dos poros, logo a sua determinação é geralmente considerada como um requisito importante na caracterização do catalisador. Além disso, é normalmente necessário especificar a porosidade, uma vez que esta pode controlar o transporte dos reagentes e produtos de uma reacção catalítica [58].

Existem várias técnicas de caracterização dos catalisadores, como por exemplo, difracção de raios X, o EXAFS (do acrónimo inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure), a adsorção de gases, a porosimetria de mercúrio, a microscopia electrónica, reacções catalíticas modelo como por exemplo o “cracking” de n-heptano e a adsorção de piridina seguida de infravermelho.

No presente trabalho as amostras foram caracterizadas quanto à estrutura através da difracção de raios X, quanto à textura pela adsorção de azoto a baixa temperatura, quanto à morfologia através da microscopia electrónica de varrimento e quanto à acidez através da reacção modelo do “cracking” do n-heptano e da adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho.



I.4.1. Caracterização estrutural

A difracção de raios X é a técnica utilizada para a determinação da estrutura dos compostos, desde que sejam cristalinos.

Nos finais do século XIX, Roentgen descobriu a radiação X, uma radiação electromagnética da mesma natureza da luz, fortemente energética devido ao seu pequeno comprimento de onda (0,1 – 10 nm) [59].

Em 1912, Max Von Laue sugeriu que, devido ao comprimento de onda dos raios X ser da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os pontos da rede num cristal, a rede deveria ser capaz de difractar os raios X, o que acontece na realidade. Deste modo, a radiação X pode ser aplicada para a caracterização de diversos materiais, dado que cada corpo cristalino apresenta um modelo único de difracção de raios X, o qual reproduz uma “impressão digital” da sua estrutura atómica e molecular [60,61].

A difracção de raios X (método dos pó) foi realizada pela primeira vez por P. Debye e P. Scherrer permitindo a determinação de estruturas cristalinas, nos casos de compostos simples e de simetria elevada. A amostra é constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalites que estão em posição para uma dada família de planos hkl, isto é, para uma incidência θ tal que $n\lambda = 2d(\text{hkl}) \sin\theta$ (lei de Bragg); onde n representa o número inteiro de comprimentos de onda, θ é o ângulo de Bragg, d a distância entre os planos inter-reticulares e hkl os índices de Miller da família de planos hkl. Os índices de Miller hkl são números inteiros que correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a, b e c e as distâncias de intersecção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos [3,61].

A difracção de raios X é um método muito importante para a caracterização de zeólitos. A análise da posição dos picos da difracção, da sua intensidade e largura e a linha de base dos difractogramas (ver exemplo na Figura 8) permite caracterizar a estrutura de uma amostra zeolítica.

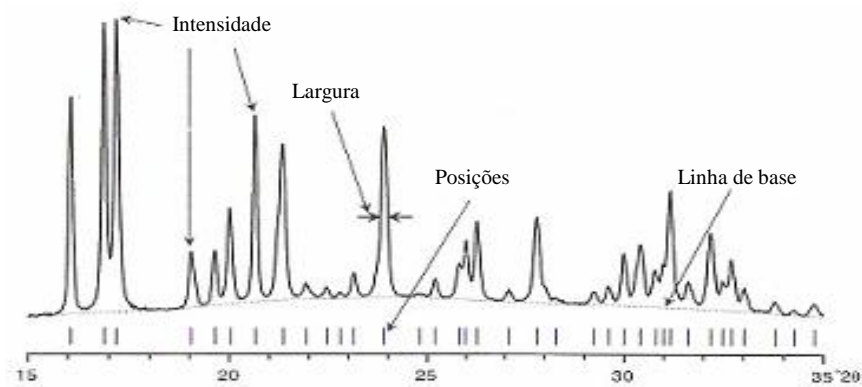


Figura 8 – Difractograma típico de uma amostra zeolítica [9].

A posição dos picos é determinada apenas pela geometria da célula unitária da rede cristalina. Cada pico representa, pelo menos, uma reflexão, em que o valor de 2θ está relacionado com o espaço entre os planos de uma mesma família. Estes valores de distância estão por sua vez, relacionados com o tamanho e forma da rede, isto é, dependem dos parâmetros da célula.

As intensidades dos picos são devidas ao tipo e posição dos vários átomos existentes na célula unitária. É importante referir que a intensidade de cada reflexão está dependente das posições de todos os átomos da célula, deste modo, a mudança de apenas um átomo terá um efeito sobre a intensidade de todas as reflexões.

A largura dos picos refere-se à “qualidade” de cristalinidade da estrutura e do tamanho das cristalites. Por fim, a linha de base traduz a existência ou não de material amorfo na amostra [9].

A difracção de raios X é pois aplicada para a identificação da estrutura da amostra e da sua pureza, permitindo por isso a identificação de novos materiais. No entanto, através deste método é difícil obter informações sobre a presença de defeitos estruturais [62].

Após a obtenção do difractograma, existe uma base de dados com os difractogramas das várias estruturas zeolíticas, que pode consultada no site da IZA: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>.



I.4.2. Caracterização textural

I.4.2.1. Isotérmicas de adsorção

Muitos catalisadores industriais são materiais porosos, em que a sua textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a porosidade. A classificação dos poros de acordo com as suas larguras foi proposta por Dubinin [63] e oficialmente aprovada pela IUPAC [64], sendo descrita na Tabela 1.

Poros	Largura (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	$2 < L < 50$
Macroporos	> 50

Tabela 1 – Classificação do tamanho dos poros [65].

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento do catalisador e exige a determinação dos seguintes parâmetros, a área específica e o volume poroso. Estes parâmetros são determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção.

A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa.

A determinação experimental de isotérmicas de adsorção pode fazer-se por métodos estáticos ou dinâmicos. Em qualquer dos casos é necessário desgaseificar o sólido, por aquecimento sob vácuo de modo a remover as impurezas bem como a água adsorvidas. Nos métodos estáticos admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado onde se encontra a amostra do catalisador, e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, usando uma microbalança eléctrica, ou volumetricamente.

O método utilizado na realização do trabalho experimental que se apresenta nesta tese foi o método volumétrico.



As isotérmicas são apresentadas sob a forma gráfica, representando n^a (quantidade adsorvida) em função da pressão relativa (p/p^0), em que p^0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio.

Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller [66] agruparam todas as isotérmicas então conhecidas em cinco tipos (classificação BDDT). Só mais recentemente foi considerado um sexto tipo de isotérmicas, devendo, segundo a IUPAC, usar-se como referência a classificação que se apresenta na Figura 9. A cada tipo de isotérmica está associado um determinado mecanismo de adsorção.

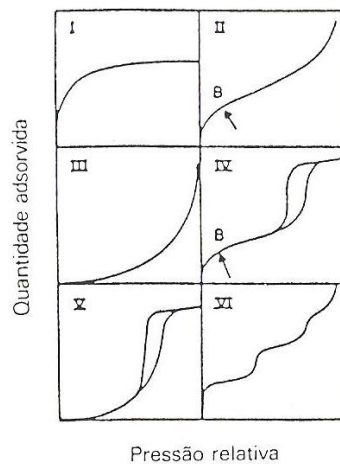


Figura 9 – Tipos de isotérmicas.

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos e com áreas geométricas desprezáveis, como é o caso dos zeólitos. O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos, e portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida nos centros activos.

As isotérmicas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou, ainda, em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas).

As isotérmicas do tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar



corresponde ao preenchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

A isotérmica do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

Na isotérmica IV e V, dá-se o fenómeno conhecido por histerese, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de desorção, não existindo por isso reversibilidade [3,65].

Neste trabalho a adsorção de gases foi feita utilizando azoto à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta molécula é o adsorvato mais utilizado excepto para sólidos de área específica muito baixa, onde se recorre vulgarmente a árgon.

Com os dados obtidos a partir das isotérmicas de adsorção podemos determinar vários parâmetros para melhor caracterizar as amostras. É usual utilizar-se o modelo BET, proposto por Brunauer, Emmet e Teller para a determinação da área superficial específica. Contudo para amostras microporosas o significado da área BET é pouco preciso, sendo considerada uma área superficial aparente [58].

O tratamento das várias isotérmicas foi feito recorrendo ao modelo BET que se baseia no modelo cinético proposto por Langmuir, mas admite adsorção em multicamada [58, 65].

Após vários pressupostos obtém-se a equação de BET na forma linearizada.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} (p/p_0)$$

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

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



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

sendo, N o número de Avogrado e a_m a área ocupada por uma molécula de azoto adsorvido na monocamada. A zona de validade da equação de BET é restrita à parte inicial da isotérmica, geralmente para valores de p/p^0 entre 0,05 e 0,30 [3].

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

No método t , a curva é representada pelo n^a/n_m^a versus p/p^0 , em que t é a espessura estatística do filme adsorvido, que pode ser estimada coma seguinte relação:

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

sendo n^a a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, n_m^a a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e σ a espessura média de uma única camada adsorvida. Para o cálculo do parâmetro t utiliza-se a equação de Harkins-Jura [58, 65]:

$$t = (13,99/0,034 - \log(p/p^0))0,5$$

No método α_s também se utilizam isotérmicas de referência, algumas das quais se encontram na referência 65. Este método torna-se mais eficiente devido a podermos escolher o material de referência. Sendo assim, podemos seleccionar o material de referência cujas características mais se assemelham ao nosso material em estudo.

A determinação do volume microporoso faz-se por extrapolação à ordenada na origem da zona linear da curva. É ainda possível determinar a área externa a partir da curva, em que esta é proporcional ao declive.

Na Figura 10 estão representados três tipos característicos de representações t ou α_s . Estas representações obtêm-se representando os valores das quantidades adsorvidas obtidas na isotérmica experimental para um dado p/p^0 versus o valor de t ou α_s , obtido para o mesmo valor de p/p^0 substituindo na equação de Harkins-Jura ou na curva padrão considerada para aplicação do método α_s .

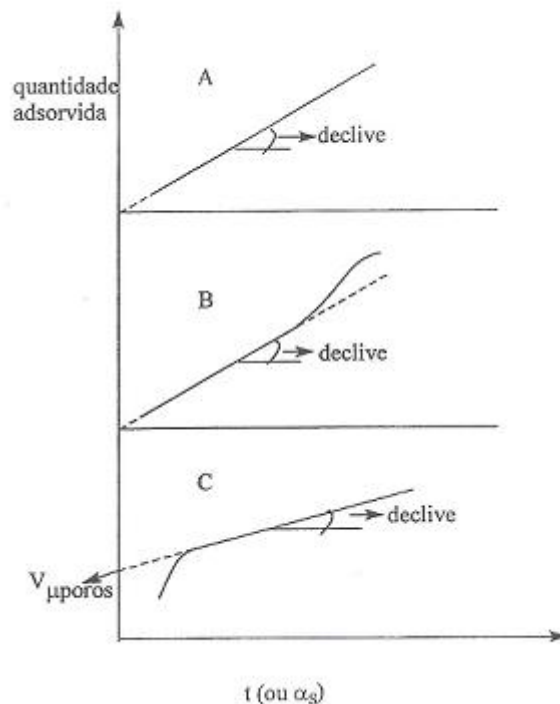


Figura 10 – Tipos característicos de representações t ou α_s [65].

No caso A, a representação é linear desde a origem, o que traduz um sólido sem porosidade. No caso B, observa-se um desvio positivo para valores elevados de t ou α_s , que revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido é mesoporoso. Por último, no caso C, os desvios negativos para baixos valores de t ou α_s indicam a existência no adsorvente de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas [65].

I.4.2.2. Distribuição de tamanho de mesoporos

O tamanho de mesoporos dos zeólitos é bastante importante para a sua caracterização e aplicação em diversas reacções. Podemos calcular a distribuição de tamanho de mesoporos através do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) baseado na equação de Kelvin, mas este método é demasiado simplista e não considera a camada adsorvida na paredes dos poros.

O método utilizado foi Frenkel-Halsey-Hill (BdB-FHH) que é uma versão simplificada do método de Broekhoff e de Boer e que descreve a espessura da camada adsorvida, sendo mais aproximado da realidade.



I.4.3. Caracterização morfológica

A microscopia electrónica de varrimento permite a observação directa da morfologia do catalisador com uma ampliação no intervalo $10^{-4} - 10^{-10}$ m. A partir das imagens, é possível obter dados sobre a forma e o tamanho das partículas, bem como, mostrar como elas estão distribuídas umas em relação às outras. Esta técnica é de facto a mais adequada para a caracterização da forma e do tamanho das cristalites dos zeólitos [58,62].

Existem três tipos de microscopia electrónica, a microscopia electrónica de transmissão (TEM, do acrónimo inglês Transmission Electron Microscopy), a microscopia electrónica de transmissão e varrimento (STEM, do acrónimo inglês Scanning Transmission Electron Microscopy) e a microscopia electrónica de varrimento (SEM, do acrónimo inglês Scanning Electron Microscopy). Neste estudo utilizou-se a SEM dado que é indicado para caracterizar partículas com tamanho entre $10^{-7} - 10^{-4}$ m, como é o caso dos zeólitos [58].

I.4.4. Caracterização da acidez

A catálise ácida é extremamente importante, existindo um grande número de reacções catalisadas por substâncias ácidas, daí que a importância dos sólidos com propriedades ácidas esteja constantemente a crescer.

A caracterização dos centros ácidos dos catalisadores que promovem várias reacções é fundamental para interpretar de forma detalhada a sua actividade e selectividade, e permitir que se relacionem as propriedades catalíticas dos sólidos com as suas propriedades ácidas. Antes de apresentar mais detalhadamente os métodos de caracterização de acidez, é importante referir o tipo de centros ácidos existentes nos catalisadores usados neste estudo, ou seja, nos zeólitos, sendo eles os centros de Brönsted e de Lewis [3].



I.4.4.1. Formação dos centros de Brönsted e de Lewis

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura é constituída por um arranjo mais ou menos complexo baseado em tetraedros SiO_4 . Ocasionalmente um átomo de silício é substituído por um átomo de alumínio que, sendo trivalente, implica a existência de um catião adicional para manter a electroneutralidade. Estes são normalmente catiões alcalinos, tal como o sódio, encontrando-se ligados por forças electrostáticas à rede do zeólito, mas não directamente inseridos na sua rede cristalina, isto é, no interior da sua estrutura porosa. Uma vez que a estrutura porosa dos zeólitos é muito aberta, estes catiões estão acessíveis ao meio envolvente, podendo ser trocados por outros catiões, o que confere aos zeólitos as suas importantes propriedades como permutadores iónicos.

Para introduzir acidez num zeólito contendo sódio como catião de compensação, é necessário substituir estes catiões por protões, os quais irão conferir um carácter ácido ao sólido. Esta substituição poderia ser feita, em princípio, utilizando um ácido para permutar directamente os catiões de sódio por protões. No entanto esta via apresenta algumas limitações, uma vez que as estruturas zeolíticas têm fraca estabilidade em meios ácidos, podendo este tratamento induzir alterações estruturais profundas, pelo que a técnica usual implica uma permuta indirecta [3].

Um modo fácil de colocar o zeólito na forma ácida consiste no tratamento com sais de amónio, seguido de calcinação acima de $315\text{ }^\circ\text{C}$ para decompor os iões NH_4^+ em NH_3 e H^+ , não ocorrendo alteração da estrutura zeolítica. Os protões ficam ligados aos átomos de oxigénio da malha formando os grupos OH^- . Desta forma, os centros activos formados são conhecidos como centros ácidos de Brönsted e o zeólito fica com a capacidade de ceder protões a um reagente adsorvido como se pode verificar na Figura 11.

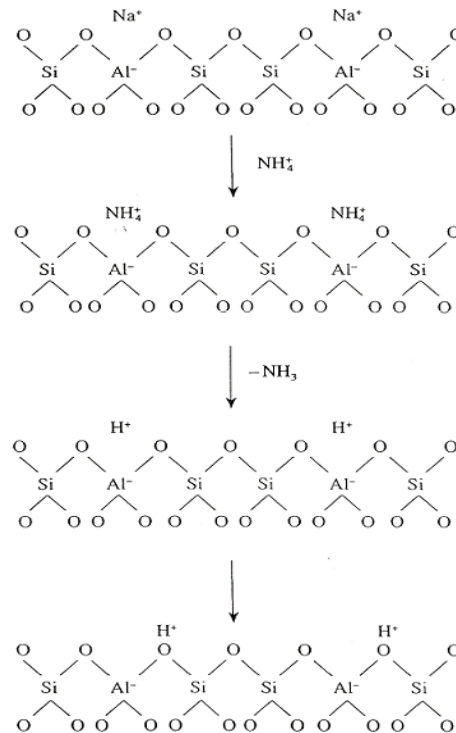


Figura 11 – Formação dos centros de Brønsted [67].

Os centros ácidos de Brønsted podem ser desidroxilados a temperaturas superiores a 400 °C para formar os centros ácidos de Lewis como se mostra na Figura 12.

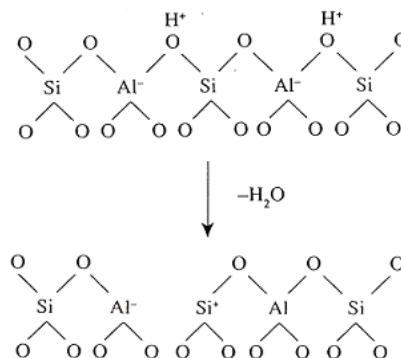


Figura 12 – Formação dos centros de Lewis [67].

Estes centros ácidos têm a capacidade de aceitar um par de electrões, por exemplo, de um hidrocarboneto adsorvido, criando um ião carbénio que é a espécie intermediária das reacções que ocorrem no “cracking” catalítico. A eliminação de uma molécula de água por desidroxilação conduz à criação de um centro de Lewis para cada dois centros ácidos de Brønsted. Este facto foi confirmado por Ward [68], que também



observou que o número de centros de Brønsted que se convertem nos centros de Lewis aumenta com a temperatura até 815 °C, como se pode verificar no Gráfico 1 [67,69].

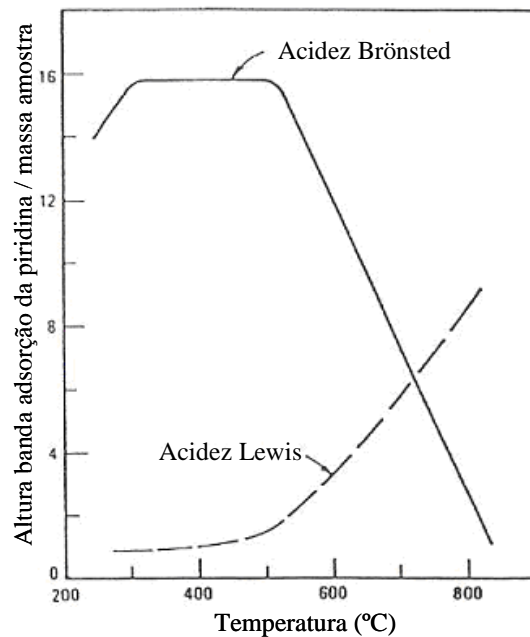


Gráfico 1 – Relação entre os centros ácidos de Brønsted e de Lewis [67].

Contudo, se a temperatura da calcinação for mantida abaixo de 595 °C, a maioria dos centros ácidos de Lewis pode ser rehidratada restaurando-se os centros de Brønsted [67].

I.4.4.2. Métodos de determinação da acidez

A caracterização da acidez de um sólido implica o conhecimento de:

- Natureza dos centros ácidos (Brønsted ou Lewis)
- Força dos centros ácidos
- Densidade dos centros ácidos

Para caracterizar a acidez dos zeólitos existem métodos indirectos e directos. Os métodos indirectos consistem na realização de uma reacção modelo, sendo as mais utilizadas as reacções de “cracking”, isomerização, dismutação e desidratação de álcoois [67]. Os métodos directos podem ser titulações, métodos calorimétricos, termodesorção a temperatura programada (TPD, do acrónimo inglês Temperature



Programmed Desorption), espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelho [67].

i. Reacções – modelo

A escolha da reacção modelo e das condições operacionais é muito importante, devendo obedecer aos seguintes parâmetros:

- A reacção deve ser tão simples quanto possível para uma análise completa da mistura reaccional, do mecanismo e dos seus produtos de reacção
- 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 optimizadas de modo a minimizar a desactivação do catalisador [3].

Posto isto, a reacção escolhida tem que ser uma reacção que se encontra muito bem estudada.

De entre várias reacções possíveis, neste trabalho optou-se pela caracterização da acidez através da reacção de “cracking” catalítico uma vez que é das mais usadas na caracterização da acidez de catalisadores heterogéneos.

Esta reacção é utilizada industrialmente, sendo a responsável pela produção de mais de 50 % da gasolina do mundo. A alimentação é composta por uma mistura de parafinas, compostos nafténicos e hidrocarbonetos aromáticos. Esta mistura é aquecida e misturada com um catalisador sólido num reactor de leito fluidizado (FCC) [70,71]. A composição do catalisador e as condições da reacção são seleccionadas de modo a maximizar o rendimento em fracção de gasolina [71].

O aparecimento do “cracking” catalítico surge por volta de 1920 com a introdução de sílica-aluminas sintéticas como catalisadores heterogéneos, ocorrendo um aumento de rendimento e selectividade relativamente ao primeiro processo comercial até aí existente, o “cracking” térmico, que vinha a ser utilizado durante mais de 25 anos.

Mais tarde, em 1960, um grande avanço foi conseguido por Plank *et al.* [72] que utilizaram zeólitos como catalisador no “cracking” catalítico. As propriedades destes sólidos trouxeram um grande benefício no “cracking” causando um aumento acentuado



O facto de a razão transferência de hidrogénio / “cracking” ser mais elevada nos zeólitos do que nas sílicas – aluminas deve-se a uma maior proximidade dos centros ácidos protónicos [1].

As reacções terminais correspondem à regeneração do catalisador. Envolvem transferência de protões na superfície, desadsorção de olefinas e regeneração dos centros ácidos de Brønsted, ou a transferência do protão pode ocorrer no ião carbénio, que desadsorve as parafinas e regenera um centro ácido de Lewis.

A distribuição de produtos que se obtém depende do número, força, localização e tipo dos centros ácidos [73].

ii. Espectroscopia de infravermelho

A radiação na região do infravermelho ($4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$) foi descoberta em 1800 por Frédéric Hershel [12,60].

O desenvolvimento nos últimos anos veio trazer um avanço na espectroscopia de infravermelhos com a introdução dos aparelhos com a transformada de Fourier onde, em vez de obter um espectro fazendo medições a várias frequências de radiação, se obtém um interferograma que contém a informação necessária para a construção do espectro convencional através de uma transformada de Fourier [3].

O espectro de infravermelho pode ser apresentado sob a forma de percentagem de transmitância ou absorvância em função do número de onda, como se exemplifica na Figura 13. A relação entre a absorvância e a transmitância pode ser expressa pela lei de Beer- Lambert através da equação $A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log (I_0/I_t)$, onde $T=I_0/I_t$, logo $A = -\log T$. ε representa a absorvatividade molar, c a concentração molar, l a espessura da célula, I_0 a intensidade da luz incidente e I_T a intensidade da luz transmitida. Podemos ainda dizer, que se a radiação atravessa um meio sem haver absorção, então a absorvância desta é zero e a percentagem de transmitância é 100%.

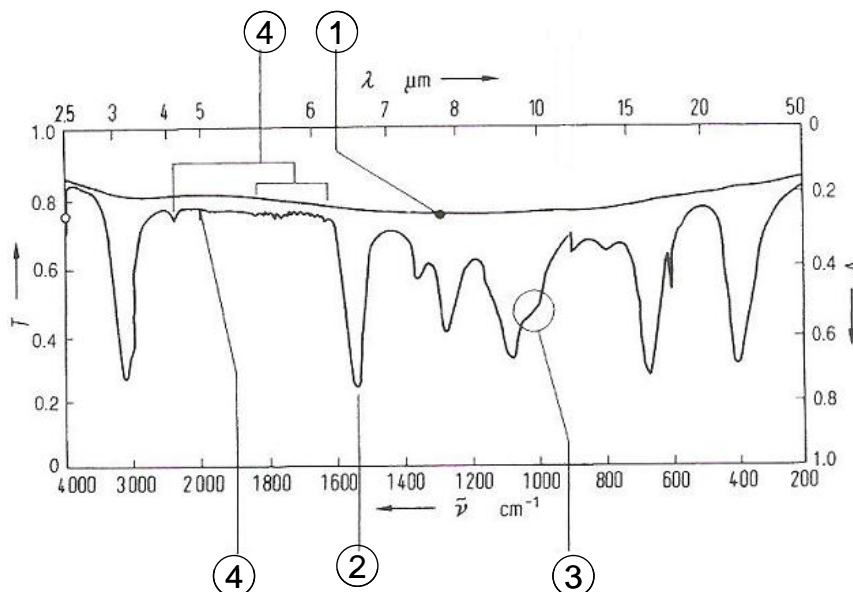


Figura 13 – Exemplo de um espectro na região do infravermelho.

Onde:

- 1) Linha de base;
- 2) Máximo de absorção, isto é, mínimo de transmitância e máximo de absorvância. Significa a posição de máxima absorção de radiação pela molécula no espectro de energia;
- 3) Duas bandas que não se encontram separadas;
- 4) Ruído que pode dever-se ao aparelho ou a absorção das moléculas de dióxido de carbono e água do ar [74].

O espectro de infravermelho de um composto é essencialmente constituído pela sobreposição das bandas de grupos funcionais específicos, embora as fracas interacções com os átomos vizinhos, da molécula, imponham o carácter de individualidade ao espectro de cada composto. Na análise qualitativa, um dos aspectos mais importantes a considerar no espectro infravermelho é a relação que existe entre a absorção ou ausência de absorção em regiões de frequência específica e a presença de grupos vibracionais específicos e vibrações de deformação, assim como, nalguns casos, com a relação entre grupos e o resto da molécula. Assim, por interpretação do espectro é possível estabelecer que certos grupos funcionais se encontram presentes, enquanto outros estão ausentes [60].



Para a escolha da molécula sonda existem critérios de selecção que foram formulados por Paukshtis e Yurchenko [75], Knozinger [76], e mais tarde por Lercher *et al.* [77], sendo enunciados os mais importantes de seguida:

1. Deve ser detectada uma resposta no espectro que é induzida pela interacção de um ácido com uma base, ou seja entre a molécula sonda e os centros ácidos, fornecendo uma clara distinção entre os centros ácidos de Brönsted e os centros ácidos de Lewis;
2. As moléculas sonda devem, de preferência, reagir apenas com os centros ácidos;
3. Os desvios das frequências induzidas pela interacção ácido-base devem ser superiores à largura de banda no seu modo normal de vibração, isto é, devem poder ser medidos com rigor suficiente;
4. A molécula sonda deve ter uma basicidade suficientemente forte para ter uma interacção óptima com o centro ácido;
5. A molécula sonda utilizada deve proporcionar uma elevada especificidade, de modo a possibilitar a distinção de centros ácidos do mesmo tipo mas de força diferente;
6. As dimensões da molécula sonda devem ser tais que consiga ter acesso a todos os centros ácidos da rede porosa do catalisador;
7. A reactividade da molécula sonda na gama de temperaturas e pressões do ensaio deve ser baixa, de modo a evitar que interacção ácido – base conduza a transformações químicas [78].

As moléculas sonda mais utilizadas neste tipo de estudos são as aminas, amoníaco e piridina existindo também trabalhos onde se recorre a outras bases como nitrilos, éteres, cetonas e aldeídos, alcenos, monóxido de carbono, alcanos, água e metanol, onde a sua basicidade diminui pela ordem apresentada. Algumas destas bases têm algumas limitações, como a baixa basicidade, não ocorrendo uma interacção suficientemente forte, impedimentos estéricos e elevada reactividade [78].

Relativamente ao amoníaco é uma base de Lewis forte e de tamanho pequeno (0,260 nm [6]) não existindo limitações difusionais na rede porosa dos zeólitos. Após adsorção, esta molécula é detectada pelas bandas a 1450 e a 3130 cm^{-1} que correspondem à vibração da espécie protonada (NH_4^+) e também pelas bandas que



correspondem à vibração das espécies resultantes da coordenação com os centros ácidos apróticos a 1250, 1630 e a 3330 cm^{-1} no espectro de infravermelho.

Devido a ser uma base muito forte, a ligação do amoníaco com os centros ácidos é extremamente forte. Portanto, não é considerada a molécula sonda ideal para caracterizar os centros ácidos de forças diferentes [78].

As aminas, em particular a trimetilamina e n-butilamina, tal como o amoníaco quando adsorvido nos centros ácidos apróticos apresenta uma banda a 1605 cm^{-1} e as espécies protonadas bandas a 1590 cm^{-1} (deformação simétrica) e 1510 cm^{-1} (deformação assimétrica). A interação entre estas moléculas sonda e os centros ácidos é menos intensa que no caso do amoníaco devido ao seu maior tamanho, tornando mais difícil a adsorção em algumas redes porosas, mesmo sendo uma base mais forte. Deste modo, em alguns catalisadores como os zeólitos que contêm poros de pequenas dimensões, estas moléculas sonda não são as mais adequadas [78].

A piridina é uma base mais fraca que o amoníaco mas foi demonstrado por Parillo *et al.* [79] que é mais facilmente protonada que o amoníaco e o ião formado (piridínio) é termicamente mais estável que o ião amónio. A sua interacção com os centros ácidos revela diversas bandas de acordo com os centros ácidos presentes na amostra. A piridina pode estabelecer ligações por coordenação (em centros de Lewis – PyL), por ligações de hidrogénio (em centros de Brönsted fracos – $\text{Py} \cdots \text{H}$) ou por protonação com formação de um complexo iónico (em centros de Brönsted de acidez moderada ou forte – PyH^+) como se pode verificar na figura seguinte [12,80].

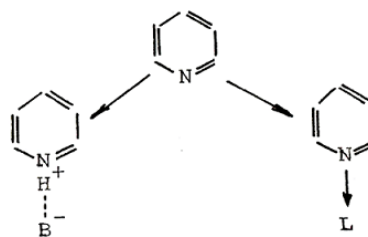


Figura 14 – Interação dos centros de Brönsted e de Lewis com a piridina [62].

Os modos de vibração do espectro de adsorção da piridina nos centros ácidos do zeólito são 8a, 8b, 19a e 19b [12]. Na tabela seguinte estão apresentados os valores das bandas correspondentes do espectro de infravermelho.



Tabela 2 – Valores das diversas bandas características do espectro de infravermelho [12,80].

Modo de vibração	Tipo de interação		
	PyL (cm^{-1})	Py \cdots H (cm^{-1})	PyH ⁺ (cm^{-1})
8a	1620	1614	1638
8b	1575	1593	1627
19a	1490	1490	1490
19b	1455	1438	1545

Os modos de vibração mais usados para distinguir os centros ácidos de Brønsted dos de Lewis são os 8a e 19b.

Tal como as aminas, a piridina também é uma molécula com dimensões elevadas (0,585 nm [6]) e para algumas amostras de poros mais estreitos torna-se difícil a caracterização dos centros ácidos [78]. No entanto, permite uma clara distinção das bandas correspondentes à presença dos centros ácidos de Brønsted e de Lewis no espectro de infravermelho, independentemente da natureza do material [69].

CAPÍTULO II

Preparação das

amostras



- Separou-se o sólido por centrifugação e colocou-se na estufa a secar durante toda a noite à temperatura de 90 °C;
- Realizaram-se três permutas iónicas, cada uma com a duração de 3 horas, usando uma solução de nitrato de amónio com concentração 1 M para garantir a permuta dos iões sódio por amónio. Utilizou-se um volume de 50 cm³/g de zeólito e uma temperatura de tratamento de 80 °C;
- Separou-se o sólido por centrifugação e colocou-se na estufa a secar durante toda a noite à temperatura de 90 °C;
- Como o zeólito se encontrava na forma amónio, efectuou-se uma calcinação, de acordo com o perfil térmico que se encontra no anexo I.3, para obter a forma protónica.

Tal como foi referido anteriormente, procedeu-se também à optimização das condições da dessilicação para o zeólito MOR (nomeadamente a concentração da solução de NaOH, temperatura e duração do tratamento alcalino), visto este ser um catalisador com grande aplicação. A mordenite é um catalisador com aplicação industrial na área da catálise heterogénea, nomeadamente na empresa Shell na isomerização de alcanos C₅ – C₆ e aromáticos C₈, sendo também utilizado em processos comerciais de petroquímica, como a dismutação e transalquilação do tolueno [1]. É ainda de referir que este zeólito é usado como catalisador pela empresa DOW Chemical na produção de cumeno [54].

Na Tabela 3 encontra-se um resumo com a designação adoptada para as amostras estudadas com a variação dos vários parâmetros experimentais (concentração de NaOH, temperatura e tempo).

De forma a facilitar a identificação das amostras de acordo com as condições experimentais a que foram sujeitas, optou-se pelo seguinte código de nomenclatura: nome da estrutura (de acordo com a IZA), concentração da solução de NaOH, temperatura a que foi realizado o tratamento alcalino e o respectivo período de duração.



Tabela 3 – Condições experimentais usadas na preparação das várias amostras.

Amostra	[NaOH] (M)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
¹ BEA01T25t30	0,1	25	30
¹ BEA02T65t30	0,2	65	30
¹ MFI02T65t30	0,2	65	30
¹ FER05T75t600	0,5	75	600
¹ MOR02T85t60	0,2	85	60
MOR02T50t60	0,2	50	60
MOR02T100t60	0,2	100	60
MOR02T85t30	0,2	85	30
MOR02T85t120	0,2	85	120
MOR02T85t240	0,2	85	240
MOR02T85t600	0,2	85	600
MOR01T85t120	0,1	85	120
MOR05T85t120	0,5	85	120
MOR1T85t120	1,0	85	120

¹ Amostras com as condições experimentais indicadas por Groen *et al.* [46].

Além das amostras anteriormente referidas, também se realizou a dessilicação através da radiação microondas.

O desenvolvimento da tecnologia de microondas ocorreu principalmente durante a II guerra mundial. Os fornos de microondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50, a partir dos anos 80 esse tipo de energia passou a ser utilizado em laboratórios de química. Em química, a energia microondas é utilizada para diversas finalidades, tais como secagem de amostras, sínteses, extração de compostos orgânicos e mineralização de amostras orgânicas e inorgânicas [81].

No caso da síntese de zeólitos utilizando energia microondas verificam-se algumas vantagens comparativamente com os métodos tradicionais. Usando radiação microondas ocorre uma formação de produto mais rápida e uniforme e com menos impurezas. A primeira patente de síntese de zeólitos com utilização de radiação microondas data de 1988. O trabalho patentado foi desenvolvido na Mobil e é referente à síntese dos zeólitos NaA e ZSM-5 [82].



A radiação microondas é um tipo de energia electromagnética com frequência na faixa de 10^3 a 10^4 MHz. Esta radiação não-ionizante causa migração de iões e rotação de dipolos, mas não causa mudanças na estrutura molecular. O aquecimento de um material por radiação microondas dá-se devido à interacção da radiação electromagnética com o dipolo eléctrico da molécula. Um atributo importante do aquecimento por microondas é a absorção directa da energia pelo material a ser aquecido, ao contrário do que ocorre quando o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do recipiente de reacção para a solução [82,83].

É importante referir que até aos dias de hoje, não temos conhecimento da existência de publicações que relatem a utilização de radiação de microondas em tratamentos de dessilicação.

A preparação destas amostras consistiu num tratamento básico com solução de NaOH com a mesma proporção de zeólito/solução usada anteriormente, mas sujeito à radiação microondas. Realizou-se a dessilicação em tubos abertos (pressão atmosférica) e fechados (aumento de pressão com duração do tratamento), variando apenas o tempo (5 e 15 minutos) sendo a concentração da solução de NaOH de 0,2 M e a temperatura de 85 °C (impôs-se a temperatura e o aparelho foi variando a potência de modo a manter a temperatura constante).

Na Tabela 4 apresenta-se um resumo das condições experimentais usadas para preparar as amostras.

Tabela 4 – Condições experimentais usadas para preparar as várias amostras.

Amostra	[NaOH] (M)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tipo de tubos
MOR02T85t5	0,2	85	5	Aberto
MOR02T85t15	0,2	85	15	Aberto
MOR02T85t5Fech	0,2	85	5	Fechado
MOR02T85t15Fech	0,2	85	15	Fechado



II.2. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura

Neste ponto do trabalho apresentam-se os resultados da caracterização das amostras de partida e das amostras dessilicadas de acordo com Groen *et al.* [46] através da técnica de difracção de raios X e de microscopia electrónica de varrimento. A descrição das técnicas, bem como as instalações utilizadas encontram-se nos anexos II.1 e II.2.

II.2.1. Difracção de raios X

Esta técnica foi utilizada com o objectivo de identificar as estruturas cristalinas das amostras mãe, por confrontação com os difractogramas que se encontram publicados no site do IZA, e de verificar a cristalinidade das mesmas estruturas após os tratamentos efectuados.

A comparação dos difractogramas das amostras mãe MOR, MFI, BEA e FER presentes nas Figura 15 à Figura 18, com os difractogramas da bibliografia, podemos constatar que a posição e intensidade relativa dos picos é concordante.

Nas Figura 15 à Figura 18 apresentam-se os difractogramas das amostras iniciais e dessilicadas.

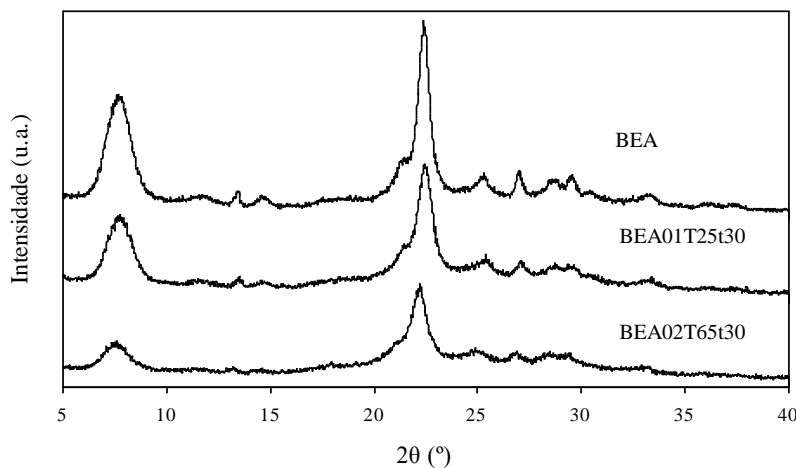


Figura 15 – Difractogramas para as amostras do zeólito BEA.

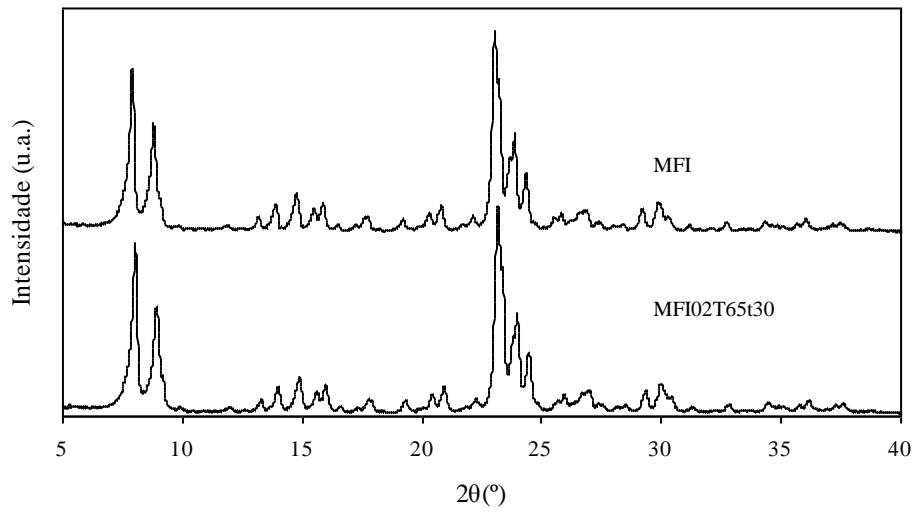


Figura 16 – Difractogramas para as amostras do zeólito MFI.

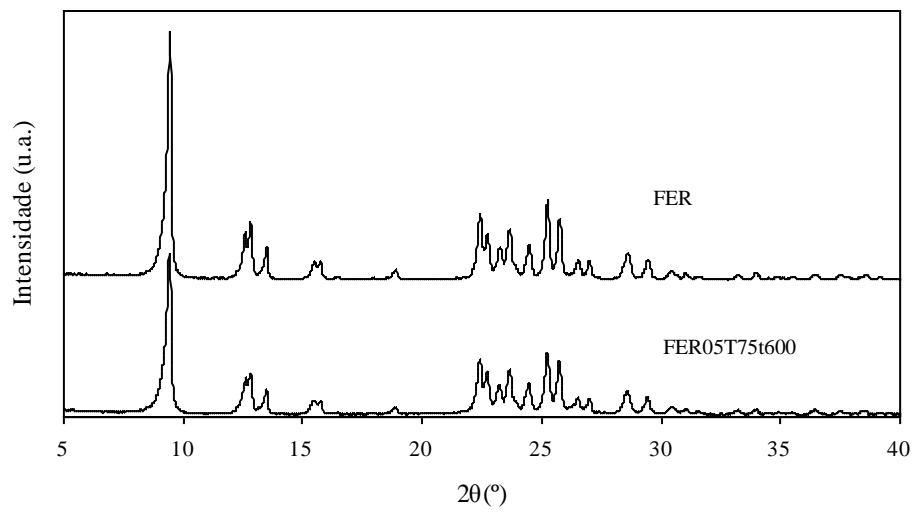


Figura 17 – Difractogramas para as amostras do zeólito FER.

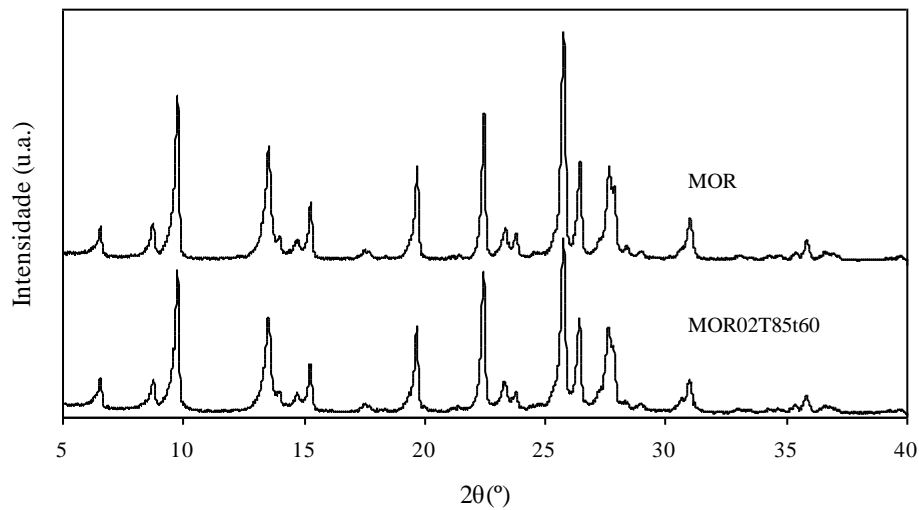


Figura 18 – Difractogramas para as amostras do zeólito MOR.

Para as estruturas BEA, FER e MOR verifica-se que o tratamento alcalino provoca uma perda de cristalinidade, o que se observa nos difractogramas através da diminuição da intensidade dos picos. Este facto pode ser explicado pela remoção parcial de Si da rede do zeólito, não levando contudo a uma extensa amorfização da estrutura [44]. No caso da estrutura BEA, podemos ainda dizer que à medida que a concentração de base aumenta, isto é, que o tratamento vai sendo efectuado com condições mais severas ocorre uma diminuição progressiva da cristalinidade.

No caso da estrutura MFI, a preservação da cristalinidade é evidente uma vez que os difractogramas da estrutura mãe e a amostra sujeita a tratamento alcalino são praticamente coincidentes.

Os resultados obtidos não coincidem com os apresentados no estudo realizado por Groen *et al.* [46], pois, por um lado, estes autores observaram perda de cristalinidade em todas as amostras e, por outro, no nosso estudo a intensidade dos picos tem uma diminuição menos acentuada.



Para melhor concluir acerca da cristalinidade das amostras determinaram-se as percentagens de cristalinidade que se encontram na Tabela 5. Os cálculos foram feitos recorrendo ao programa *Peak fit*® onde foram determinadas as áreas dos picos de difracção e utilizando a seguinte expressão:

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

Consideram-se os picos entre 15 e 30 ° em 2θ.

Tabela 5 – Percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas por tratamentos com microondas.

Amostra	% Cristalinidade
BEA01T25t30	92
BEA02T65t30	52
MFI02T65t30	99
FER05T75t600	91
MOR02T85t60	87

Analisando os resultados obtidos podemos confirmar as afirmações feitas anteriormente. Com efeito, nota-se o decréscimo acentuado da percentagem cristalinidade para a amostra BEA02T65t30, isto é, perde-se cerca de metade da cristalinidade.

Para a amostra MFI02T65t30 obtemos o valor de 99%, o que indica que não se provocaram alterações estruturais.

Para as restantes amostras verifica-se uma diminuição ligeira de perda de cristalinidade, como já se tinha detectado nos difractogramas.



II.2.2. Microscopia electrónica de varrimento

Esta técnica é utilizada para a caracterização morfológica dos zeólitos, permitindo determinar a forma das cristalites bem como o seu tamanho.

Na Figura 19 apresentam-se as imagens relativas às amostras mãe e dessilicadas.

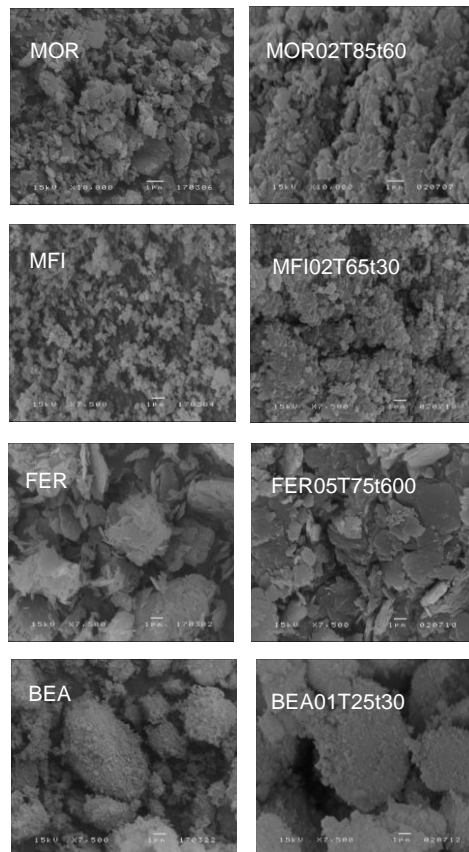


Figura 19 – Imagens SEM para os zeólitos mãe e dessilicados.

As imagens dos zeólitos de partida mostram que, em todos os casos, os cristais são muito pequenos, sendo difícil tirar alguma conclusão acerca do tamanho e forma das cristalites. Através das imagens de SEM apenas é possível constatar que as dimensões dos cristais são inferiores a $1\mu\text{m}$, visto esta dimensão corresponder a um aglomerado de vários cristais.

Todas as amostras evidenciam um elevado grau de agregação, principalmente o zeólito BEA.

Os zeólitos MOR e FER são os que apresentam cristalites com dimensões menores e as condições de dessilicação nestes materiais foram as mais severas para a formação de mesoporosidade. Sendo assim observa-se uma dissolução parcial da



superfície externa dos cristais, nomeadamente para as amostras MOR02T85t60 e FER05T75t600 (Figura 19 b, f) enquanto que para as amostras MFI02T65t30 e BEA01T25t30 (Figura 19 d, h) a superfície externa permanece aparentemente intacta. Um resultado idêntico é apresentado no estudo efectuado por Groen *et al.* [46], em que para a amostra MFI dessilicada não evidencia dissolução da superfície exterior dos cristais, enquanto que a amostra FER dessilicada já apresenta esta dissolução. A utilização de condições severas para a estrutura MFI também promove a sua dissolução, o que evidencia a importância, da optimização das condições do tratamento de dessilicacão para a formação de mesoporos sem dissolução da superfície exterior.

Tal como no caso do estudo de Groen *et al.* [46] as amostras de partida podem não ser as que permitem uma análise mais detalhada do efeito dos tratamentos, pois são constituídas por cristais de pequenas dimensões. No entanto, têm a vantagem de serem estruturas que são usadas industrialmente.



II.3. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR

Neste passo do trabalho procedeu-se à optimização das condições do tratamento alcalino para o zeólito MOR, em que se efectuou um estudo para a temperatura, tempo e concentração da solução de NaOH.

II.3.1. Difracção de raios X

Para as várias amostras onde se realizou o estudo do efeito da variação de temperatura, tempo e concentração efectuou-se difracção de raios X, para verificar a cristalinidade das estruturas depois do tratamento alcalino. Nas Figura 20 à Figura 22 são apresentados os difractogramas para as várias amostras preparadas.

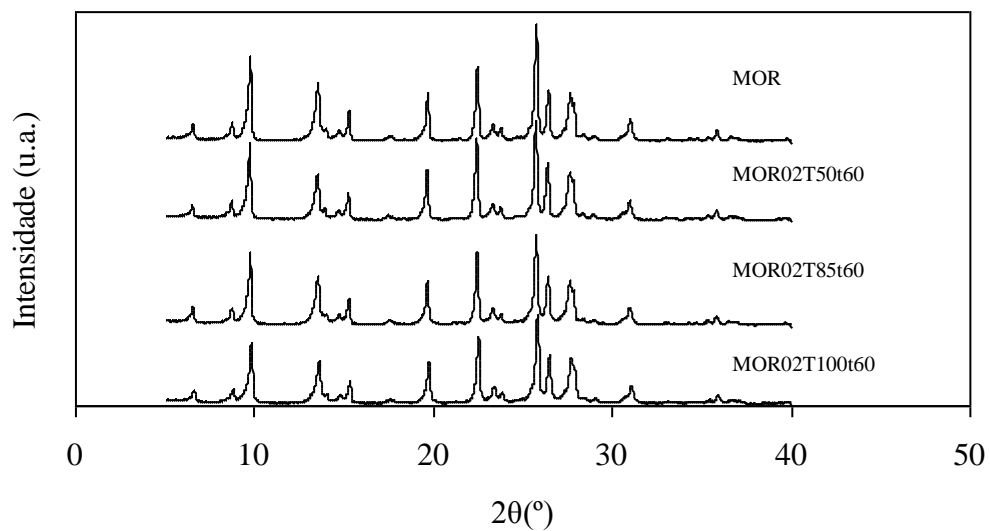


Figura 20 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.

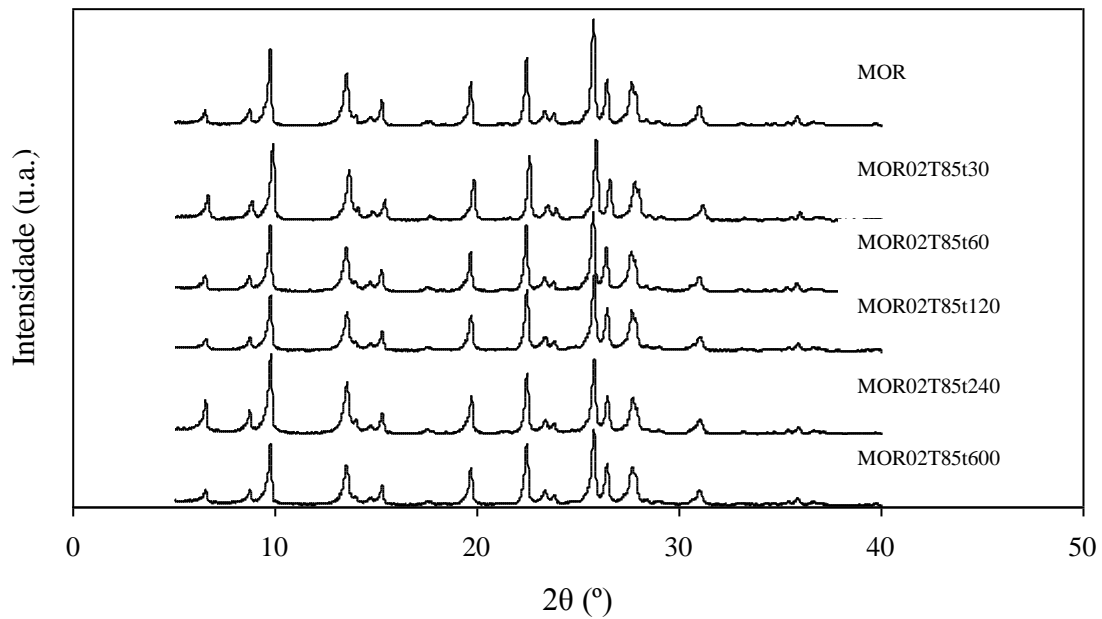


Figura 21 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.

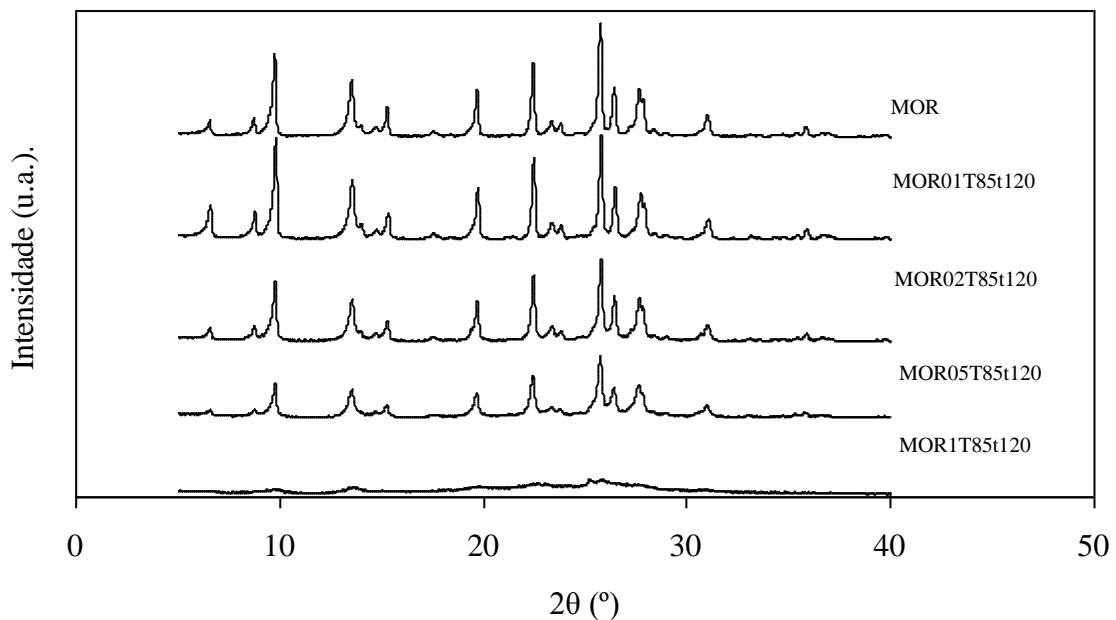


Figura 22 – Difractogramas das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração.

Pelos difractogramas apresentados nas figuras anteriores verifica-se que o aumento da temperatura, do tempo ou da concentração da solução de NaOH provocou alguma perda de cristalinidade. A variação de concentração foi o parâmetro



experimental com maior influência na cristalinidade, verificando-se que a estrutura MOR1T85t120 (que foi dessilicada com uma solução de NaOH com concentração 1M) ficou totalmente amorfa.

Na Tabela 6 apresentam-se os valores de cristalinidade para as várias amostras preparadas neste estudo de otimização. Os valores foram determinados da mesma maneira como se referiu anteriormente (ver ponto 2.2.1.).

Tabela 6 – Percentagem de cristalinidade para as várias amostras do estudo de otimização.

	Amostra	% Cristalinidade
Variação da temperatura	MOR02T50t60	89
	MOR02T85t60	86
	MOR02T100t60	75
Variação do tempo	MOR02T85t30	87
	MOR02T85t60	86
	MOR02T85t120	83
	MOR02T85t240	76
	MOR02T85t600	74
Variação da concentração	MOR01T85t120	86
	MOR02T85t120	83
	MOR05T85t120	74
	MOR1T85t120	24

Através dos resultados obtidos podemos verificar para todas as amostras uma diminuição da cristalinidade à medida que a temperatura, o tempo e a concentração aumentam, como já se tinha verificado nos difractogramas anteriores.

Para a amostra MOR1T85t120 obtem-se um valor de percentagem de cristalinidade muito pequeno, o que confirma a amorfização da amostra da Figura 22.

Tirando o caso externo da amostra MOR1T85t120 a perda de cristalinidade atinge no máximo valores de 25 %.



II.3.2. Microscopia electrónica de varrimento

Na Figura 23 apresentam-se as imagens de microscopia electrónica de varrimento para as amostras sujeitas a tratamento mais severos, isto é, a amostra sujeita à temperatura de 100 °C, a amostra tratada durante 600 min e a amostra tratada com solução de NaOH de concentração 1 M.

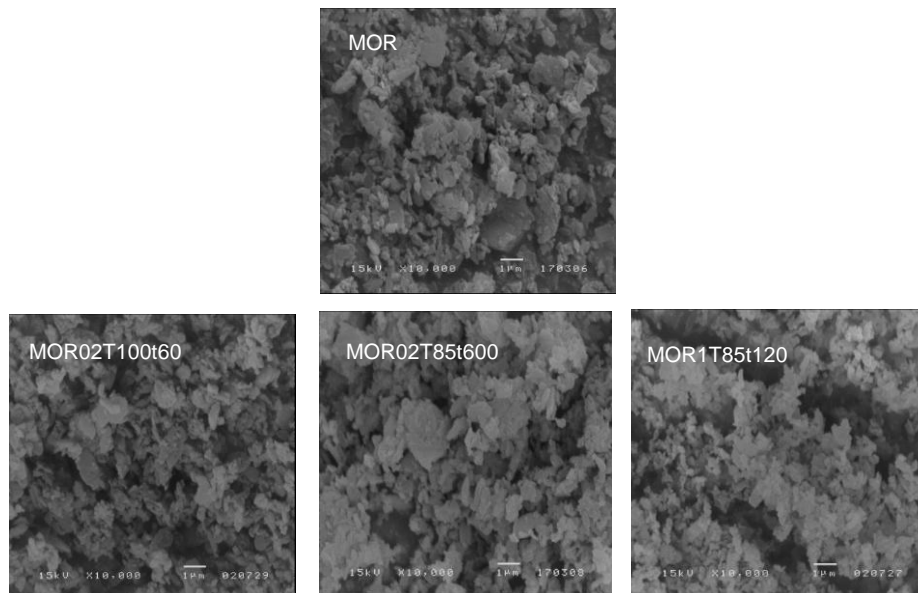


Figura 23 – Imagens SEM para o zeólito MOR e para as amostras sujeitas a tratamento severo.

Como já foi referido anteriormente, é difícil tirar alguma conclusão acerca do tamanho e forma das cristalites uma vez que os cristais são muito pequenos.

No entanto, em todas as amostras mas principalmente em MOR02T85t600 e MOR1T85t120 verifica-se uma fragmentação dos cristais da amostra inicial em pequenos cristais. Estes resultados estão de acordo com o difractograma da Figura 22, em que se obtém percentagens de cristalinidade baixas principalmente para a amostra MOR1T85t120 que apresenta um valor de 24%.

No estudo de Groen *et al.* [46] verifica-se que no caso do zeólito MFI, para condições extremas (temperatura 80 °C, tempo 300 min e concentração de NaOH 0,2 M) ocorre igualmente a dissolução da superfície externa dos cristais, apesar de neste estudo onde se realizaram tratamentos à estrutura da MOR não se referirem os resultados da análise morfológica da amostras dessilicada. Pode acrescentar-se que na literatura a análise morfológica da MOR dessilicada é apresentada apenas por Groen *et*



al. [47], tendo as amostras sido sujeitas às condições de temperatura de 65 °C, tempo de 30 min e concentração de solução de NaOH de 0,2 M, não se observam modificações de superfície externa dos cristais em resultado do tratamento.

Segundo Groen *et al.* [22] a excessiva dissolução de silício conduz a amorfização da amostra, como se pode ver através da Figura 24 relativamente a um zeólito MFI que foi sujeito a um tratamento com carbonato de sódio de concentração 0,5 M durante 16 horas.

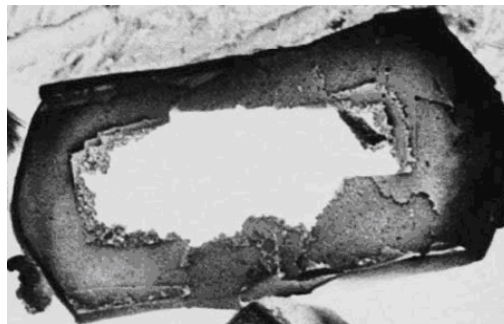


Figura 24 – Imagem de SEM do zeólito MFI dessilicado sob condições extremas [22].



II.4. Dessilicação através de radiação microondas

Procedeu-se à dessilicação do zeólito MOR recorrendo a radiações microondas com o objectivo de reduzir o tempo necessário do tratamento alcalino, utilizando um reactor de microondas que se encontra descrito no anexo I.2.

II.4.1. Difracção de raios X

Na Figura 25 mostram-se os difractogramas para as amostras dessilicadas utilizando radiação microondas.

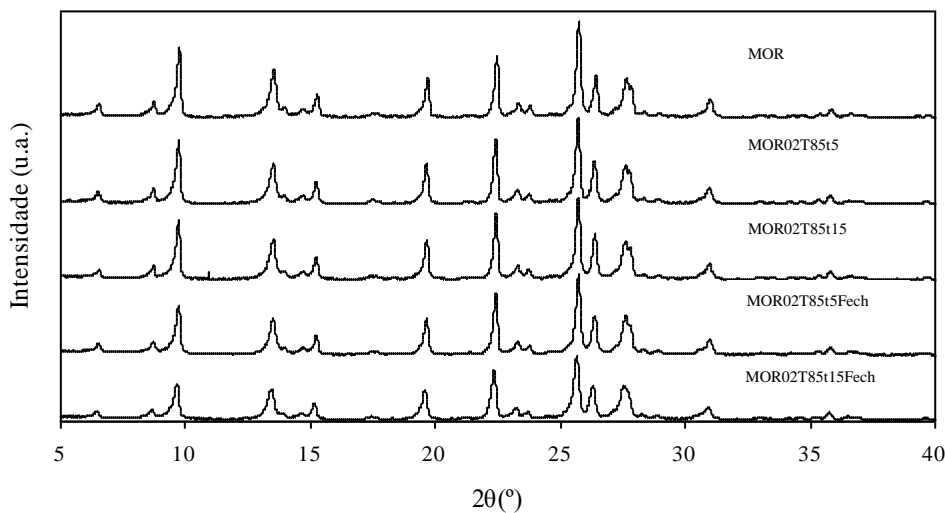


Figura 25 – Difractogramas para amostras tratadas com radiação microondas.

As amostras dessilicadas recorrendo a radiação microondas têm uma ligeira diminuição de cristalinidade. Para as amostras MOR02T85t5Fech e MOR02T85t15Fech, em que os tubos utilizados estavam fechados, isto é, com variação de pressão no interior, verifica-se uma maior perda de cristalinidade que nas amostras preparadas com os tubos abertos, isto é, à pressão atmosférica.



Na Tabela 7 apresentam-se as percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas com radiação microondas.

Tabela 7 – Percentagens de cristalinidade para as amostras dessilicadas através de radiação microondas.

Amostra	% Cristalinidade
MOR02T85t5	97
MOR02T85t15	92
MOR02T85t5Fech	87
MOR02T85t15Fech	86

Os valores da Tabela 7, mostram que as amostras dessilicadas com os tubos fechados apresentam uma maior perda de cristalinidade relativamente aos tubos abertos, como tinha já sido deduzido pela análise dos difractogramas da Figura 25. Os valores de percentagem de cristalinidade para os tubos fechados são praticamente iguais.

Confrontando os valores de percentagem de cristalinidade destas amostras com as dessilicadas pelo método convencional com concentração de NaOH de 0,2 M e temperatura de 85 °C, variando apenas o tempo, (Tabela 6), podemos dizer que as amostras MOR02T85t5 e MOR02T85t15 apresentam sempre percentagens de cristalinidade superiores às amostras dessilicadas pelo método tradicional, enquanto que as amostras MOR02T85t5Fech e MOR02T85t15Fech apresentam valores semelhantes às amostras MOR02T85t30 e MOR02T85t60.

CAPÍTULO III

Caracterização

Textural



Neste capítulo descreve-se a caracterização textural das amostras realizada através da adsorção de azoto à temperatura de -196°C .

Determinou-se o volume microporoso, o volume total, o volume mesoporoso e a área externa de modo a podermos verificar a influência do tratamento de dessilicação na textura dos zeólitos. Estudou-se ainda a distribuição de tamanho de mesoporos para verificarmos a influência do tratamento alcalino nas dimensões dos poros formados.

III.1. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura

III.1.1. Isotérmicas de adsorção

A adsorção de azoto foi realizada à temperatura de -196°C recorrendo à instalação volumétrica automática ASAP 2010 cuja descrição se encontra no anexo III.1.

Na Figura 26 apresentam-se as isotérmicas dos zeólitos de partida e das amostras dessilicadas seguindo as condições experimentais indicadas por Groen *et al.* [46].

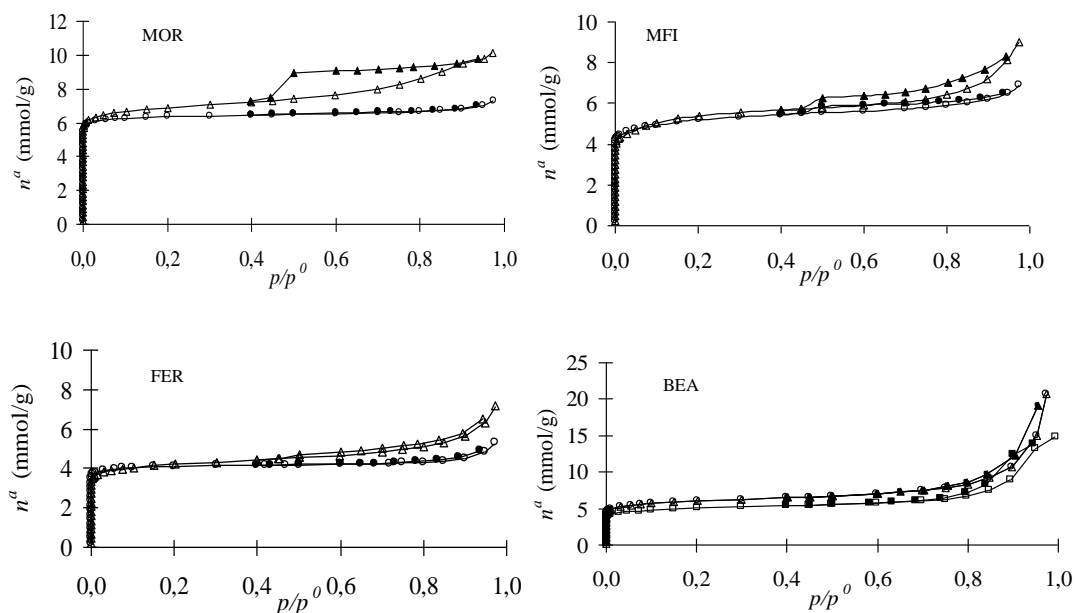


Figura 26 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção a -196°C para os zeólitos mãe (círculos) e para as amostras dessilicadas (triângulos). Os símbolos abertos e fechados representam pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente. No caso do zeólito BEA existe mais uma amostra (quadrados) que é a amostra dessilicada BEA02T65t30.



Na Tabela 8 estão os dados relativos às propriedades texturais para as amostras mãe e dessilicadas. A área externa (A_{ext}) e o volume microporoso (V_{micro}) foram determinados através do método α_s e o volume mesoporoso (V_{meso}) pela subtração do volume microporoso ao volume total (V_T), o qual corresponde à quantidade adsorvida a p/p^0 aproximadamente de 0,95.

Tabela 8 – Propriedades texturais para as amostras mãe e dessilicadas.

Zeólito	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	A_{ext} ($m^2 g^{-1}$)
MOR	0,20	0,05	0,25	39
MOR02T85t60	0,19	0,16	0,34	123
MFI	0,15	0,08	0,23	65
MFI02T65t30	0,15	0,14	0,29	81
FER	0,14	0,03	0,17	19
FER05T75t600	0,11	0,12	0,23	80
BEA	0,17	0,49	0,66	229
BEA01T25t30	0,17	0,49	0,66	229
BEA02T65t30	0,14	0,42	0,56	171

Em consonância com a discussão feita pela análise das isotérmicas, os valores da Tabela 8 mostram que, excepto no caso da BEA, o tratamento alcalino conduziu a um desenvolvimento importante da mesoporosidade.

As amostras MOR02T85t60 e FER05T75t600 apresentam um volume mesoporoso que é mais do triplo do que o observado para as estruturas mãe correspondentes. Em simultâneo com o desenvolvimento mesoporosidade, observa-se que o desaparecimento de uma pequena fracção do volume microporoso. Concretamente, a amostra FER dessilicada teve uma perda que corresponde a 20% do volume microporoso inicial e a MOR dessilicada de 5%, evolução que está de acordo com as modificações estruturais evidenciadas pelos difractogramas (ver capítulo II), em que apresentam uma percentagem de cristalinidade de 91 % e de 87 %, respectivamente.

Nas amostras MOR e FER também foi onde existiu um maior aumento da área externa, cerca de 70% para a MOR e 90% para a FER. Este resultado pode dever-se ao tipo de estruturas. Assim o zeólito MOR é uma estrutura monodimensional podendo tornar-se, com a formação de mesoporos, numa estrutura bidimensional ou tridimensional por interligação de canais [54]. A FER é uma estrutura com poros muito pequenos, tendo sido sujeita a um tratamento de dessilicação acentuadamente mais agressivo comparativamente com as outras amostras (temperatura 75 °C, tempo 600 min



e concentração de solução de NaOH 0,5 M) daí que a evolução dos parâmetros texturais tenha sido mais pronunciada. Podemos referir que nas imagens de SEM apresentadas no capítulo II se verifica uma dissolução parcial da superfície externa dos cristais das amostras dessilicadas, conduzindo deste modo a uma maior área externa. Este facto é mais evidente para a amostra FER dessilicada.

É interessante notar que, em desacordo com os dados reportados pelo Groen *et al.* [46], o volume microporoso da amostra MFI02T65t30 não é alterada após o tratamento dessilicação e curiosamente esta é a estrutura onde volume mesoporoso apresentou o menor aumento.

Segundo a literatura [46], entre todas as estruturas estudadas a estrutura BEA é a que deverá conduzir a uma maior facilidade de extracção de Si, como resultado de ser uma rede menos estável que as restantes e dos canais interligados serem relativamente grandes, o que permite um transporte adequado dos iões hidroxilo. No entanto, tal como se referiu anteriormente, os resultados obtidos para a amostra BEA01T25t30 não evidenciam, ao invés do que se observa para todas as outras amostras, qualquer aumento da estrutura mesoporosa. Estes resultados estão muito provavelmente relacionados com o facto de neste estudo terem sido usadas estruturas BEA e MFI com razões Si/Al muito menores do que das estruturas estudadas por Groen *et al.* [46]. Na verdade, em outro estudo, centrado no zeólito MFI, estes autores chegaram à conclusão de que o desenvolvimento mesoporoso depende da razão Si/Al da estrutura, sendo particularmente importante para valores elevados [34].

Por outro lado, o zeólito BEA utilizado no presente estudo tem um volume microporoso muito menor do que a da estrutura usada por Groen *et al.* [46], sugerindo que a amostra utilizada neste trabalho será menos cristalina, o que também poderia influenciar o processo dessilicação.

Para a amostra BEA02T65t30 houve uma diminuição do volume microporoso, bem como do volume mesoporoso, o que se sugere que o tratamento efectuado gerou uma perda de cristalinidade da amostra, como se verificou pelo valor de percentagem de cristalinidade de 52 % no capítulo II.



III.1.2. Distribuição de tamanho de mesoporos

A distribuição de tamanho de mesoporos foi realizada de acordo com o método de Broekhoff-de Boer [84] em uma versão simplificada com a equação de Frenkel-Halsey-Hill (BdB-FHH). Na Figura 27 estão representadas as distribuições de mesoporos para os zeólitos estudados.

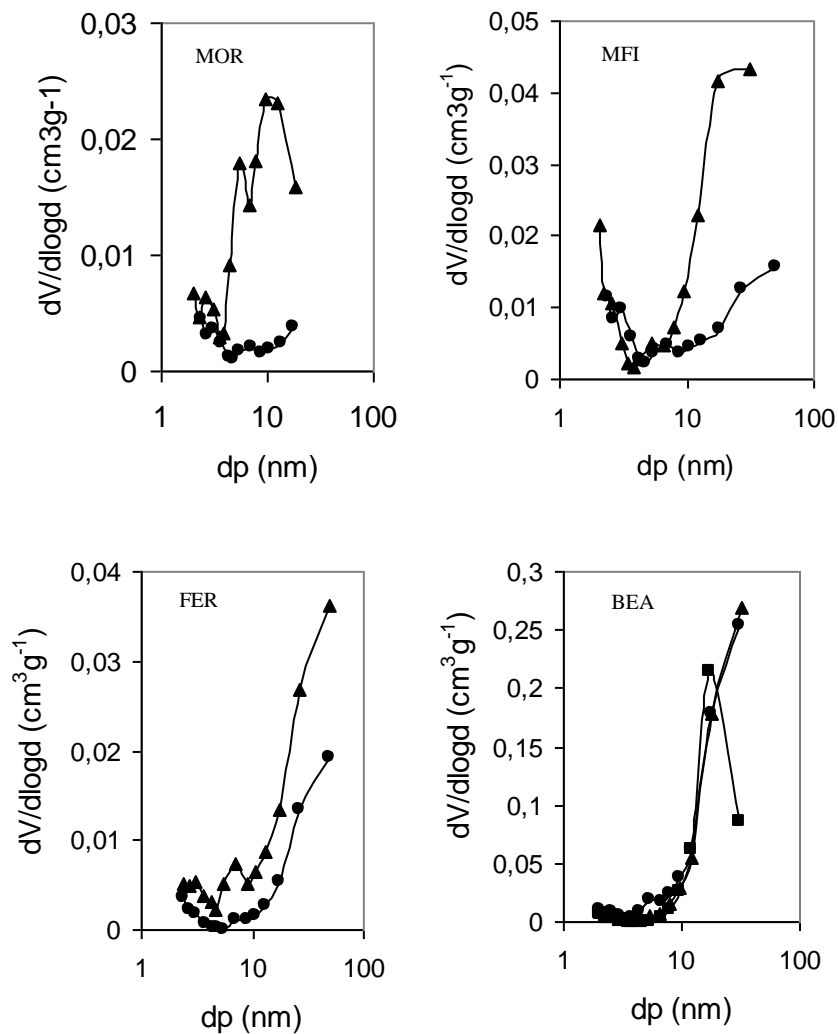


Figura 27 – Distribuição de tamanho de mesoporos para os zeólitos mãe (círculos) e para as amostras dessilicadas (triângulos). No caso do zeólito BEA existe mais uma amostra (quadrados) que é a amostra dessilicada BEA02T65t30.



Os materiais de partida MOR, MFI e FER apresentam, como seria de esperar, curvas de distribuição onde se comprova que estes materiais não apresentam uma estrutura mesoporosa desenvolvida.

Tal como se verificou pela análise das isotérmicas de adsorção de azoto, a amostra BEA apresenta mesoporos, e como tal os resultados que se apresentam da Figura 27 denota presença duma distribuição larga de poros com diâmetros maiores que 10 nm.

A amostra MOR dessilicada parece apontar para uma distribuição bimodal em que podemos dizer que apesar de ter mesoporos com várias dimensões, os que se encontra em maior quantidade são mesoporos com dimensões por volta de 5 nm e de 10 nm.

Para as amostras MFI, FER e BEA dessilicadas as distribuições são unimodais. Para a amostra MFI dessilicada apresenta mesoporos com dimensões por volta de 30 nm e a amostra FER dessilicada apresenta por volta de 50 nm, verificando-se que em todos os casos o tratamento alcalino conduziu a um alargamento da distribuição de tamanho de mesoporos no sentido de se formarem poros de maior diâmetro.

A amostra BEA01T25t30 apresenta uma curva de distribuição coincidente com a da amostra mãe, o que seria previsível pois as isotérmicas sobrepõem-se. A amostra BEA02T65t30 que foi dessilicada em condições mais severas teve uma variação na distribuição de poros no sentido de se ter uma distribuição mais estreita centrada em poros com diâmetros por volta de 15 nm. Isto pode dever-se à perda de cristalinidade detectada nos difractogramas e também nas isotérmicas de adsorção em que o valor de moles adsorvidas de azoto diminuiu, relativamente ao que se observou para a amostra mãe e para a estrutura dessilicada em condições mais suaves.

Através da análise das isotérmicas e das distribuições de mesoporos podemos dizer que, de um modo geral, houve a criação de mesoporos nas amostras dessilicadas.



III.2. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR

III.2.1. Isotérmicas de adsorção

Na optimização das condições da dessilicação da amostra MOR procedeu-se à caracterização da porosidade através da adsorção de azoto a -196°C .

Influência da variação da temperatura de tratamento

Na Figura 28 apresentam-se as isotérmicas de adsorção das amostras onde se realizou o estudo do efeito da temperatura. Os resultados obtidos permitem verificar que em qualquer caso há um aumento acentuado do número de moles de azoto adsorvido na parte inicial das isotérmicas, o que confirma o carácter predominante microporoso dos sólidos.

Fez-se uma ampliação da zona inicial das isotérmicas (Figura 29) para se analisar melhor o efeito da dessilicação na microporosidade.

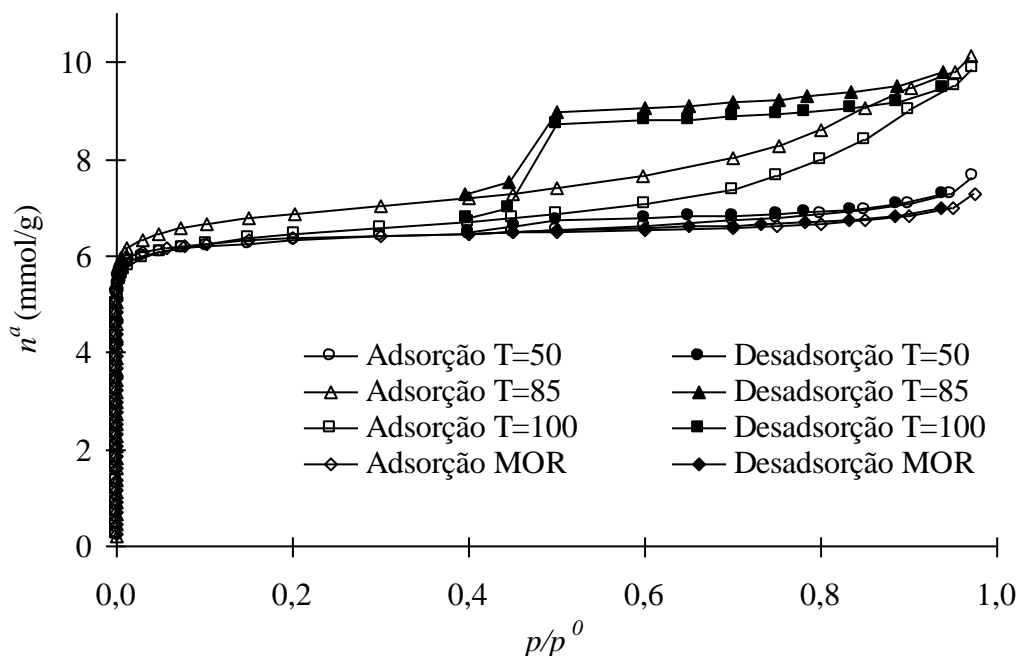


Figura 28 - Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196°C das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.

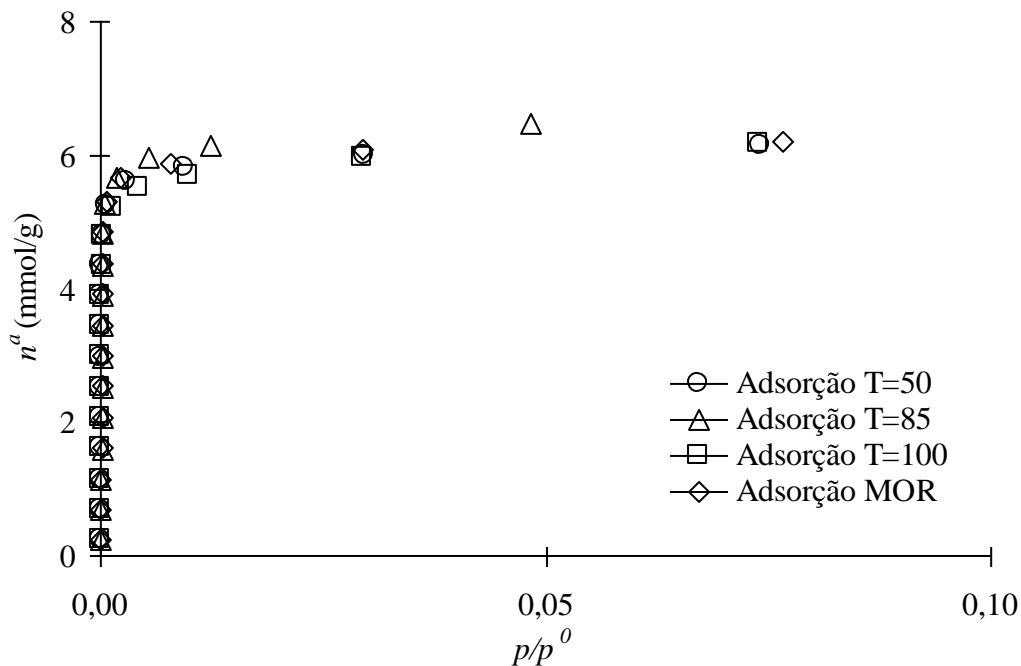


Figura 29 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura.

Constatamos que nas amostras dessilicadas observa-se uma diminuição progressiva do carácter rectangular das isotérmicas, o que indica que o tratamento básico provocou o deslocamento da distribuição do tamanho de microporos, no sentido de formação de microporos mais largos, que se preenchem a pressões relativas progressivamente mais elevadas. A excepção é a amostra MOR02T100t60 que foi dessilicada à temperatura de 100 °C e que teve uma diminuição do número de moles adsorvidas relativamente à amostra MOR02T85t60 devido a uma possível perda de cristalinidade da estrutura, obtendo-se um valor de cerca de 75 % de percentagem de cristalinidade, sendo possível que alguns microporos tenham sido destruídos.

Para pressões relativas mais elevadas observa-se, na Figura 28, que a amostra MOR02T50t60 tem um aumento de número de moles adsorvidas muito ligeiro comparativamente à amostra mãe, o que indica que o processo não gerou muitos mesoporos.

A amostra MOR02T85t60 e a amostra MOR02T100t60 têm um aumento acentuado do número de moles adsorvidas e surge a presença de uma forma de histerese do tipo H4, característico de estruturas mesoporosas.

Na amostra dessilicada à temperatura de 100 °C, bem como uma diminuição do número de moles adsorvido para toda a gama de pressões. Este facto pode dever-se a



uma parcial destruição da estrutura com se verifica através das imagens do SEM e dos difractogramas que demonstram perda de cristalinidade (ver capítulo II).

Deste modo, a temperatura escolhida para prosseguir o estudo foi de 85 °C, devido à amostra apresentar a melhor conjugação entre desenvolvimento da mesoporosidade e perda de cristalinidade.

Influência da variação do tempo de tratamento

Na Figura 30 apresentam-se as isotérmicas para a variação do tempo, com a temperatura óptima de 85 °C e a concentração de solução de hidróxido de sódio de 0,2 M.

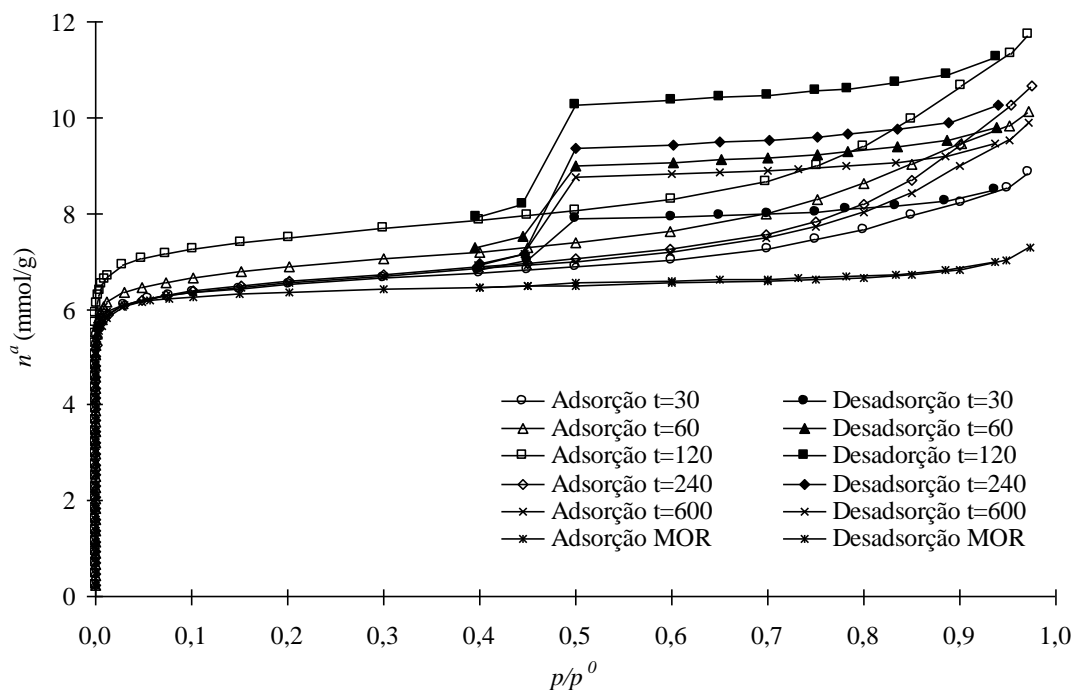


Figura 30 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.

Para a avaliar o efeito da variação do tempo procedeu-se à análise das isotérmicas de modo idêntico ao apresentado anteriormente, isto é, realizou-se uma ampliação da zona inicial das curvas para ser mais perceptível o efeito da dessilicação na microporosidade. Os resultados mostram que há um aumento acentuado do número de moles de azoto adsorvido na parte inicial das isotérmicas, o que confirma o carácter predominante microporoso dos sólidos.

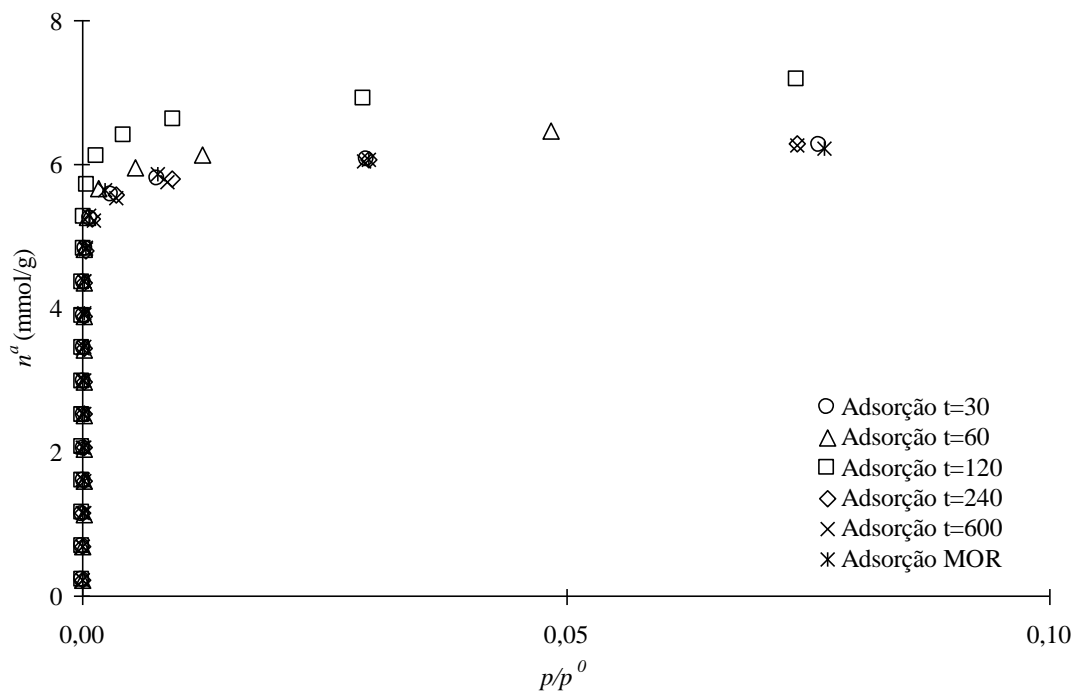


Figura 31 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo.

As conclusões acerca da alteração microporosidade são as idênticas às do estudo do efeito da variação da temperatura. Podemos verificar que para as amostras dessilicadas com o tempo de 60 e 120 min apresentam um desenvolvimento de microporosidade, ao contrário do que se observa para todas as outras amostras em que a parte inicial das isotérmicas coincide com a amostra de partida. A percentagem de cristalinidade para as amostras MOR02T85t60 e MOR02T85t120 são relativamente elevadas, sendo os valores de 86 e 83 %, respectivamente.

Nas isotérmicas da Figura 30 observa-se que, para pressões relativas mais elevadas todas as amostras dessilicadas apresentam um aumento do número de moles adsorvidas e a presença de histerese do tipo H4. A isotérmica que traduz um maior desenvolvimento da mesoporosidade é a amostra MOR02T85t120 e as que traduzem o menor desenvolvimento deste tipo de porosidade são as correspondentes às amostras MOR02T85t30 e MOR02T85t60.

As amostras MOR02T85t240 e MOR02T85t600 apresentam um decréscimo de moles adsorvidas relativamente à amostra MOR02T85t120, em toda a gama de pressões relativas. Este facto pode ser devido a perda de cristalinidade de 24 e 22 % verificada nos difractogramas e nas imagens de SEM do capítulo II em que se observa a dissolução parcial da superfície externa dos cristais.



Deste modo, o tempo escolhido foi de 120 min, devido a ser o tempo de tratamento que levou ao maior desenvolvimento da mesoporosidade.

Influência da variação da concentração da solução de hidróxido de sódio

As isotérmicas das amostras tratadas com solução de hidróxido de sódio com concentrações entre 0,1 e 1M (Figura 32) demonstram, tal como anteriormente foi discutido, o carácter predominante microporoso dos sólidos. A ampliação da zona inicial das isotérmicas (Figura 33) permite verificar que apenas no caso da amostra dessilicada à concentração de 0,2 M, MOR02T85t120, o tratamento levou a um aumento do volume microporoso.

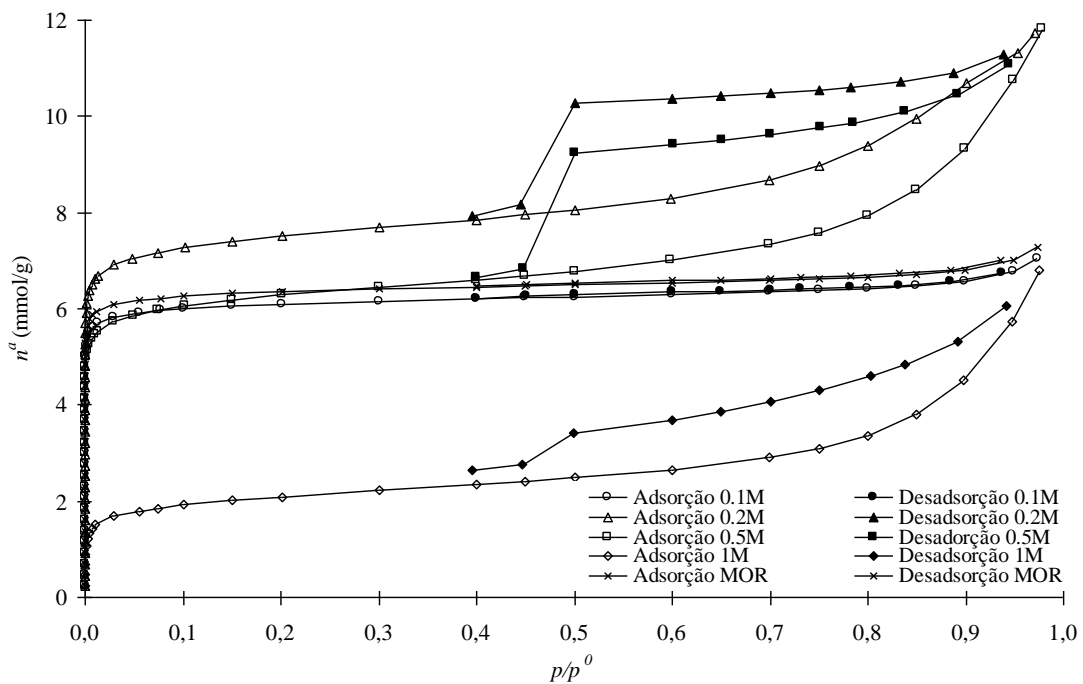


Figura 32 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração da solução de hidróxido de sódio.

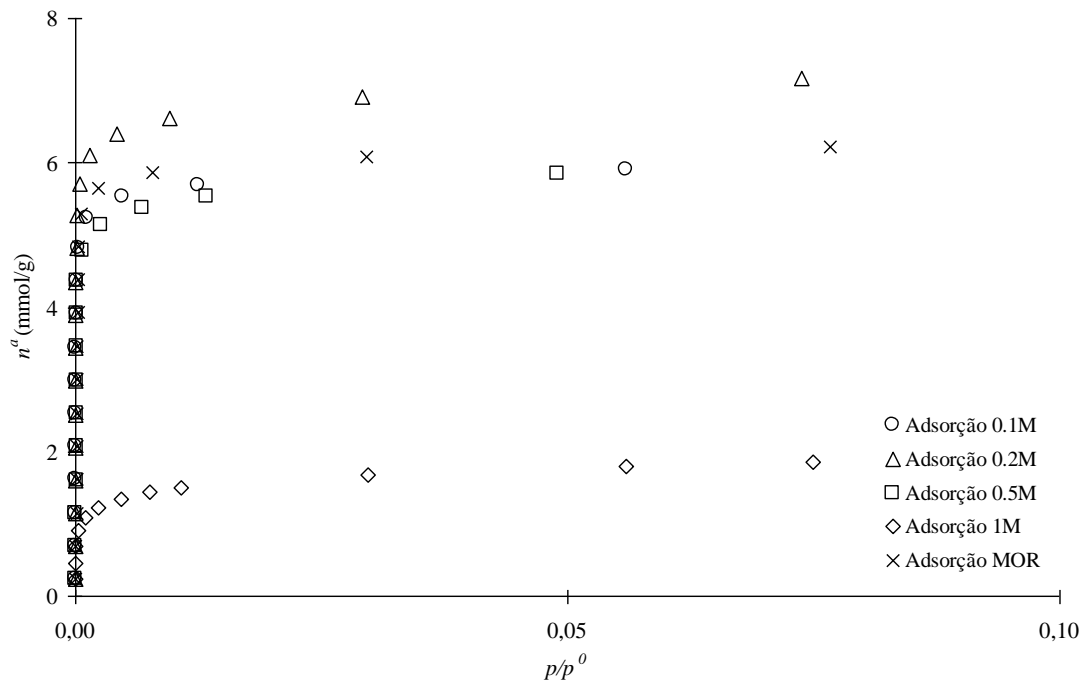


Figura 33 – Ampliação da zona inicial da isotérmica de adsorção de azoto das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração.

A análise da configuração das curvas para pressões relativas mais elevadas mostra que, com excepção da amostra MOR01T85t120, todas as restantes estruturas apresentam um aumento do número de moles adsorvidas de azoto e a presença de histerese do tipo H4. Para amostra MOR01T85t120 o tratamento efectuado nestas condições não foi suficiente para a formação de mesoporosidade.

Nas amostras MOR02T85t120 e MOR05T85t120 verifica-se um aumento do volume mesoporoso, sendo de notar que só para a amostra MOR02T85t120 é que se verifica um aumento do volume microporoso. Podemos ainda constatar que a percentagem de cristalinidade diminui cerca de 10 % da amostra dessilicada com a concentração 0,2 M para a dessilicada com a concentração 0,5 M, sendo o decréscimo do volume microporoso explicado por este facto.

Pelo contrário a amostra MOR1T85t120 evidencia um decréscimo acentuado da capacidade de adsorção. Esta evolução está de acordo com a perda de cristalinidade detectada nos difractogramas, cerca de 76 % e com imagens de SEM apresentadas no capítulo II.



Posto isto, provámos que a concentração de NaOH de 0,2 M usada na preparação das séries anteriores é de facto a que permite ter a conjugação mais favorável entre o desenvolvimento da mesoporosidade e a cristalinidade.

III.2.2 Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método α_s

Neste passo do trabalho procedeu-se à análise quantitativa da microporosidade das amostras pela utilização do método α_s . Nas Figura 34 à Figura 36 apresentam-se as representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura, tempo e concentração de NaOH.

Em qualquer dos casos observam-se duas regiões lineares bem definidas. A primeira é definida pelos pontos experimentais determinados no intervalo de pressões relativas entre 0,02 e 0,4 e a segunda corresponde a pressões relativas superiores a 0,4. Ambas as rectas não passam na origem, sendo os valores das ordenadas na origem sempre positivos.

O facto da segunda região linear (relativa a pontos obtidos a $p/p^0 > 0,4$) corresponder a uma recta que não passa na origem, era expectável, visto as amostras serem estruturas zeolíticas e portanto terem microporosos. O valor da ordenada na origem permite pois estimar o valor do volume microporoso da amostra (V_{micro}). Pelo contrário, o facto da primeira região linear ser uma recta que não passa pela origem, já não será tão previsível, e tal resultado traduz a presença de microporos com dimensões maiores que os microporos característicos da estrutura. Com efeito, os microporos dividem-se em : ultramicroporos ($\emptyset < 0,7\text{ nm}$) que são preenchidos a pressões relativas da ordem de 0,01 (microporosidade primária) e os supermicroporos ($0,7\text{ nm} < \emptyset < 2\text{ nm}$) que se preenchem a pressões relativas no intervalo de 0,02 a 0,2 (microporosidade secundária). Deste modo, na primeira região linear todos os ultramicroporos já se encontram preenchidos, sendo o valor da ordenada na origem o valor correspondente ao volume deste tipo de porosidade ($V_{\text{ultramicro}}$).

O volume de supermicroporos ($V_{\text{supermicro}}$) determina-se pela diferença entre o volume total de microporos e o volume de ultramicroporos.

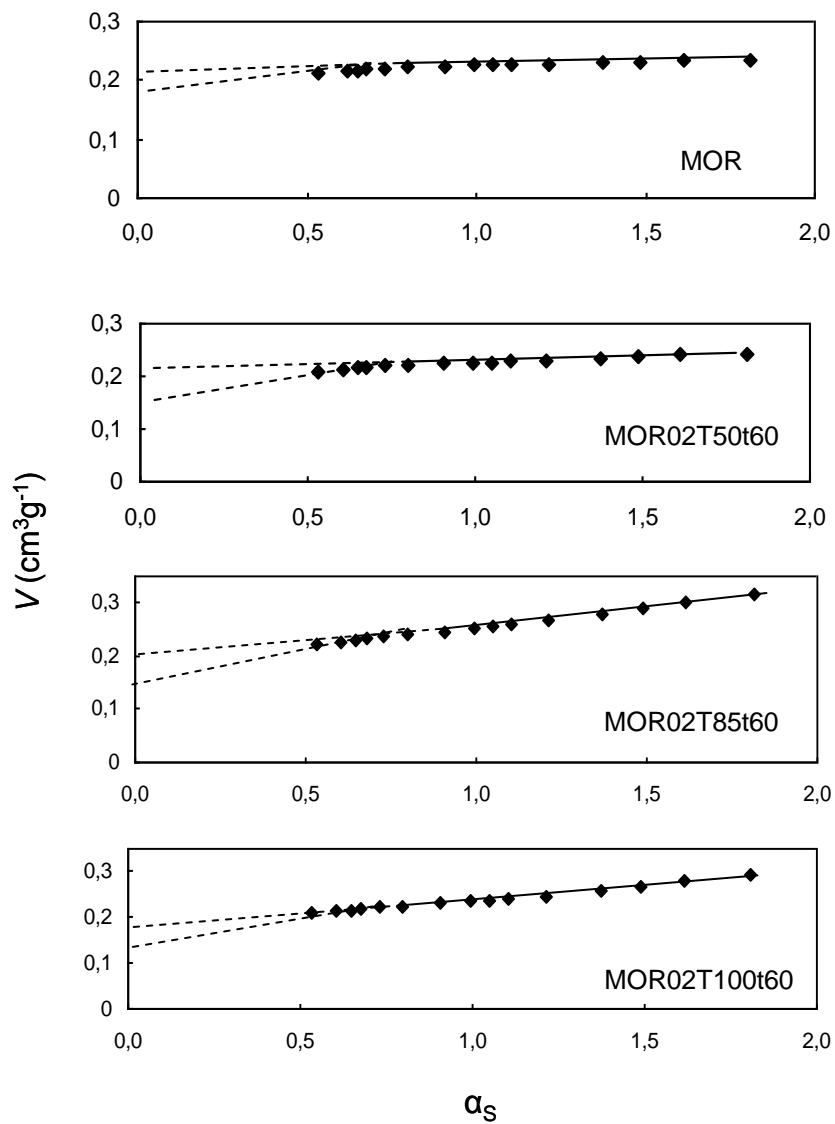


Figura 34 – Representações α_S correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação da temperatura de tratamento.

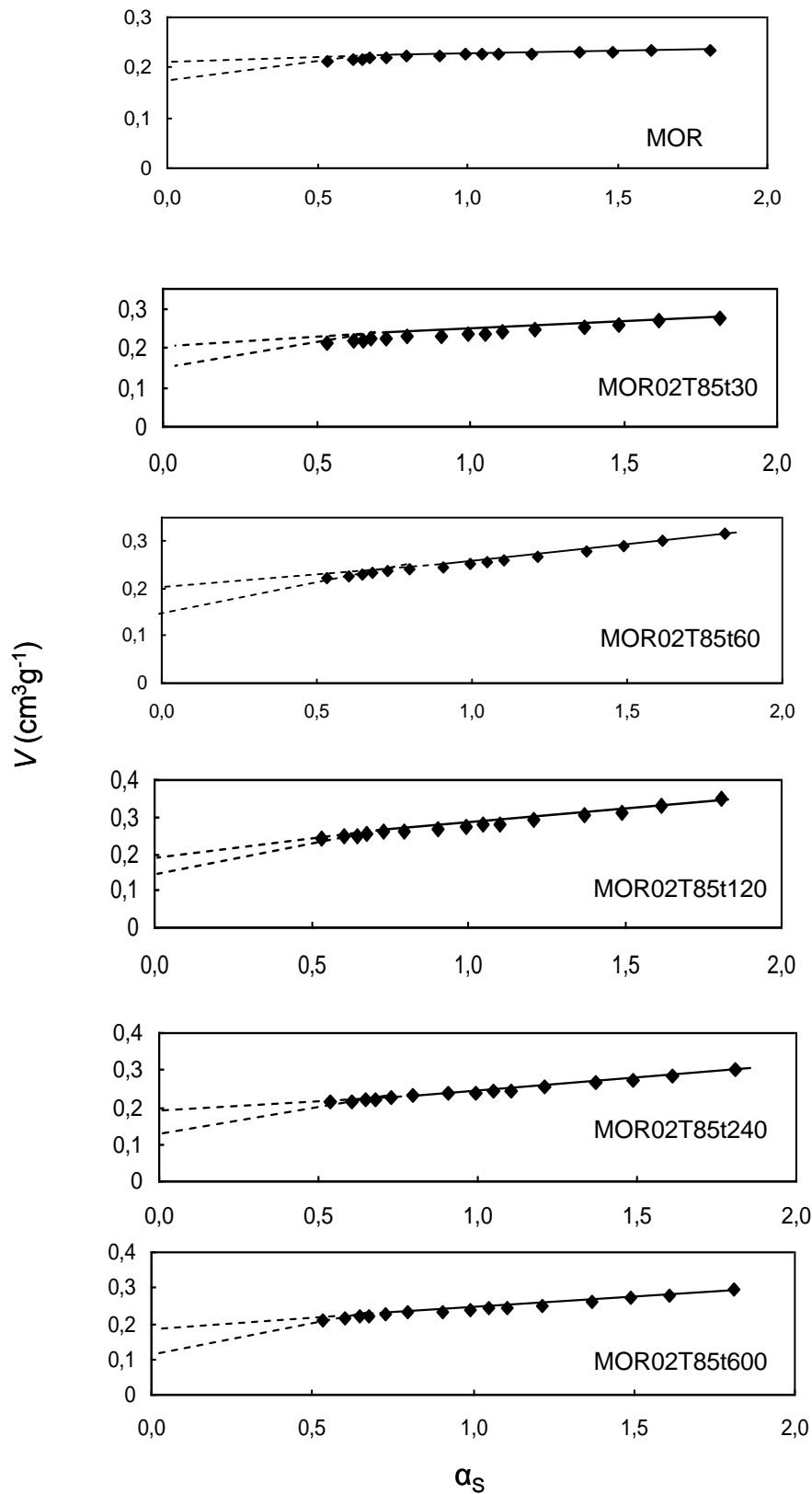


Figura 35 – Representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da variação do tempo de tratamento.

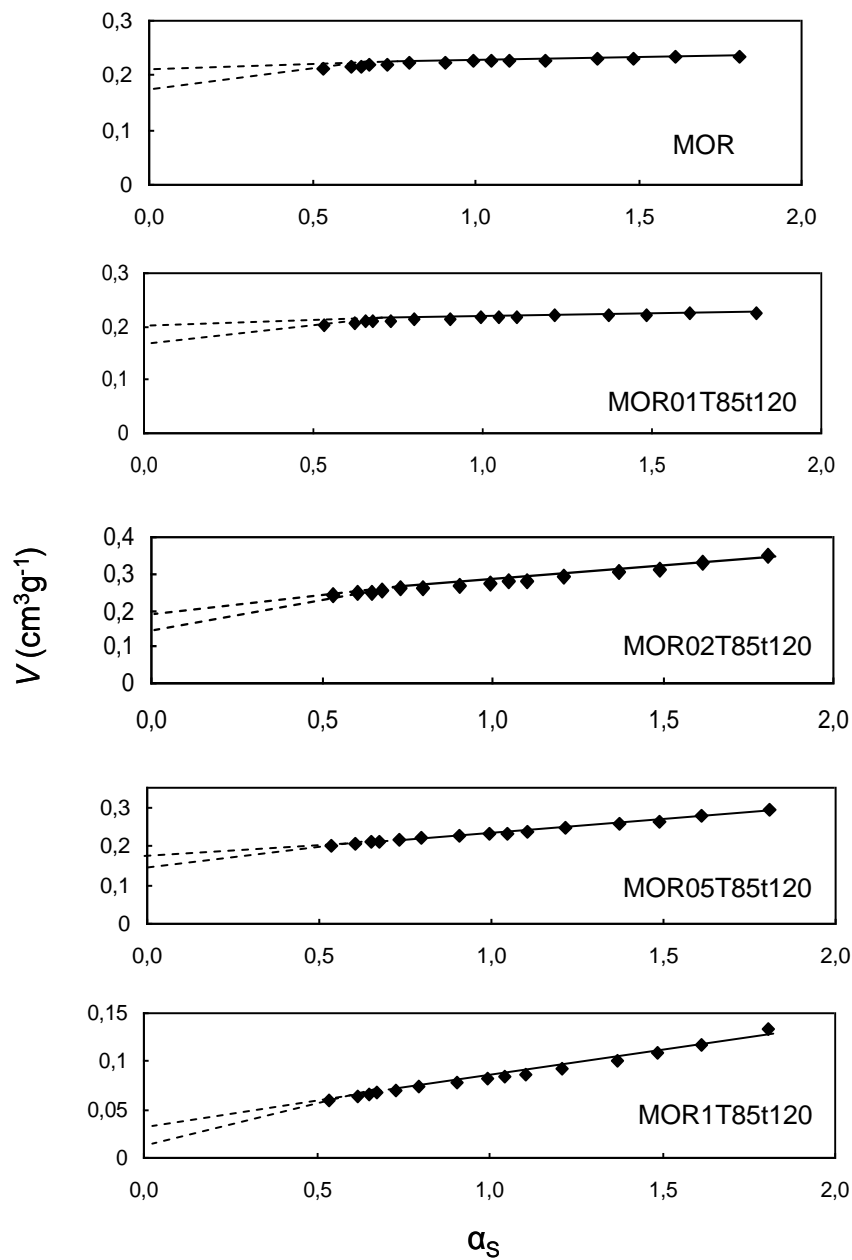


Figura 36 – Representações α_s correspondentes às isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C das amostras onde se estudou o efeito da variação da concentração de NaOH.



Na Tabela 9 apresentam-se os volumes correspondentes aos ultramicroporos, supermicroporos, e volume microporoso total determinados pelo método α_S a partir das representações anteriores, bem como os volumes mesoporosos (V_{meso}), os volumes porosos totais (V_T) e a área externa (A_{ext}).

Tabela 9 – Parâmetros texturais para a amostra mãe e dessilicadas.

Zeólito	V_{micro} (cm^3g^{-1})	$V_{\text{ultramicro}}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{supermicro}}$ (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_T (cm^3g^{-1})	A_{ext} (m^2g^{-1})
MOR	0,20	0,19	0,01	0,05	0,25	39
MOR02T50t60	0,20	0,14	0,06	0,06	0,26	55
MOR02T85t60	0,19	0,13	0,06	0,15	0,34	123
MOR02T100t60	0,18	0,12	0,06	0,15	0,33	101
MOR02T85t30	0,19	0,16	0,03	0,11	0,30	92
MOR02T85t60	0,19	0,13	0,06	0,15	0,34	123
MOR02T85t120	0,20	0,12	0,08	0,20	0,40	135
MOR02T85t240	0,18	0,13	0,05	0,18	0,36	115
MOR02T85t600	0,18	0,11	0,07	0,15	0,33	111
MOR01T85t120	0,20	0,12	0,08	0,04	0,24	39
MOR02T85t120	0,20	0,12	0,08	0,20	0,40	135
MOR05T85t120	0,17	0,09	0,08	0,21	0,38	123
MOR1T85t120	0,03	0,01	0,02	0,17	0,20	94

Tal como já tinha sido observado na análise da configuração das isotérmicas, os valores correspondentes ao volume mesoporoso (Tabela 9) permitem concluir que, de um modo geral os tratamentos de dessilicação levaram ao desenvolvimento deste tipo de porosidade.

Os resultados permitem também verificar a presença de microporosidade secundária, isto é, volume supermicroporoso, para todas as amostras, inclusive para amostra mãe, se bem que neste caso o valor seja muito pequeno.

O facto da estrutura de partida apresentar supermicroporos, é muito possivelmente, o resultado das diversas permutas e calcinação efectuadas para a obtenção da forma protónica.

É curioso verificar que em consequência dos tratamentos de dessilicação o volume microporoso não sofre, de um modo geral, grande alteração, mas observa-se um aumento do volume correspondente aos microporos de maiores dimensões, supermicroporos, à medida que se aumenta a severidade das condições no tratamento alcalino. Este resultado sugere que durante o processo de dessilicação, pelo menos uma



que apresenta o maior volume mesoporoso e o menor decréscimo do volume microporoso relativamente à amostra mãe.

III.2.3 Distribuição de tamanho de mesoporos

Realizou-se a distribuição de tamanho de mesoporos para a variação da temperatura, tempo e concentração, sendo os resultados apresentados na Figura 37.

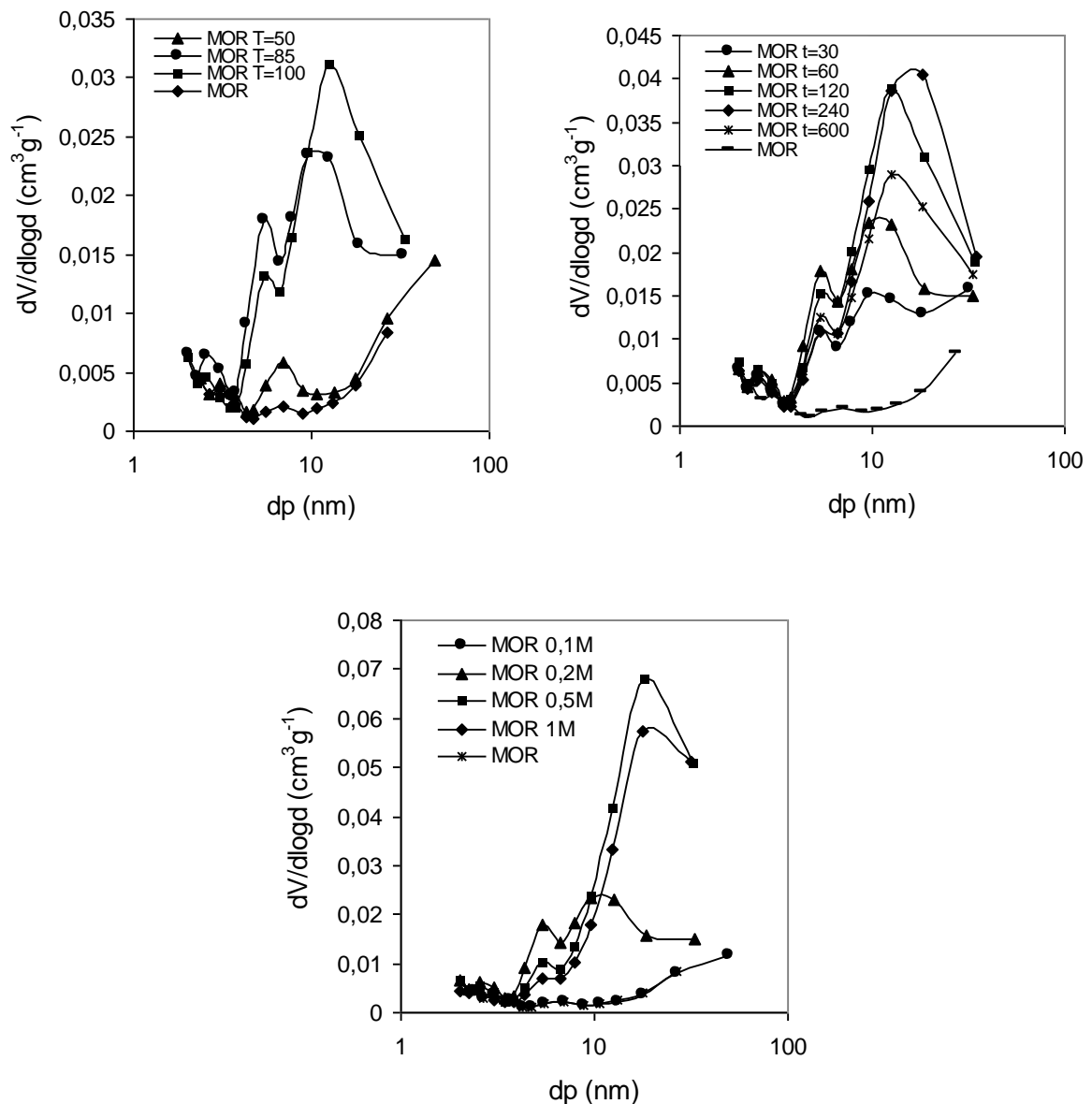


Figura 37 – Distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras onde se estudou a variação da temperatura, tempo e concentração de NaOH.



concentração de 1 M, relativamente à amostra de 0,5 M. Estas duas amostras apresentam um desvio do máximo para poros com aberturas maiores.

A amostra MOR02T85t120 tem poros com aberturas à volta de 6 e 10 nm, sendo a estrutura que apresenta um maior volume de mesoporos de diâmetro 6 nm.

III.3 Dessilicação através de radiação microondas

III.3.1 Isotérmicas de adsorção

As amostras dessilicadas através de radiação microondas foram também sujeitas a caracterização textural. Estas amostras foram dessilicadas utilizando uma solução de NaOH 0,2 M, uma temperatura de tratamento de 85 °C e variou-se o tempo de tratamento, sendo este o objectivo deste estudo.

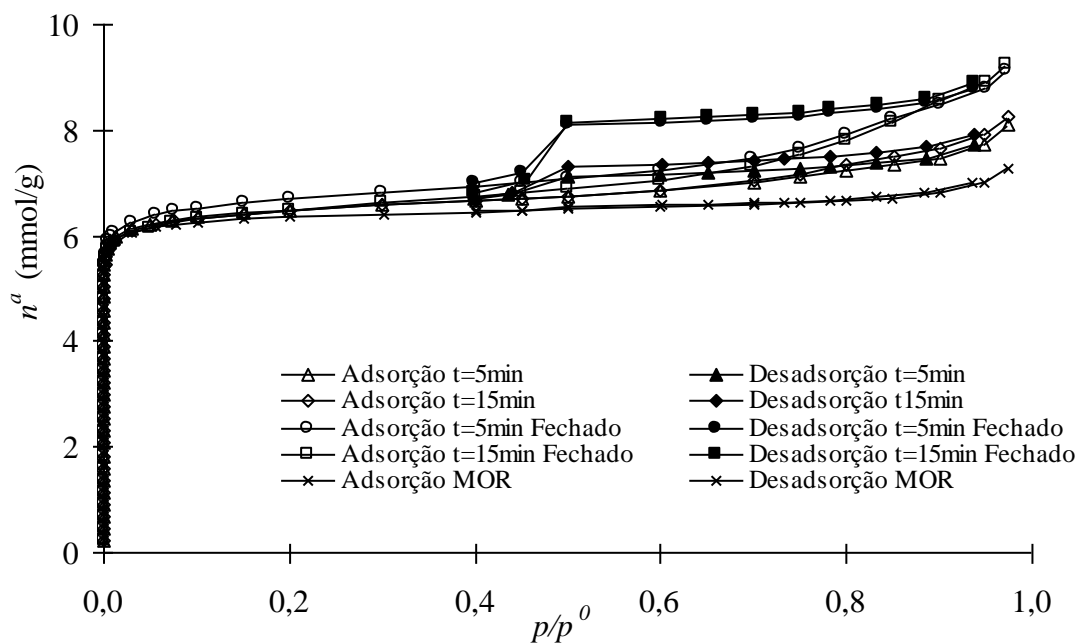


Figura 38 – Isotérmicas de adsorção /desadsorção de azoto a -196 °C das amostras onde se estudou o efeito da radiação microondas.

Nesta parte do estudo pretendíamos obter estruturas mesoporosas diminuindo o tempo de tratamento. As isotérmicas das amostras irradiadas quer em tubos abertos quer em tubos fechados apresentam um aumento do número de moles de azoto adsorvidas a pressões relativas elevadas e também a existência de um histerese do tipo H4 como se verifica na Figura 38.

As duas amostras realizadas em tubos abertos para 5 e 15 min têm praticamente a mesma tendência, tal como as amostras dessilicadas em tubos fechados para 5 e 15



min, isto é, as modificações estruturais são semelhantes entre si para as amostras dessilicadas em tubos abertos e em tubos fechados. A evolução das isotérmicas é no sentido de um desenvolvimento progressivo da mesoporosidade.

Na Tabela 10 apresenta-se os valores de volume microporoso determinados pelo método α_S e os valores de volume total, volume mesoporoso e a área externa para as amostras dessilicadas através da radiação microondas e amostra mãe.

Tabela 10- Propriedades texturais para as amostras mãe, ótima e dessilicada através de microondas.

Zeólito	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
MOR	0,20	0,05	0,25	39
MOR02T85t5	0,19	0,08	0,27	83
MOR02T85t15	0,19	0,09	0,28	80
MOR02T85t5Fech	0,19	0,12	0,31	99
MOR02T85t15Fech	0,19	0,12	0,31	96

Os valores obtidos de volume ultramicroporos e volume supermicroporos determinados através do método α_S são praticamente idênticos para todas as amostras.

As amostras dessilicadas com radiação microondas apresentam um aumento do volume mesoporoso relativamente à amostra mãe e também um aumento da área externa apesar de ser mais significativo para as amostras dessilicadas em tubos fechados.

É de notar que em nenhum dos casos, tubos abertos ou tubos fechados, o aumento do tempo provocou uma alteração mais significativa nas características texturais e estruturais.

As amostras MOR02T85t5 e MOR02T85t15 apresentam volumes mesoporos bastante inferiores às amostras dessilicadas por tratamento convencional, ficando a estrutura praticamente intacta, como se pode verificar através dos resultados de percentagem de cristalinidade serem de 97 e 92 %, respectivamente. As amostras dessilicadas convencionalmente apresentam todas percentagens de cristalinidade inferiores.

Apenas para as amostras realizadas em tubos fechados, MOR02T85t5Fech e MOR02T85t15Fech obtém-se um volume mesoporoso e área externa semelhante à



amostra MOR02T85t30. Deste modo, podemos dizer que com um menor tempo de dessilicação se obteve as mesmas características texturais e estruturais, com percentagem de cristalinidade semelhante.

Obtiveram-se resultados promissores necessitando no entanto de uma maior exploração dos parâmetros experimentais.

III.3.2 Distribuição de tamanho de mesoporos

A Figura 39 corresponde a distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras dessilicadas utilizando a radiação microondas.

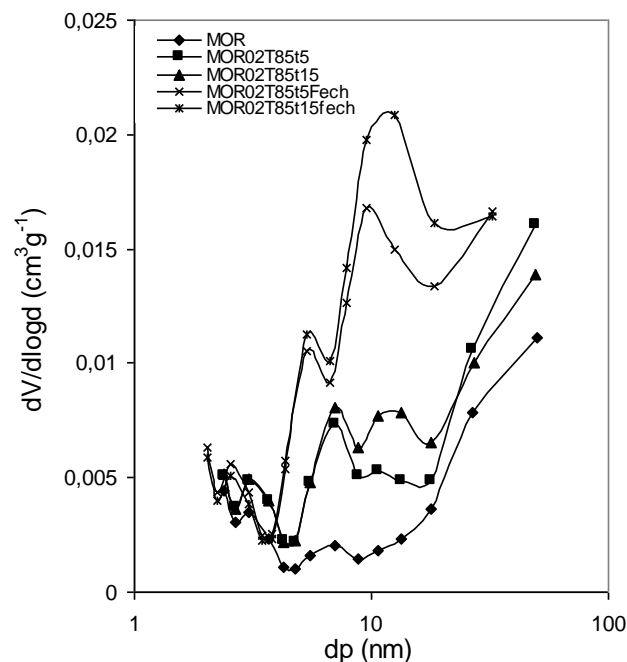


Figura 39 – Distribuição de tamanho de mesoporos para as amostras onde se realizou a dessilicação através de microondas.

Na distribuição de tamanho de mesoporos podemos dizer que qualquer das amostras parece apontar para uma distribuição com três máximos de tamanho de poros, por volta de 3, 6 – 7 e 10 nm.

As amostras dessilicadas com os tubos fechados apresentam uma maior quantidade de mesoporos como se verificou nas isotérmicas de adsorção.

CAPÍTULO IV

Caracterização da acidez



Neste capítulo foi estudada a influência dos tratamentos de dessilicação na acidez das amostras. Foram utilizadas como técnicas de caracterização de acidez a espectroscopia de infravermelho e uma reacção modelo. Na espectroscopia de infravermelho foi estudado o comportamento na região das bandas estruturais ($1250 - 450 \text{ cm}^{-1}$), bem como a adsorção de piridina seguida por IV na zona $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ a fim de distinguir centros ácidos de Brönsted e Lewis. A reacção modelo escolhida foi o “cracking” de *n*-heptano. São apresentadas as técnicas utilizadas, resultados e umas conclusões breves.

IV.1. “Cracking” do *n*-heptano

Esta reacção – modelo foi realizada de modo a podermos caracterizar a acidez das amostras. Foi efectuada na instalação que se encontra descrita no anexo IV.1.

No anexo IV.2 mostra-se um cromatograma tipo para a reacção de cracking do *n*-heptano, bem como a identificação dos produtos obtidos e os respectivos os tempos de retenção na coluna.

Os picos presentes no cromatograma são integrados utilizando o software *HP Chemstation*®, obtendo-se a área de cada pico. Os valores das áreas são utilizados no tratamento matemático que se descreve sucintamente no anexo IV.3.

IV.2. Adsorção da piridina seguida de espectroscopia de infravermelho

Esta técnica é uma das mais utilizadas para a caracterização da acidez dos zeólitos e permite a caracterização pelo estudo da interacção da molécula básica com os centros ácidos da amostra. A descrição da instalação utilizada encontra-se no anexo IV.5.

É utilizado um espectrofotómetro Nicolet 6700 com transformada de Fourier (FTIR) para análise das bandas características da piridina adsorvida nos centros ácidos que se encontra no anexo IV.4.



IV.3. Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura

IV.3.1. “Cracking” de n-heptano

O “cracking” do n-heptano foi usado como uma reacção modelo para caracterizar a acidez das amostras e, neste sentido, avaliar possíveis alterações após o tratamento de dessilicção.

Para os vários zeólitos em estudo obteve-se a evolução da conversão ao longo do tempo de reacção e determinaram-se parâmetros importantes, como a percentagem de desactivação, razão olefinas/parafinas (O/P) e razão ramificados/lineares (R/L). Os cálculos foram feitos utilizando percentagens molares.

Os principais produtos de reacção para todas as amostras são hidrocarbonetos (olefinas e parafinas) com três e quatro átomos de carbono. Estão também presentes em menores quantidades produtos de isomerização do n-heptano e produtos leves com um ou dois átomos de carbono.

Percentagem de desactivação

Após determinação da conversão é possível avaliar a desactivação ocorrida ao longo da reacção. A percentagem de desactivação é calculada de acordo com a seguinte expressão utilizando o valor de conversão nos primeiros 5 min e após o tempo total de reacção, 90 min.

$$\% \text{desactivação} = \frac{\% X_{t5\text{min}} - \% X_{t90\text{min}}}{\% X_{t5\text{min}}}$$



Razão olefinas/parafinas (O/P) e Razão ramificados/lineares (R/L)

Para a determinação destas razões apenas se consideraram os produtos com quatro átomos de carbono.

A razão olefinas / parafinas indica a capacidade de transferência de hidrogénio nos zeólitos. Assim, quanto menor o valor da razão, maior o consumo de olefinas em reacções de transferência de hidrogénio. Estas reacções bi-moleculares, são favorecidas por uma elevada densidade de centros ácidos de Brønsted [69]. As olefinas consideradas para efeitos de cálculo são os compostos trans-2-buteno, 1-buteno, isobuteno e cis-2-buteno. As parafinas são isobutano e n-butano.

A razão ramificados/lineares está relacionada não só com a acidez do catalisador mas também com o espaço disponível dentro dos poros do catalisador, isto é com o tamanho dos poros [85]. Os compostos ramificados considerados são isobutano e isobuteno e os compostos lineares são n-butano, trans-2-buteno, 1-buteno e cis-2-buteno. Posto isto, podemos dizer que além de caracterizar a acidez, esta reacção também caracteriza indirectamente a porosidade do catalisador.



• **Zeólito BEA**

Na Figura 40 mostra-se a variação da conversão em função do tempo para o zeólito de partida e para as amostras dessilicadas e na Tabela 11 os diferentes parâmetros calculados.

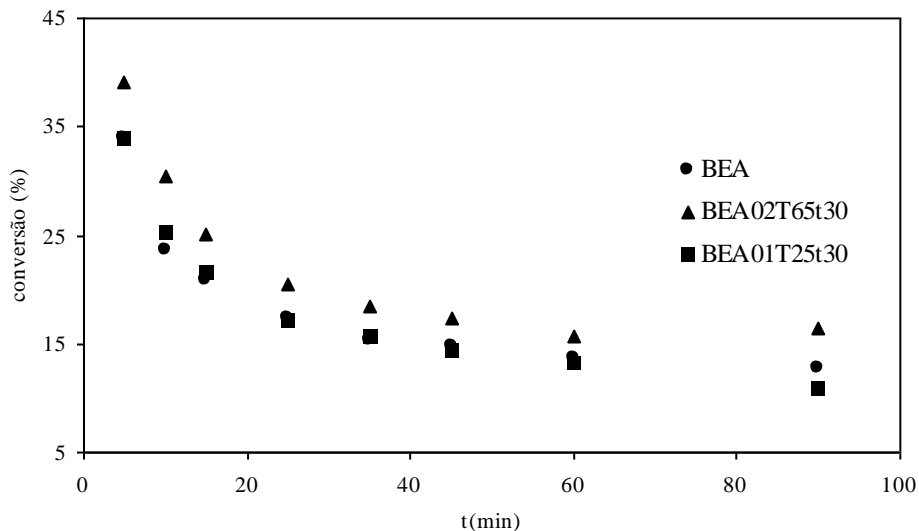


Figura 40 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito BEA.

Tabela 11 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito BEA.

Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras (≈15 %).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
BEA	33,9	0,4	3,7	62,5
BEA01T25t30	33,9	0,4	3,7	67,8
BEA02T65t30	39,2	0,4	3,2	50,8

Através da Figura 40 podemos verificar que todos os zeólitos apresentam a mesma tendência de variação da conversão ao longo do tempo, apresentando um decréscimo acentuado nos primeiros 15 minutos de reacção, devido à desactivação por formação de coque em que os centros ácidos mais fortes desactivam-se primeiro e mais rapidamente.



Devido à estrutura ser tridimensional e os tamanhos dos poros ser de 0,66 x 0,67 nm apresentam uma elevada percentagem de desactivação devido a formação de espécies intermediárias maiores, precursoras de coque.

Verifica-se uma maior conversão para a amostra BEA02T65t30 ao longo de todo o tempo de reacção, sendo este o que apresenta menor percentagem de desactivação.

A amostra BEA01T25t30 apresenta os valores iguais à amostra mãe, como se evidenciou no capítulo III, em que as isotérmicas de adsorção são coincidentes. O tratamento de dessilicação não gerou assim grandes alterações na estrutura.

A razão O/P mantém-se constante para todas as amostras indicando que a densidade de centros ácidos onde ocorrem as reacções catalíticas não foi modificada.

A razão R/L diminui para a amostra BEA02T65t30. A análise dos resultados do capítulo II e III permite concluir acerca desta diminuição; por análise dos difractogramas verifica-se uma elevada perda de cristalinidade, aproximadamente 52% de cristalinidade e nas isotérmicas de adsorção de azoto existe uma diminuição da quantidade de azoto adsorvida, verificando-se uma diminuição do volume mesoporoso, volume microporoso e área externa relativamente à amostra mãe.



- **Zeólito MFI**

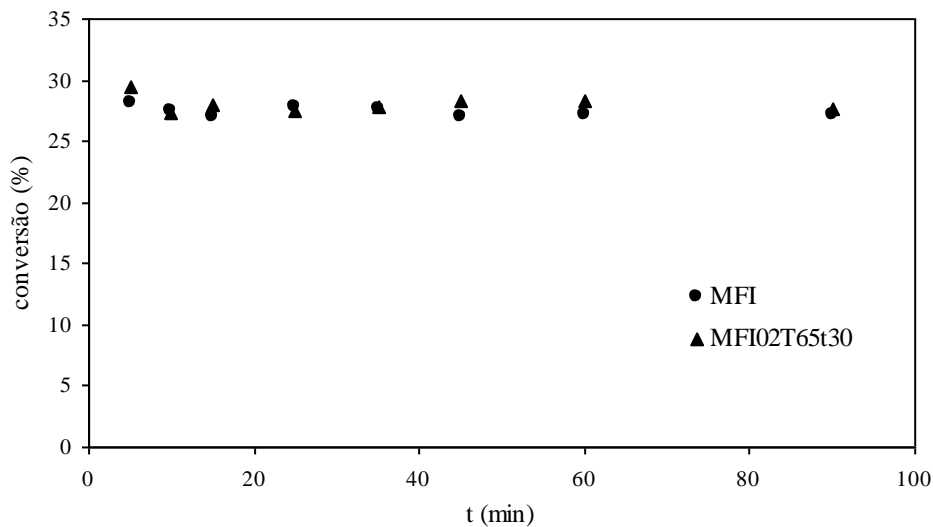


Figura 41 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito MFI.

Tabela 12 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito MFI. Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 27\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
MFI	28,2	0,7	0,9	3,5
MFI02T65t30	29,4	0,7	0,9	5,8

Através da análise da Figura 41 observa-se que as conversões mantêm-se constantes ao longo do tempo, apresentando a amostra MFI02T65t30 uma conversão ligeiramente superior. A estrutura MFI apresenta uma percentagem de desactivação muito baixa, estes valores de conversão e desactivação podem ser justificados pelo tipo de circulação das moléculas, de forma tridimensional, conduzindo a uma baixa formação de coque. Adicionalmente, o tamanho de poros com dimensões inferiores ao do zeólito BEA (0,51 x 0,55 nm) reduz a formação de intermediários volumosos, precursores do coque.

A razão O/P e a razão R/L permanecem constantes para ambas as amostras, isto significa que a densidade de centros ácidos é idêntica e a formação de produtos ramificados é praticamente a mesma, mesmo ocorrendo formação de mesoporos como se evidencia no capítulo III.



- Zeólito MOR

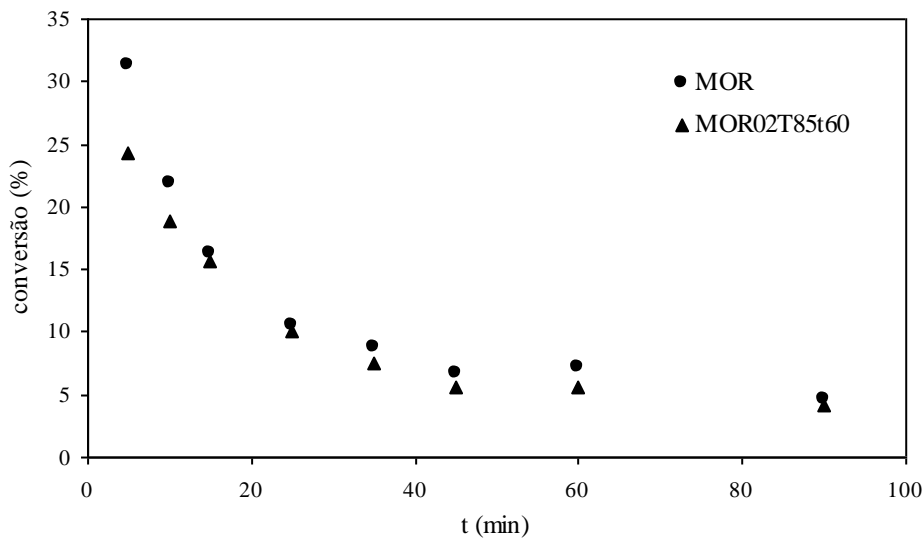


Figura 42 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito MOR.

Tabela 13 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito MOR.

Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 15\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
MOR	31,4	0,3	2,4	85,3
MOR02T85t60	24,3	0,3	2,6	83,1

Pela análise de Figura 42 a conversão das amostras diminui rapidamente nos primeiros 15 minutos, verificando-se posteriormente apenas uma ligeira diminuição. Este comportamento pode ser justificado tendo em conta o tipo de estrutura da mordenite em que existe um rápido bloqueamento dos poros devido a circulação das moléculas de forma monodimensional, conduzindo à rápida desactivação do catalisador

A razão O/P mantém-se constante, o que significa que a densidade de centros ácidos cataliticamente activos se mantém. A razão R/L aumenta ligeiramente o que significa que se formam mais produtos ramificados devido a alterações na porosidade como consequência do tratamento básico.

Na Figura 43 apresenta-se esquematicamente um modelo para a formação de mesoporos na estrutura MOR. De acordo com este modelo, durante o tratamento



alcalino, os microporos são interligados formando uma estrutura bidimensional ou tridimensional facilitando a difusão e diminuindo a rápida desativação [54].



Figura 43 – Formação de mesoporos no zeólito MOR, adaptado de [54].

Podemos ainda explicar o aumento de estruturas ramificadas tendo em conta os resultados obtidos nas isotérmicas de adsorção, em que se verifica um aumento da área externa de 70% na amostra dessilicada relativamente à amostra mãe.

- **Zeólito FER**

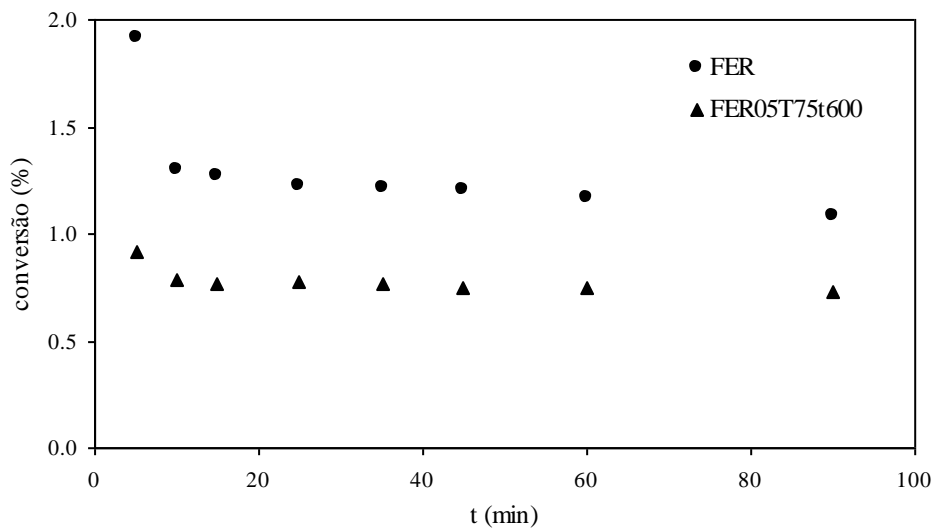


Figura 44 – Conversão em função do tempo para as amostras do zeólito FER.



Tabela 14 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para as amostras do zeólito FER.
Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 1\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
FER	1,9	0,8	2,3	42,1
FER05T75t600	0,9	1,8	0,7	11,1

Através da Figura 44 e da Tabela 14 podemos verificar que as conversões deste zeólito são muito baixas que pode dever-se ao tamanho dos poros característicos da estrutura ferrierite serem de pequenas dimensões (0,35 nm x 0,48 nm). Deste modo, as reacções ocorrem preferencialmente na superfície externa, devido a limitações do caminho difusional no interior da estrutura porosa deste zeólito [86].

Após o tratamento alcalino, a razão O/P aumenta e a razão R/L diminui o que indica que ocorre uma menor transferência de hidrogénio e posteriormente uma menor formação de produtos ramificados. Estes resultados não estão de acordo com os obtidos nas isotérmicas de adsorção em que existe um aumento da mesoporosidade e da área externa de cerca de 90%, sendo expectável que fosse mais fácil um contacto com os centros ácidos e uma maior formação de produtos ramificados.

Esta reacção modelo usando n-heptano como molécula reagente não é assim a mais adequada para a caracterização deste zeólito devido ao reduzido tamanho dos poros e às consequentes limitações difusionais.



IV.4. Optimização das condições de dessilicação do zeólito MOR

IV.4.1. “Cracking” n-heptano

Nas figuras e tabelas seguintes mostra-se a influência dos parâmetros experimentais temperatura, tempo e concentração na acidez das amostras do zeólito MOR, com vista à optimização das condições de dessilicação deste zeólito.

Influência da variação da temperatura

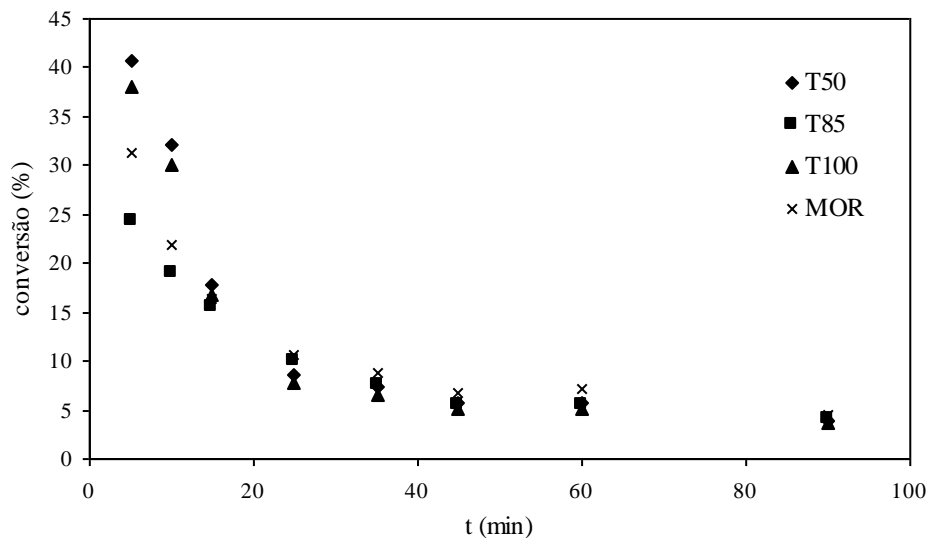


Figura 45 – Conversão em função do tempo para a variação da temperatura.

Tabela 15 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação da temperatura.

Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 15\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
MOR	31,4	0,3	2,5	85,3
MOR02T50t60	40,8	0,3	2,7	90,4
MOR02T85t60	24,3	0,3	2,6	83,1
MOR02T100t60	38,1	0,3	2,5	90,0

Tal como na Figura 42, a tendência verificada na Figura 45 é semelhante, isto é, ocorre uma diminuição acentuada da conversão nos primeiros minutos da reacção, observando-se depois uma diminuição mais ligeira devido à estrutura monodimensional

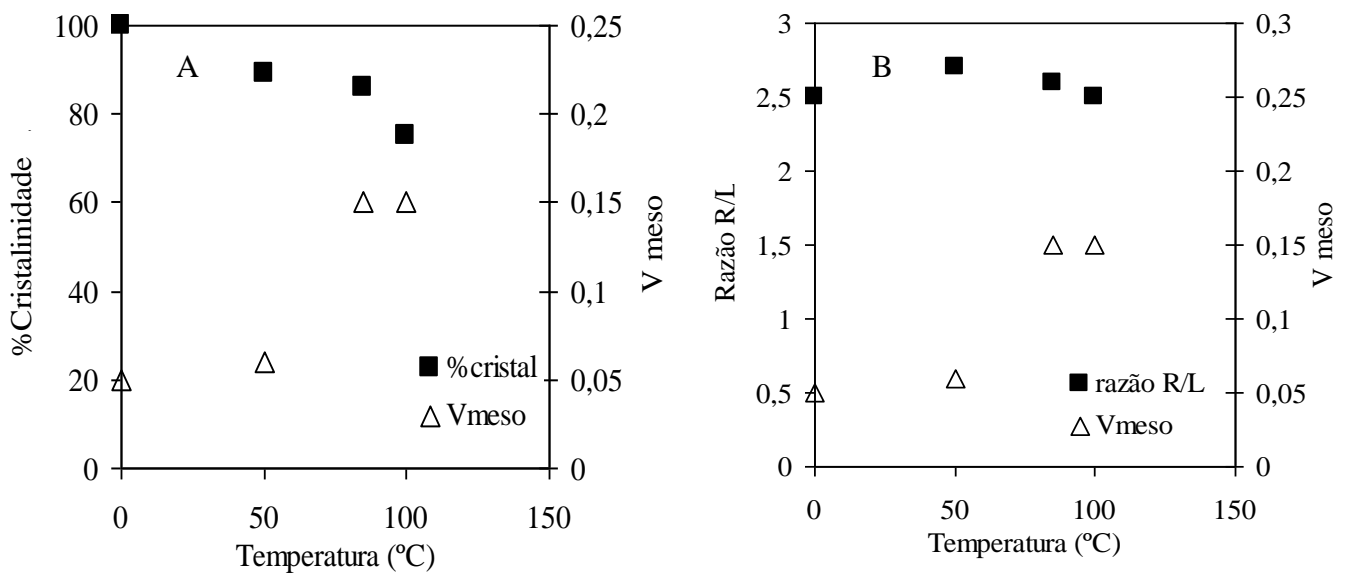


Figura 46 - Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação da temperatura do tratamento.

O tratamento de dessilicação seguinte foi efectuado variando o tempo de tratamento alcalino e mantendo a concentração de NaOH de 0,2M e a temperatura otimizada de 85°C.

Influência da variação do tempo

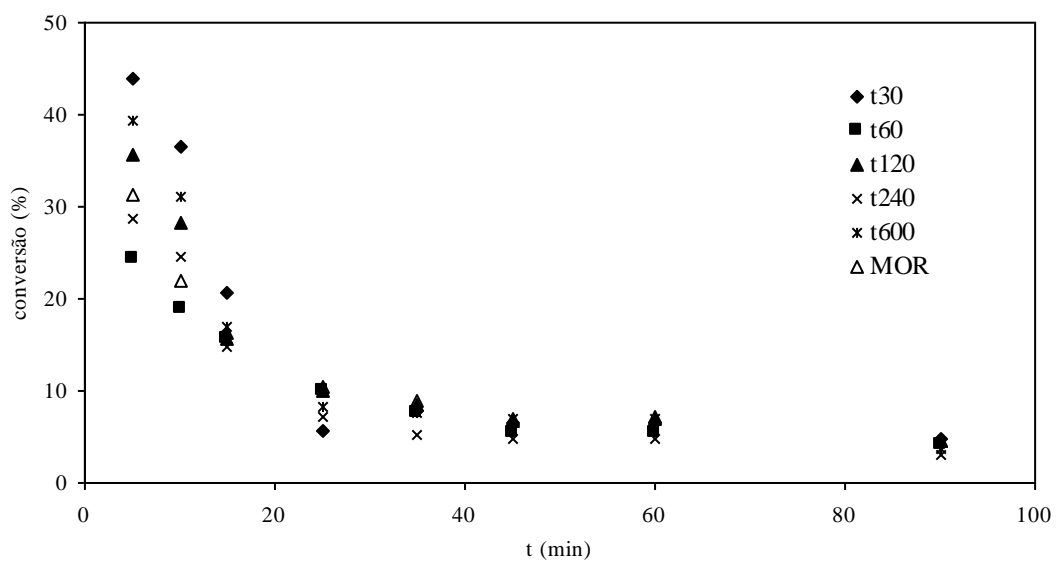


Figura 47 – Conversão em função do tempo para a variação do tempo.



Tabela 16 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação do tempo.

Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 15\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
MOR	31,4	0,3	2,5	85,3
MOR02T85t30	44,0	0,3	2,5	89,3
MOR02T85t60	24,3	0,3	2,6	83,1
MOR02T85t120	33,7	0,3	2,6	87,3
MOR02T85t240	28,7	0,3	2,5	89,1
MOR02T85t600	39,3	0,3	2,4	90,7

Através da análise da Figura 47 verifica-se para todas as amostras uma diminuição acentuada da conversão nos primeiros minutos da reacção, sendo depois uma diminuição mais ligeira.

Podemos verificar que o tempo de dessilicação não afectou a razão O/P, uma vez que se obtêm valores iguais para todas as amostras.

Relativamente à razão R/L as amostras que apresentam maiores valores são MOR02T85t60 e MOR02T85t120, sendo também as que apresentam um maior volume mesoporoso.

Nas amostras MOR02T85t240 e MOR02T85t600 ocorre uma ligeira diminuição da razão R/L que se pode dever à perda de cristalinidade, sendo a percentagem de cristalinidade de 76 % e 74 %, respectivamente. No capítulo III também se verifica nas isotérmicas de adsorção uma diminuição do volume mesoporoso.

Na Figura 48 é realizado os gráficos com o objectivo de comparar a percentagem de cristalinidade e da razão R/L com o volume mesoporoso de modo a verificar-se o que foi dito anteriormente. Deste modo, o tempo escolhido é de 120 s devido a ter um maior volume mesoporoso como se pode verificar através da figura seguinte e obtido apartir das isotérmicas de adsorção.



IV. Caracterização da acidez

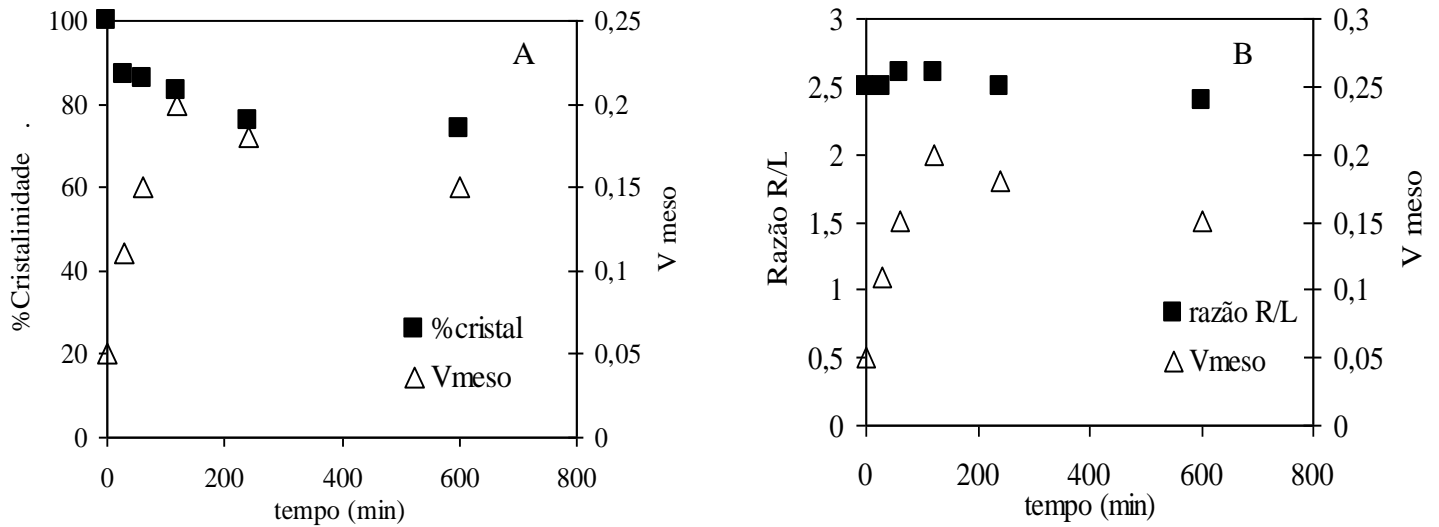


Figura 48 - Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação do tempo do tratamento.

Influência da variação da concentração

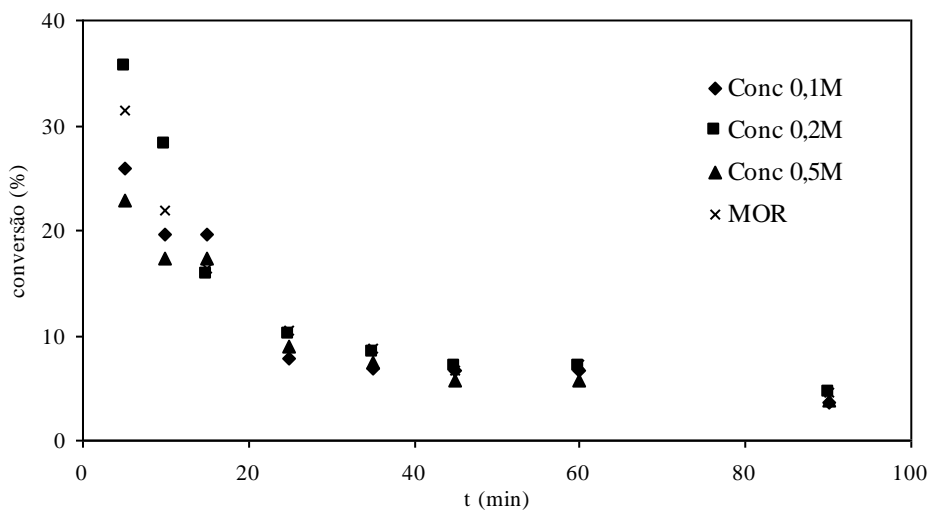


Figura 49 – Conversão em função do tempo para a variação da concentração.

Tabela 17 – Parâmetros do “cracking” de n-heptano para a variação da concentração. Os valores de conversão são relativos ao tempo de 5 min e os valores da razão O/P e R/L apresentados referem-se a uma conversão semelhante nas várias amostras ($\approx 15\%$).

Amostra	Conversão (%)	O/P	R/L	% desactivação
MOR	31,4	0,3	2,5	85,3
MOR01T85t120	25,9	0,3	2,6	86,1
MOR02T85t120	33,7	0,3	2,6	87,3
MOR05T85t120	22,9	0,4	2,6	83,5



Tal como nas figuras anteriores, a tendência foi sempre a mesma, isto é, uma diminuição acentuada nos primeiros minutos e depois uma ligeira diminuição. Podemos concluir que o comportamento da estrutura MOR é sempre semelhante mesmo variando as várias condições de dessilicação.

A amostra que tem maior razão O/P é a de concentração 0,5 M o que indica que ocorre um menor consumo de olefinas, e sucessivamente menor reacções de transferência de hidrogénio, logo menor densidade de centros ácidos. Para as restantes amostras a razão mantém-se constante.

A razão R/L aumenta para todas as amostras dessilicadas, tendo o mesmo valor.

Na Figura 50 representa-se a percentagem de cristalinidade e a razão R/L com o volume mesoporoso para uma melhor comparação dos resultados anteriormente explicados.

A amostra escolhida como óptima foi a MOR02T85t120 por comparação destes resultados com os dos capítulos anteriores. No capítulo II e através da Figura 50, podemos verificar que as amostras com concentrações superiores a 0,2 M começa a ter um diminuição mais acentuada de perda de cristalinidade (74 %) e no capítulo III nas isotérmicas de adsorção ocorre uma diminuição do número de moles adsorvidas.

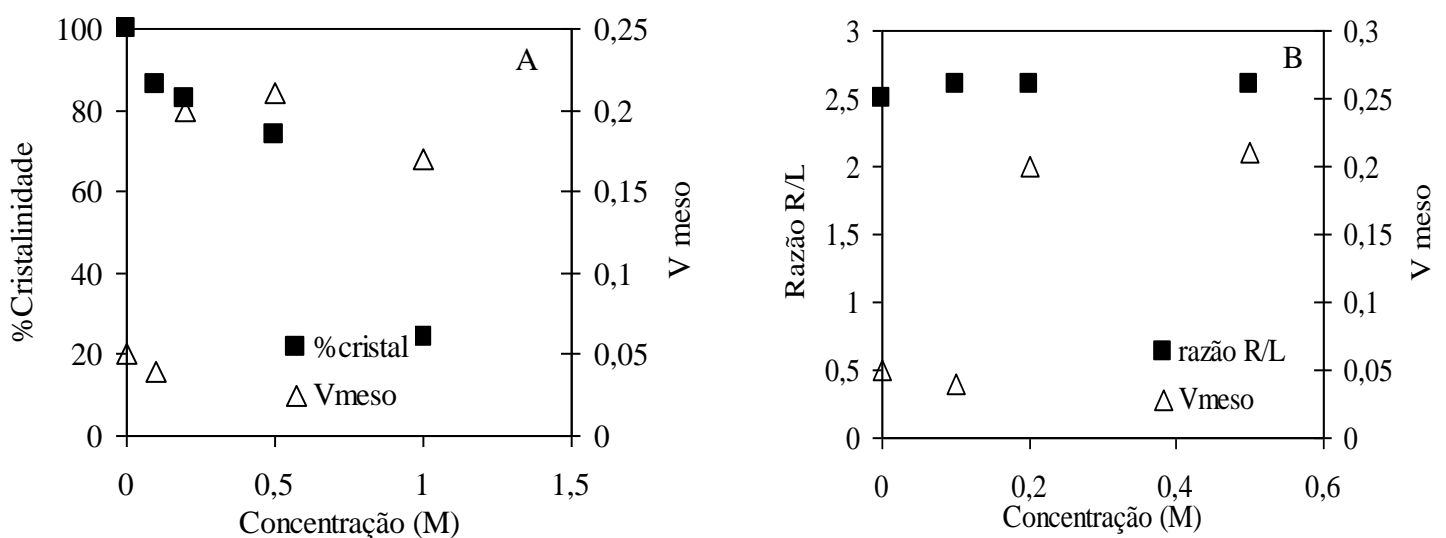


Figura 50 – Correlação entre o volume mesoporoso e a % de cristalinidade (A) e entre o volume mesoporoso e a razão R/L (B) para a variação da concentração da solução de NaOH.



IV.5. Espectroscopia de Infravermelho

Realizou-se os espectros de infravermelho na região das bandas estruturais ($1250 - 450 \text{ cm}^{-1}$) utilizando pastilhas contendo zeólito (1%) disperso em KBr num espectrofotômetro Nicolet 6700 com transformada de Fourier (FTIR) que se encontra descrito no anexo IV.4.

IV.5.1 Caracterização das estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com a literatura

As bandas correspondentes às vibrações características da rede cristalina dos zeólitos localizam-se na região do espectro de infravermelho compreendida entre 1250 e 450 cm^{-1} . Tal como é conhecido da literatura [1], as alterações na composição da rede cristalina reflectem-se na posição destas bandas, permitindo em muitos casos fazer uma estimativa da razão Si/Al da rede. Com efeito encontram-se propostas relações empíricas entre o número de onda da banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações T-O-T, sensivelmente a 1090 cm^{-1} , e o número de átomos de Al por célula unitária por Almanza *et al.* [87] para o zeólito MOR, Coutanceau *et al.* [88] para o zeólito BEA e por Machado *et al.* [89] para o zeólito MFI.

Os estudos que se encontram na literatura referem-se a modificações estruturais resultantes de desaluminação, observando-se que à medida que a razão Si/Al das estruturas aumenta a banda anteriormente referida desloca-se no sentido de números de onda maiores.

Atendendo a que a dessilicação provoca uma alteração na composição da rede cristalina oposta à que se observa nos tratamentos de desaluminação, isto é, a razão Si/Al irá diminuir será expectável que, ao analisar os espectros de infravermelho na região estrutural se observe uma evolução das bandas no sentido de se deslocarem para números de onda mais baixos.



Na Figura 51 representa-se o espectro de infravermelho na região estrutural para o zeólito BEA e as amostras dessilicadas BEA01T25t30 e BEA02T65t30.

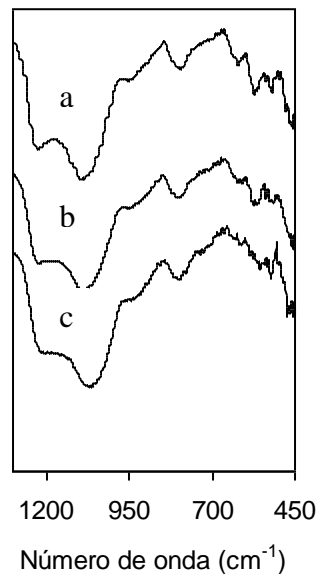


Figura 51 – Espectro de IV para os zeólitos BEA (a), BEA01T25t30 (b) e BEA02T65t30 (c).

Através da análise da Figura 51 podemos verificar que a banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação T-O-T, centrada a cerca de 1090 cm^{-1} apresenta uma deslocação para números de onda inferiores, à medida que aumenta a severidade das condições do tratamento de dessilicção, tal como se pode observar mais facilmente na Figura 52.

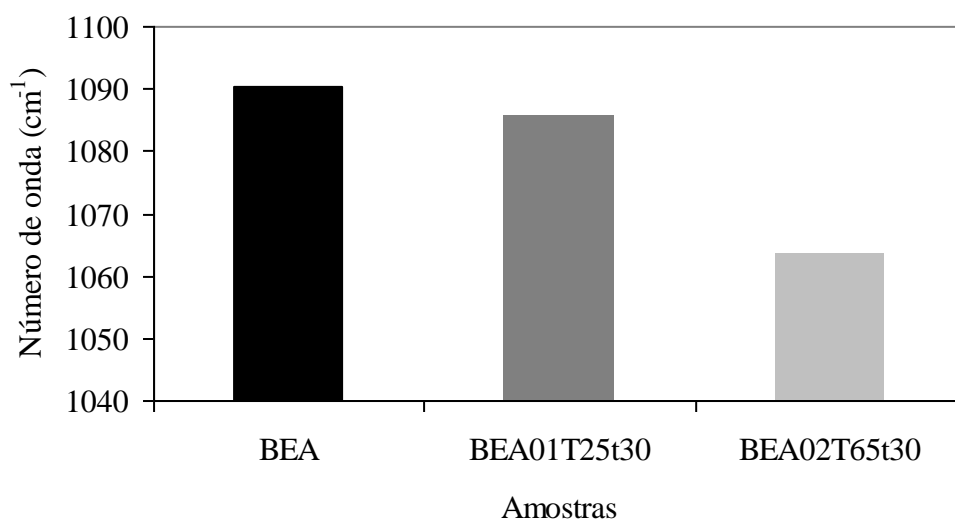


Figura 52 – Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito BEA.



A amostra BEA01T25t30 apresenta o valor do número de onda correspondente à banda estrutural é praticamente semelhante ao do zeólito de partida. Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente para as outras técnicas de caracterização. Assim, a percentagem de cristalinidade (Cap.II) tem o valor de 92 %, sendo que a estrutura é praticamente idêntica. Por outro lado, na análise das isotérmicas de adsorção de azoto no capítulo II a isotérmicas deste amostra coincide com a isotérmica da amostra mãe. Na reacção do cracking do n-heptano os valores obtidos também são semelhantes.

Para a amostra BEA02T65t30 já se verifica uma diminuição acentuada do número de onda, o que está em acordo com todos os resultados obtidos, nomeadamente uma diminuição de cerca de metade da cristalinidade e uma diminuição do número de moles adsorvidos de azoto representado nas isotérmicas de adsorção.

Na Figura 53 está representado o espectro de infravermelho para o zeólito MOR e para a amostra dessilicada MOR02T85t60 na região das bandas estruturais e na Figura 54 mostra-se a o número de onda relativo à banda centrada a cerca de 1090 cm^{-1} para as duas amostras.

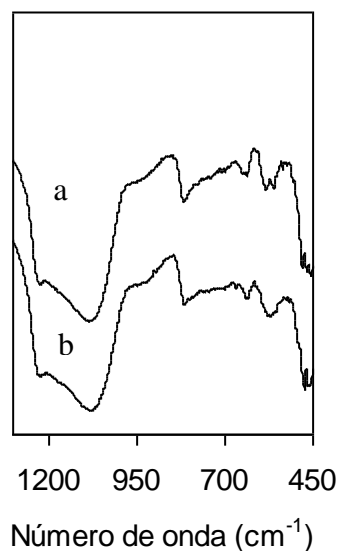


Figura 53 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a) e MOR02T85t60 (b).

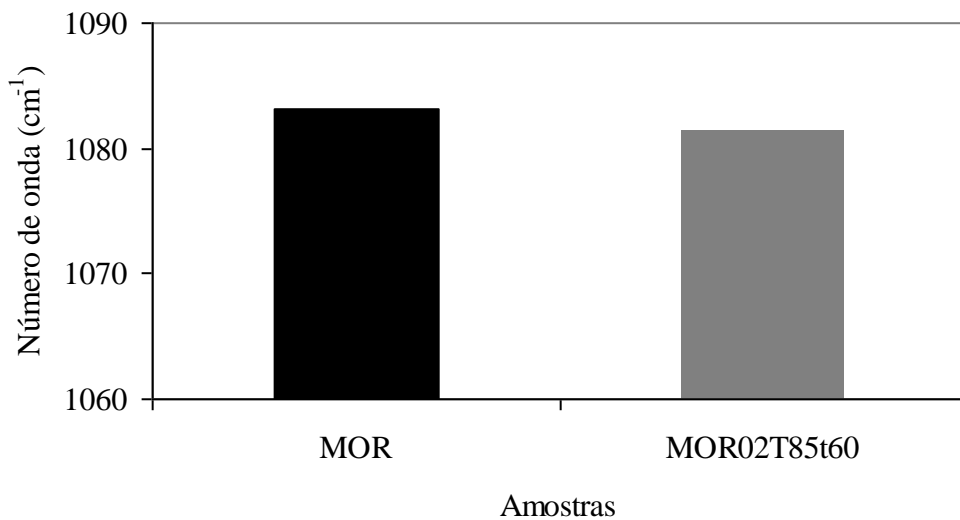


Figura 54 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito MOR.

Não se verifica uma grande variação no número de onda para a amostra dessilicada, MOR02T85t60. Podemos concluir que não existiu uma elevada alteração na estrutura da amostra.

Na Figura 55 está representado o espectro de infravermelho para o zeólito MFI e para a amostra dessilicada MFI02T65t30 e na Figura 56 evidencia-se os valores de número de onda para as duas amostras.

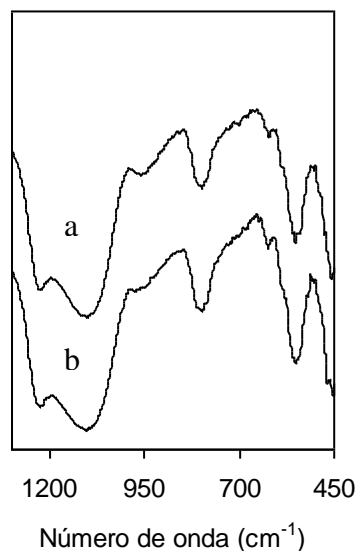


Figura 55 – Espectro de IV para os zeólitos MFI (a) e MFI02T65t30 (b).

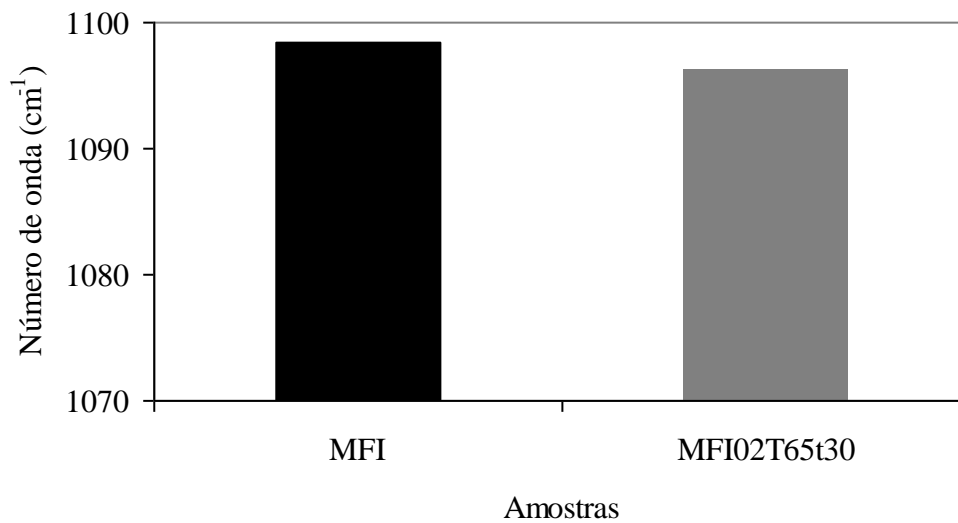


Figura 56 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras do zeólito MFI.

No caso do zeólito MFI, tal como para a amostra do zeólito MOR, não se verificou uma elevada variação da banda estrutural.

Podemos concluir que para os quatro tipos de zeólitos anteriormente estudados ocorreu uma variação na banda mesmo que não muito intensa, o que indica que existiu remoção de Si da rede estrutural dos zeólitos estudados.



IV.5.2. Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR

Variação da temperatura do tratamento

Na Figura 57 está representado o espectro de infravermelho na zona estrutural para as amostras sujeitas a tratamento alcalino a diversas temperaturas.

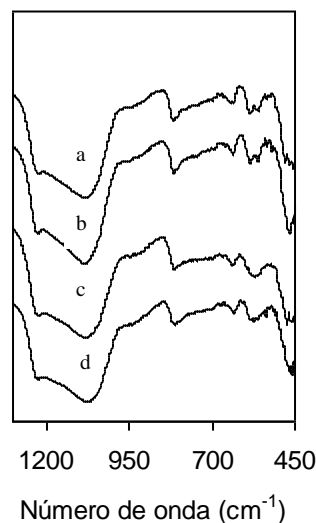


Figura 57 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T50t60 (b), MOR02T85t60 (c) e MOR02T100t60 (d).

Podemos verificar que com o aumento da temperatura, a banda estrutural sofre um deslocamento cada vez mais acentuado para valores de número de onda inferiores. Através da Figura 58 podemos constatar este facto.

As amostras MOR02T50t60 e MOR02T85t60 não tem uma diminuição muito acentuada, sendo na amostra MOR02T100t60 que ocorre uma diminuição mais significativa. Esta amostra apresenta uma menor percentagem de cristalinidade (75 %) relativamente às outras, e sendo assim a banda estrutural é alterada com a alteração da cristalinidade.

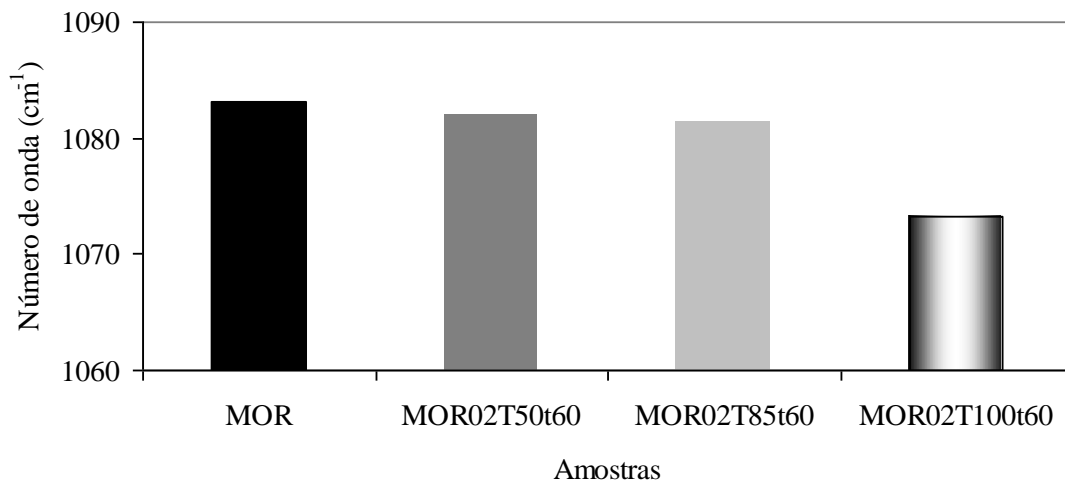


Figura 58 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação da temperatura.

Variação do tempo do tratamento

Na Figura 59 apresentam-se os espectros de infravermelho relativos à variação do tempo de tratamento de dessilicação.

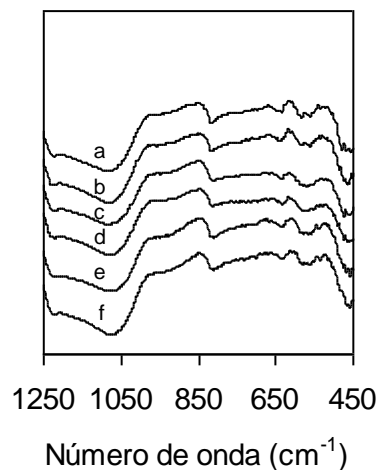


Figura 59 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T85t30 (b), MOR02T85t60 (c), MOR02T85t120 (d), MOR02T85t240 (e) e MOR02T85t600 (f).

Podemos verificar que à medida que o tempo de dessilicação aumenta a banda estrutural tem tendência a deslocar-se para números de onda menores. Na Figura 60 podemos reforçar esta afirmação.



As amostras MOR02T85t30 e MOR02T85t60 têm o número de onda bastante próximo da amostra mãe. As amostras MOR02T85t120, MOR02T85t240 e MOR02T85t600 têm uma diminuição mais acentuada.

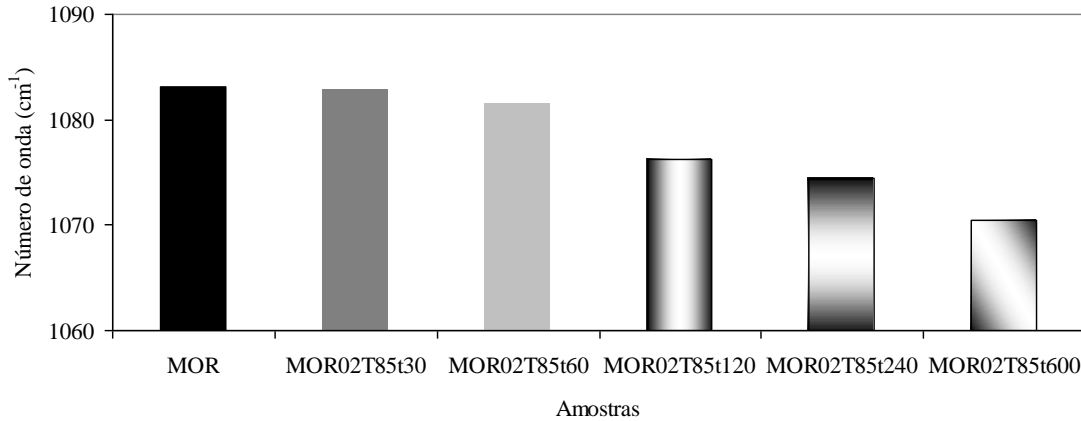


Figura 60 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação do tempo.

Variação da concentração da solução de NaOH

Na Figura 61 é representado os espectros de infravermelho para as amostras dessilicadas variando a concentração da solução de NaOH.

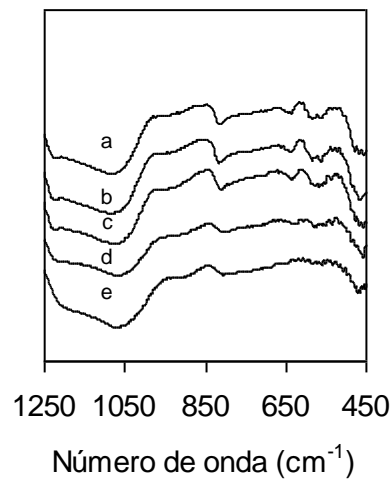


Figura 61 – Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR01T85t120 (b), MOR02T85t120 (c), MOR05T85t120 (d) e MOR1T85t120 (e).

Tal como já foi dito anteriormente à medida que o tratamento de dessilicção vai ficando com condições mais severas, neste caso, a concentração vai aumentando, a banda estrutural têm tendência a deslocar-se para números de onda menores.



Apenas a amostra MOR01T85t120 tem uma diminuição menos acentuada. A amostra MOR1T85t120 apresenta uma elevada diminuição relativamente à amostra mãe que pode ser devido ao possível colapso da estrutura, que está de acordo com a percentagem de cristalinidade apresentada para esta amostra que é de 24 %.

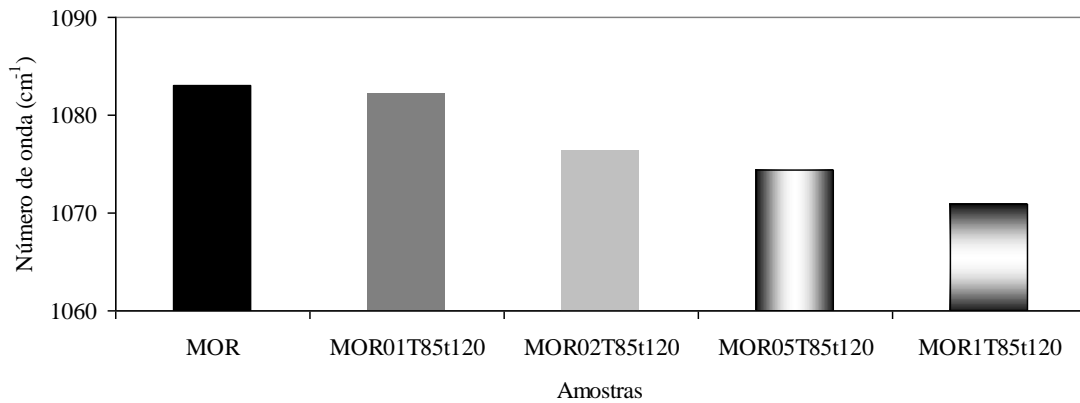


Figura 62 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas com a variação da concentração.

Para a variação da temperatura, variação do tempo e variação da concentração ocorreu um desvio da banda estrutural para valores mais baixo, o que indicou a extração de silício da rede do zeólito através do processo de dessilicação.



IV.5.3. Dessilicação através da radiação microondas

Na Figura 63 apresentam-se os espectros de infravermelho para as amostras dessilicadas utilizando radiação microondas.

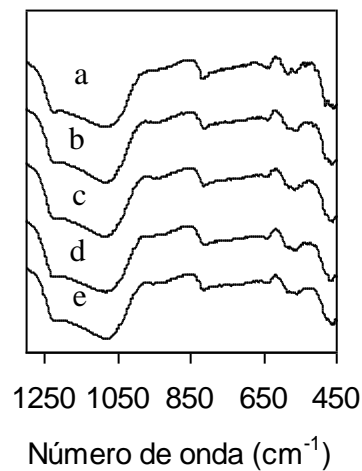


Figura 63 - Espectro de IV para os zeólitos MOR (a), MOR02T85t5 (b), MOR02T85t15 (c), MOR02T85t5Fech (d) e MOR02T85t15Fech (e).

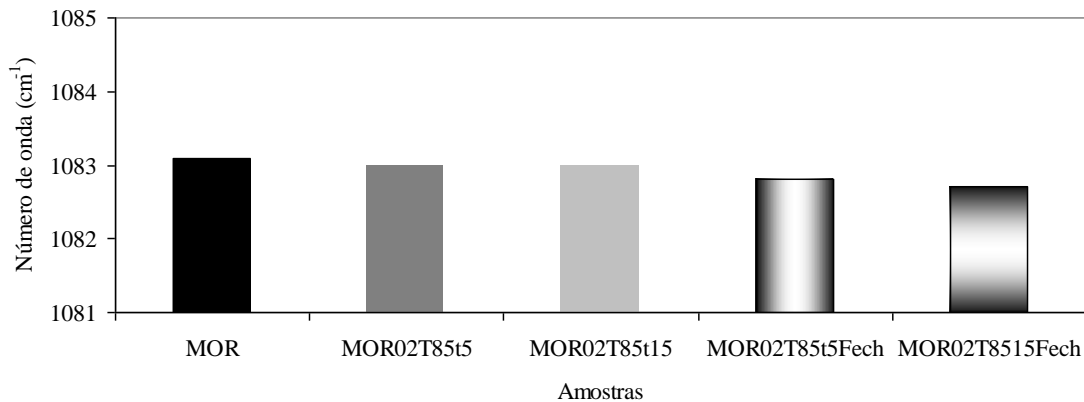


Figura 64 - Representação gráfica para os números de onda para as amostras MOR e dessilicadas através da radiação microondas.

Analisando a Figura 63 e Figura 64 podemos concluir que os valores da banda estrutural mantém-se praticamente constante para todas as amostras em comparação com a amostra mãe.

Comparando as amostras dessilicadas através da radiação microondas com as amostras sujeitas a tratamento de dessilicação tradicional da Figura 60 podemos verificar uma menor variação relativamente à amostra mãe. É ainda importante referir que os valores obtidos na banda estrutural para os tubos fechados são semelhantes à



banda estrutural da amostra MOR02T85t30, o que indica uma remoção de silício idêntica.

Estes resultados vêm comprovar os valores obtidos de volume mesoporoso nas isotérmicas de adsorção e da percentagem de cristalinidade da difracção de raios X serem semelhantes.

IV.6. Adsorção da piridina seguida de espectroscopia de infravermelho

Este método é importante para avaliar a acidez dos zeólitos, uma vez que permite fazer a distinção entre os centros ácidos de Brönsted e de Lewis.

Nas figuras seguintes mostram-se os espectros de infravermelho para as várias amostras no intervalo de 1300-1800 cm^{-1} para a desadsorção da piridina às temperaturas de 200, 300 e 400 $^{\circ}\text{C}$.

Devido a heterogeneidade na espessura das pastilhas, e por conseguinte, diferentes massas de amostra, realizou-se a normalização dos espectros utilizando como banda de normalização uma banda característica da composição estrutural de todas as amostras estudadas. Utilizou-se a banda da ligação Si-O por volta de 1860 cm^{-1} . A normalização realizou-se através do quociente entre a transmitância do espectro original e a área da banda 1860 cm^{-1} , obtendo-se assim transmitâncias normalizadas.

No espectro de infravermelho aparecem as bandas características da piridina adsorvida nos centros ácidos de Brönsted e de Lewis. Para os centros ácidos de Brönsted situam-se em torno de 1545 e 1638 cm^{-1} e os centros ácidos de Lewis em 1620 e 1455 cm^{-1} . Existe ainda a banda centrada a 1490 cm^{-1} que corresponde a piridina adsorvida simultaneamente em centros ácidos de Brönsted e de Lewis, não sendo utilizada para caracterizar a acidez uma vez que não permite distinguir os centros ácidos.

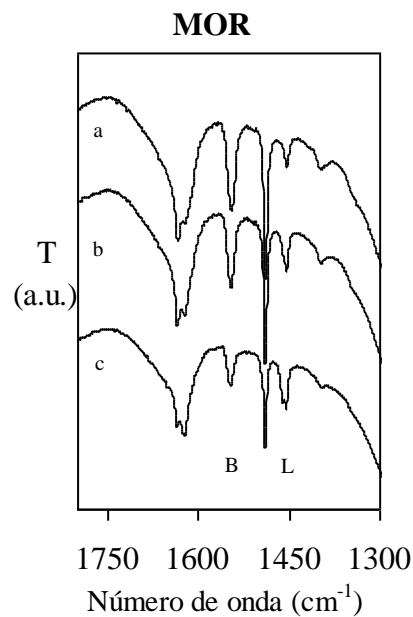


Figura 65 – Espectros da piridina para o zeólito MOR após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.

No espectro obtido para o zeólito MOR verifica-se a presença das bandas características adsorvidas nos centros ácidos.

A banda localizada por volta de 1630 cm^{-1} é uma banda normalmente larga, constituída por duas bandas muito próximas, a banda dos centros de Bronsted a 1638 cm^{-1} e a banda dos centros de Lewis a 1620 cm^{-1} . Normalmente aparecem estas duas como uma só banda larga, não sendo utilizada para distinguir os centros ácidos.

A 1490 cm^{-1} também aparece uma banda bem definida que não permite distinguir os centros de Bronsted dos centros de Lewis, visto ser uma banda característica da adsorção da piridina nos dois tipos de centros ácidos.

Deste modo, os centros de Lewis aparecem representados pela banda a 1455 cm^{-1} e os centros ácidos de Bronsted pela banda 1545 cm^{-1} que vai diminuindo de intensidade à medida que a temperatura de desadsorção vai aumentando para os três zeólitos.



Variação da temperatura

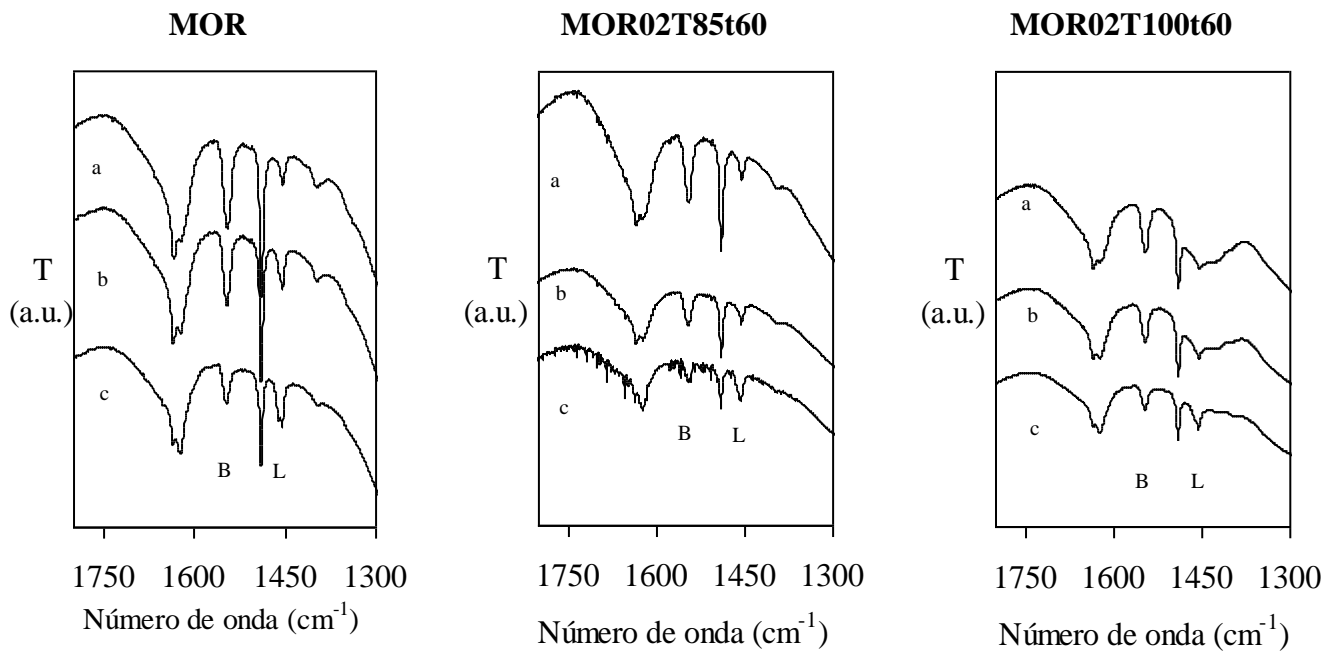


Figura 66 - Espectros da piridina para os zeólitos MOR, MOR02T85t60 e MOR02T100t60 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.

Variação do tempo

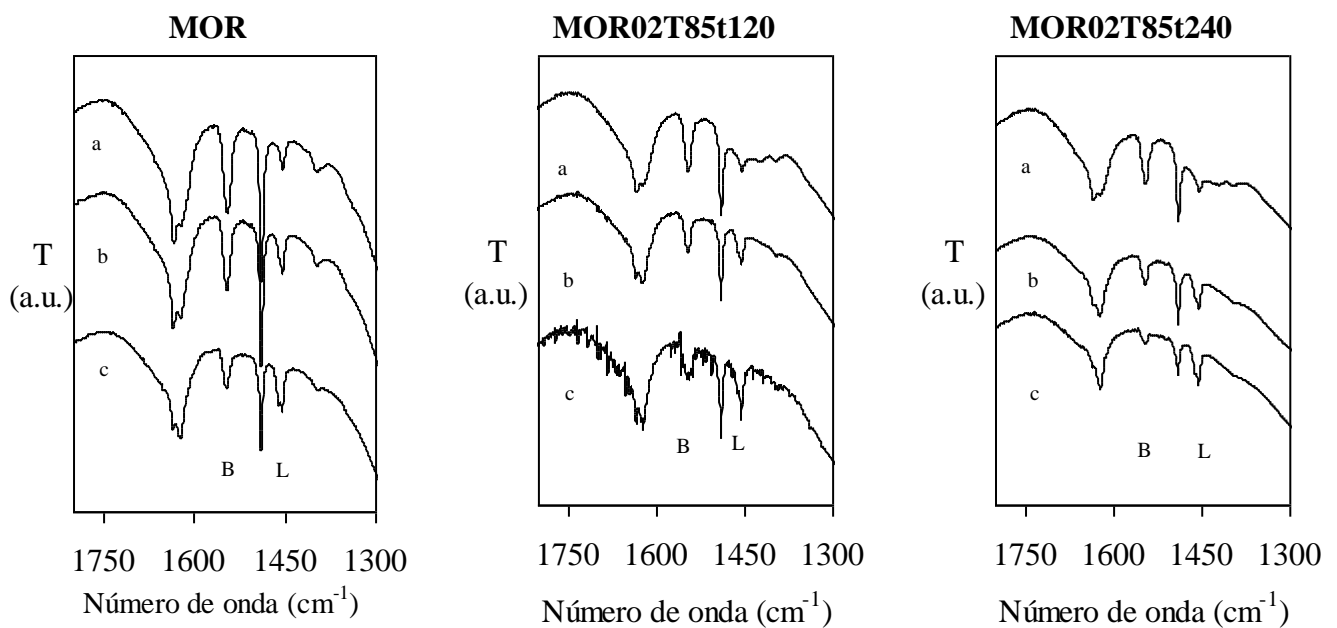


Figura 67 - Espectros da piridina para os zeólitos MOR, MOR02T85t120 e MOR02T85t240 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.

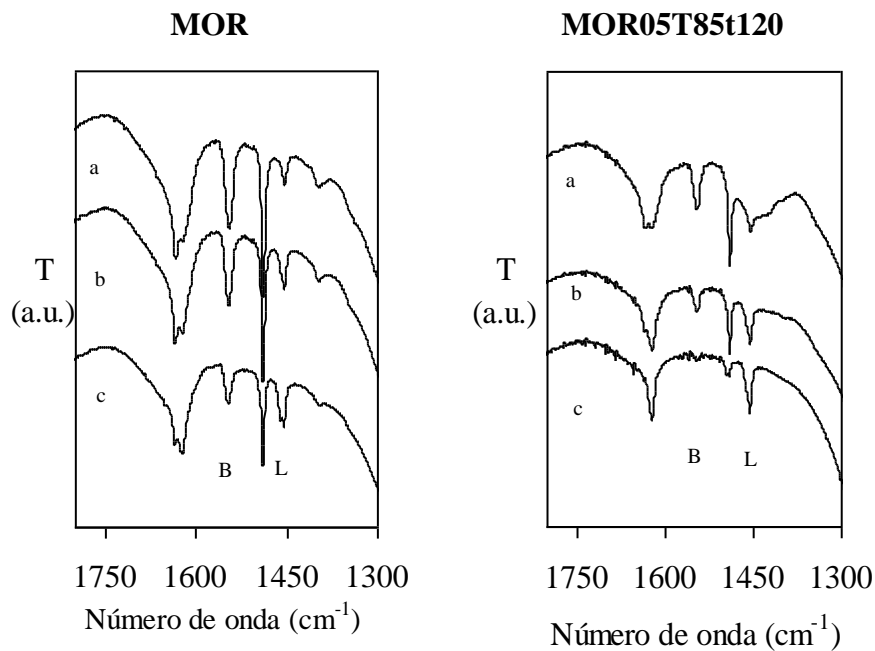
Varição da concentração

Figura 68 – Espectros da piridina para os zeólitos MOR e MOR05T85t120 após desadsorção a (a) 200°C, (b) 300°C e (c) 400°C.

Para as Figura 66 a Figura 68 verifica-se a presença de centros de Brønsted e de Lewis com os valores das suas bandas características.

É de notar a diminuição da intensidade da banda característica dos centros de Brønsted à medida que a temperatura de desadsorção de piridina vai aumentando para qualquer das amostras.



IV.6.1. Estimativa da densidade dos centros ácidos de Brønsted

A estimativa da densidade dos centros ácidos realizou-se determinando as áreas a partir das absorvâncias normalizadas através do programa *Peak Fit*®, obtendo-se assim as absorvâncias integradas relativas à adsorção de piridina nos centros ácidos de Brønsted.

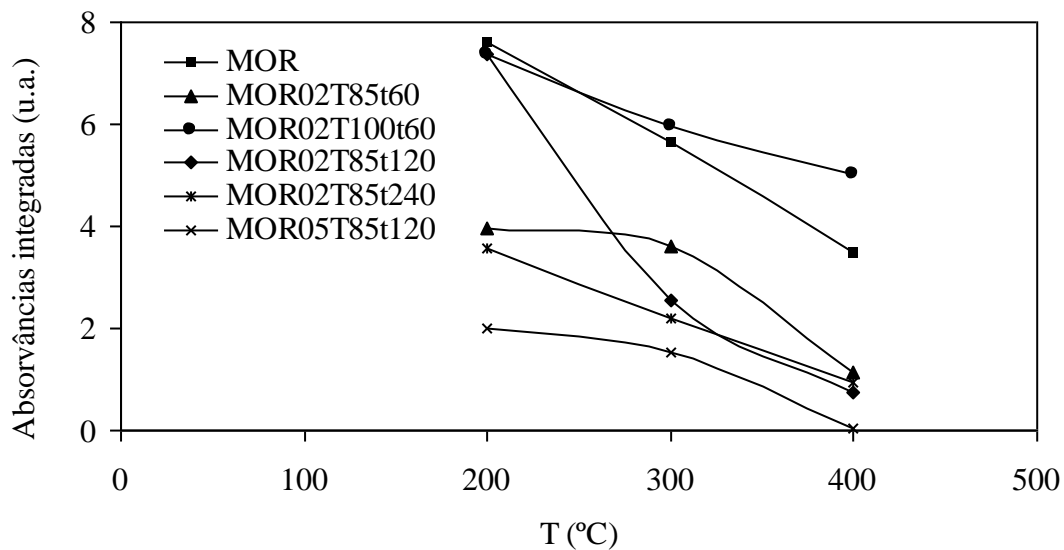


Figura 69 – Absorvâncias integradas de piridina adsorvida nos centros ácidos de Brønsted em função da temperatura de desadsorção.

Observa-se que à temperatura de 200 °C as amostras MOR02T85t120 e MOR02T100t60 apresentam uma densidade de centros ácidos idêntica à do zeólito de partida, MOR. As amostras MOR02T85t60, MOR02T85t240 e, especialmente, MOR05T85t120 apresentam uma densidade de centros ácidos significativamente inferior. À medida que a temperatura de desadsorção da piridina aumenta observa-se, para todas as amostras uma diminuição da densidade de centros ácidos, destacando-se a amostra MOR02T85t120. Para a temperatura de 400 °C é possível estabelecer-se uma sequência de força dos centros ácidos de Brønsted, uma vez que os centros mais fortes retêm a piridina a temperaturas mais elevadas.

MOR02T100t60 > MOR > MOR02T85t60 > MOR02T85t240 > MOR02T85t120 >
MOR05T85t120



Nas tabelas seguintes apresenta-se uma relação entre os centros mais fortes e os centros mais fracos de Brönsted com a conversão inicial e a percentagem de desactivação.

Tabela 18 – Relação entre a conversão inicial e os centros de Brönsted fracos.

Amostra	Conversão inicial	Abs Integradas
		T=200°C
MOR02T100t60	38,1	7,37
MOR02T85t120	33,7	7,37
MOR	31,4	7,59
MOR02T85t240	28,7	3,58
MOR02T85t60	24,3	3,96
MOR05T85t120	22,9	2,00

Tabela 19 - Relação entre a percentagem de desactivação e os centros de Brönsted fortes.

Amostra	% Desactivação	Abs Integradas
		T=400°C
MOR05T85t120	83,5	0,03
MOR02T85t120	87,3	0,74
MOR02T85t240	89,1	0,93
MOR02T85t60	83,1	1,13
MOR	85,3	3,49
MOR02T100t60	90,0	5,01

Através da análise da Tabela 18 podemos constatar que as amostras que contém uma densidade maior de centros ácidos, são as amostras que se encontram a sombreado, apresentam uma conversão inicial maior.

Na Tabela 19 as amostras que se encontram a sombreado, são as que têm uma maior densidade de centros ácidos fortes uma vez que conseguem reter a piridina até aos 400 °C. Consequentemente promovem uma percentagem de desactivação elevada, apesar de se verificar que os valores de desactivação são bastantes semelhantes.

CONCLUSÕES





Este trabalho teve como objectivo a criação de mesoporos em estruturas zeolíticas através da remoção de silício da rede, sendo designado este processo por dessilicação. Os zeólitos utilizados foram a mordenite, beta, MFI e ferrierite.

As técnicas de caracterização utilizadas foram a difracção raios X, microscopia electrónica de varrimento, adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, reacção modelo de cracking do n-heptano, espectroscopia de infravermelho e adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho.

Na primeira parte do trabalho, procedeu-se à dessilicação das estruturas zeolíticas de acordo com o protocolo descrito na literatura com o objectivo de comparar os resultados obtidos com os que se encontram publicados.

Para este primeiro conjunto de amostras verificou-se que alguns parâmetros de caracterização não são coincidentes com os apresentados na literatura. Assim, quanto à caracterização estrutural das amostras, os resultados relativos na difracção de raios X não coincidem com os apresentados na literatura, onde se observou perda de cristalinidade em todas as amostras enquanto que no nosso estudo as intensidades dos picos nos difractogramas apresentam uma diminuição menos acentuada.

As imagens obtidas através de microscopia electrónica de varrimento mostram que, em todos os casos, os cristais são muito pequenos, sendo difícil tirar alguma conclusão acerca do tamanho e forma das cristalites. Apenas é possível constatar que as dimensões dos cristais são inferiores a $1\mu\text{m}$, visto esta dimensão corresponder a um aglomerado de vários cristais.

Na análise da isotérmicas de adsorção verifica-se que as amostras de partida apresentam curvas características com carácter microporoso, denotando também uma presença de alguma mesoporosidade ou área externa, uma vez que não apresentam um patamar de adsorção paralelo ao eixo das pressões relativas em toda a gama de valores de pressão. Para a maioria das estruturas dessilicadas, o tratamento alcalino resulta no desenvolvimento de mesoporosidade, traduzindo-se pelo aumento de número de moles adsorvidas a pressões relativas elevadas e também devido à presença de uma forma de histerese do tipo H4.

Tal como na análise da cristalinidade, os resultados de adsorção também não são coincidentes com os existentes na literatura, o que pode ser devido ao facto de os zeólitos BEA e MFI apresentarem razões Si/Al muito menores do que as estruturas que



foram alvo de estudos anteriores. Podemos concluir que o desenvolvimento da mesoporosidade depende da razão Si/Al da estrutura, sendo particularmente importante para valores elevados.

Na segunda parte deste trabalho procedeu-se à optimização das condições de dessilicação para o zeólito MOR variando a temperatura, o tempo do tratamento e a concentração da solução de solução de NaOH.

Desde já podemos concluir que a extracção de sílcio da rede do zeólito através do tratamento alcalino foi alcançado. Este facto pode ser comprovado através da análise dos espectros de infravermelho da banda de estrutural, em que se verifica um desvio de banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações T-O-T, sensivelmente a 1090 cm^{-1} , para valores de números de onda menores.

Através da remoção de Si foram obtidos zeólitos com mesoporosidade, que foi confirmada através de parâmetros obtidos a partir de isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Uma vez que o volume microporoso se mantém praticamente constante em todas as amostras, o resultados obtidos sugerem que os mesoporos não se formam à custa dos microporos existentes inicialmente mas sim através de um processo de corrosão da estrutura.

Apenas nas amostras MOR02T50t60 e MOR01T85t120, em que as condições de dessilicação são muito suaves, não se verificou a formação de mesoporosidade. É de notar que estas amostras foram dessilicadas nas condições de menor temperatura e concentração.

À medida que se aumenta a severidade das condições do tratamento de dessilicação a estrutura tem tendência a colapsar, como se verificou principalmente para a amostra MOR1T85t120, em que se obteve uma percentagem de cristalinidade de 24 % relativamente ao zeólito de partida, e os valores relativos à adsorção de azoto tiveram um decréscimo acentuado. Para este tipo de condições, nas imagens de microscopia electrónica de varrimento verifica-se uma dissolução da superfície externa dos cristais, comprovada pelo acentuar da rugosidade da superfície, podendo mesmo visualizar-se a partição dos cristais da amostra inicial em pequenos fragmentos.

Na caracterização da acidez realizou-se a reacção modelo de cracking do n-heptano e a adsorção da piridina seguida de espectroscopia de infravermelho.



Relacionando os resultados de ambas as técnicas podemos concluir que as amostras que contêm uma maior densidade de centros ácidos, são as amostras que apresentam uma conversão inicial maior e as que apresentam uma maior densidade de centros ácidos fortes promovem uma percentagem de desactivação elevada. A amostra com uma densidade de centros ácidos de Brønsted mais fortes é a MOR02T100t60.

A análise dos resultados de todas as séries permite concluir que as condições optimizadas para a realização da dessilicação da estrutura da mordenite são as que foram usadas na preparação da amostra MOR02T85t120. Esta amostra é a que apresenta o volume mesoporoso elevado e uma diminuição muito ligeira do volume microporoso relativamente à amostra mãe, mantendo uma elevada cristalinidade.

Com o objectivo de reduzir o período de duração do tratamento alcalino fez-se ainda no âmbito deste trabalho o tratamento alcalino recorrendo à radiação microondas. Este método, de acordo com o nosso conhecimento, não foi ainda usado em tratamentos de dessilicação.

Na caracterização destas amostras verificou-se que nas condições em que o tratamento alcalino foi realizado com o sistema sob pressão (tubos do reactor fechados) durante 5 minutos apresentam parâmetros estruturais e texturais semelhantes às amostras dessilicadas nas condições clássicas mas com um período de duração do tratamento de 30 min.

Ainda na caracterização textural, obteve-se nestas amostras uma distribuição de tamanho de mesoporos com três máximos de tamanho de poros, enquanto que nas dessilicadas convencionalmente em que se obteve distribuições bimodais.

Pode assim concluir-se que o método de utilização da radiação microondas é promissor na criação de mesoporosidade nos zeólitos.

Como conclusão global, podemos concluir que foram atingidos os objectivos pretendidos, criando-se mesoporosidade nos zeólitos através do método de dessilicação e não ocorrendo variações significativas de acidez.



Perpectivas futuras

A dessilicação é um método de criação de mesoporos em zeólitos ainda não muito aprofundado e em consequência deste trabalho surgiam alguns temas que poderiam ser abordados em estudos futuros.

- 1) Realizar a otimização de condições de dessilicação para outros tipos de zeólitos, bem como estudar outros parâmetros que influenciam este método;
- 2) Utilizar outro tipo de reacção modelo para caracterizar a acidez;
- 3) Quantificar o silício e o alumínio da rede zeolítica de modo a contabilizar o efeito da dessilicação;
- 4) Optimizar o método de dessilicação através de radiação microondas.

BIBLIOGRAFIA



- [1] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, Zeólitos Um Nanomundo ao serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004;
- [2] R.A. Van Santen, Theoretical Heterogeneous Catalysis, World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, Volume 5, Singapore, 1991;
- [3] J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa, 2007.
- [4] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2001;
- [5] B.V. Sousa, C.M.N. Yoshioka, D. Cardoso, M.G.F. Rodrigues, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005;
- [6] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Introduction to zeolite science and practice, Stud. Surf. Sci. And Catal., Elsevier, Amsterdam, 1991;
- [7] C.N. Satterfield, Heterogeneous catalysis in industrial practice, Mc Graw-Hill, Massachusetts, 1991, Capítulo 7, Pág. 231;
- [8] J.M. Thomas, R.G. Bell, C.R.A. Catlow in: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Pág. 294, 298, 303, 305;
- [9] J. Cejka, H.V. Bekkum, Zeolites and ordered mesoporous materials: Progress and prospects 157, Stud. Surf. Sci. And Catal., Elsevier, Prague, 2005;
- [10] J.M. Newsman, M.M.J. Treacy, W.T. Voetsier, C.B. de Gruyter : Proc. R. Soc. London A, 420 (1988) 375;
- [11] J.B. Higgins, R.B. Lapierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, Zeolites, 8 (1988) 146;
- [12] A.M. Nunes, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 2007;
- [13] M.L. Mignoni, C. Detoni, S. B. C. Pergher, Quim. Nova, 30 (2007) 45;



- [14] M.H.V.P. Vasques, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 1991;
- [15] A.A.C. Braga, N. H. Morgon, *Quim. Nova*, 30 (2007) 178;
- [16] R.A. Rakoczy, Y. Traa, P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Karger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials*, 104 (2007) 179;
- [17] P.A. Vaughan, *Acta crystallogr.*, 21 (1966) 983;
- [18] J.S. Kerr, *Nature*, 210 (1966) 294;
- [19] Z.Gogebakan, H.Yucel, A.Çulfaz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2006;
- [20] R.J. Darton, R.E. Morris, *Solid State Sciences* 8 (2006) 342;
- [21] G. Onyestyák, *Microporous and Mesoporous Materials*, 104 (2007) 192;
- [22] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 2121;
- [23] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature*, 418 (2002) 514;
- [24] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahaya, *Chem. Commun.*, (2004) 1356;
- [25] B. Vogel, C. Schneider, E. Klemm, *Catal. Lett.*, 79 (2002) 107;
- [26] X. Yang, Y. Feng, G. Tian, Y. Du, X. Ge, Y. Di, Y. Zhang, B. Sun, F. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 2563;
- [27] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 1499;
- [28] P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19126;



- [29] A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.*, 65 (2003) 59;
- [30] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6044;
- [31] C.H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C.H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 13370;
- [32] A.P. Carvalho, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995;
- [33] Y. Oumi, S. Nemoto, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi, T. Sano, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 551;
- [34] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* 87 (2005) 153;
- [35] R.L.V.Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 605;
- [36] A. Cizmek, B. Subotic, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, *Microporous Materials* 4 (1995) 159;
- [37] A. Cizmek, B. Subotic, I. Smit, A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Microporous Materials* 8 (1997) 159;
- [38] R.L.V.Mao, S.T. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, G. denes, *Zeolites* 19 (1997) 270;
- [39] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chemistry Letters*, (2000) 882;
- [40] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 33;
- [41] T. Suzuki, T. Okuhara, *Microporous and Mesoporous Materials* 43 (2001) 83;
- [42] J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, L.A.A. Peffer, *Chemistry Letters*, (2002) 94;



- [43] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 1;
- [44] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 53;
- [45] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4193;
- [46] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29;
- [47] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 21;
- [48] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *Adsorption*, 12 (2006) 309;
- [49] Y. Song, X. Zhu, Y. Song, Q. Wang, L. Xu, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 69;
- [50] J. C. Groen, L. Maldonado, E. Berrier, A. Bruckner, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20369;
- [51] J. C. Groen, A. Bruckner, E. Berrier, L. Maldonado, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Catalysis*, 243 (2006) 212;
- [52] I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, C. Mentrui, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 100;
- [53] X. Wei, P. G. Smirniotis, *Microporous and Mesoporous Materials* 97 (2006) 97;
- [54] S.V. Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catalysis Reviews*, 45 (2003) 297;
- [55] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4983;



- [56] J.C. Groen, G.M. Hamminga, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 4822;
- [57] J.C. Groen, J.C.Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 13062;
- [58] K.S.W. Sing, J. Rouquerol in: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Pág. 427 à 430, 434;
- [59] G. Bergeret in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Pág. 464;
- [60] H. Willard, L. Merritt Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1965;
- [61] W.J. Moore, *Físico – Química, Volume 2*, Edgard Blucher, São Paulo, 1976;
- [62] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, volume 58, Amsterdam, 1991;
- [63] M.M. Dubinin, *Zhur. Phys. Chem.*, 34 (1960) 959;
- [64] IUPAC *Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 578;
- [65] S.J. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, *Stud. Surf. Sci. And Catal.*, Second edition, New York, 1982;
- [66] S. Brunauer, Deming, Deming, E.Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723;
- [67] J.S. Magee, M.M. Mitchell, *Fluid Catalytic “cracking”: Science and Technology*, Elsevier, Volume 76, Amsterdam, 1993;
- [68] J.W. Ward, *J. Catal.*, 9 (1967) 225;
- [69] J.A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, ACS Monograph 171, Washington DC, 1976, Pág. 80, 118;



- [70] J.A. Moulijn, P.W.N.M. Leeuwen, R.A. Van Santen, *Catalysis an Integrated Approach to Homogeneous, Stud. Surf. Sci. And Catal., Heterogeneous and Industrial Catalysis, Volume 79*, Amsterdam, 1993;
- [71] Y.V. Kissin, *Catalysis Reviews*, 43 (1&2) (2001) 85;
- [72] C.J. Plank, E.J. Rosinski, W.P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3 (1964) 165;
- [73] R.V. Ballmoos, D. H. Harris, J.S. Magee in: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 4*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Pág. 1962;
- [74] H. Gunzler, H. Gremlich, *IR Spectroscopy An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002;
- [75] E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko, *Russ. Chem. Rev.* 52 (1983) 42;
- [76] H. Knozinger in: R.W. Joyner, R.A. Van Santen, Kluwer, *Heterogeneous Catalysis*, Dordrecht, 1993;
- [77] J.A. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, *Catal.Today*, 27 (1996) 353;
- [78] H. Knozinger in: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Pág. 707 à 717;
- [79] D.J. Parillo, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 12441;
- [80] F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences – nº 80, 1984, Pág. 326;
- [81] F. Rosini, C.C. Nascentes, J.A. Nóbrega, *Química Nova*, 27 (2004) 1012;
- [82] B. Panzarella, G.A. Tompsett, K.S. Yngvesson, W.C. Conner, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 12657;



- [83] W.C. Conner, G.A. Tompsett, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 2110;
- [84] W.J. Lukens Jr., P. Schimidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir*, 15 (1999) 5403;
- [85] A. Corma, A.V. Orchillés, *Microporous Mesoporous Mat.* 115 (1989) 551;
- [86] B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P. Singh, R.A. van Santen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 181 (2002) 291;
- [87] L.O. Almanza, T. Narbeshuber, P. D`Araújo, C. Naccache, Y. B. Taarit, *Applied Catalysis A: General*, 178 (1999) 39;
- [88] C. Coutanceau, J.M. Da Silva, M.F. Alvarez, F.R. Ribeiro, M. Guisnet, *J. Chim. Phys.*, 94 (1997) 765;
- [89] F.J. Machado, C. M. López, M.A. Centeno, C. Urbina, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 29;

ANEXOS





Anexo I – Preparação das amostras

I.1 Reagentes utilizados

- Hidróxido de sódio (*Merck*, 98% NaOH);
- Nitrato de amónia (*Merck*, Pureza > 99% NH_4NO_3);

I.2 Reactor de microondas

Na Figura 70 mostra-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.

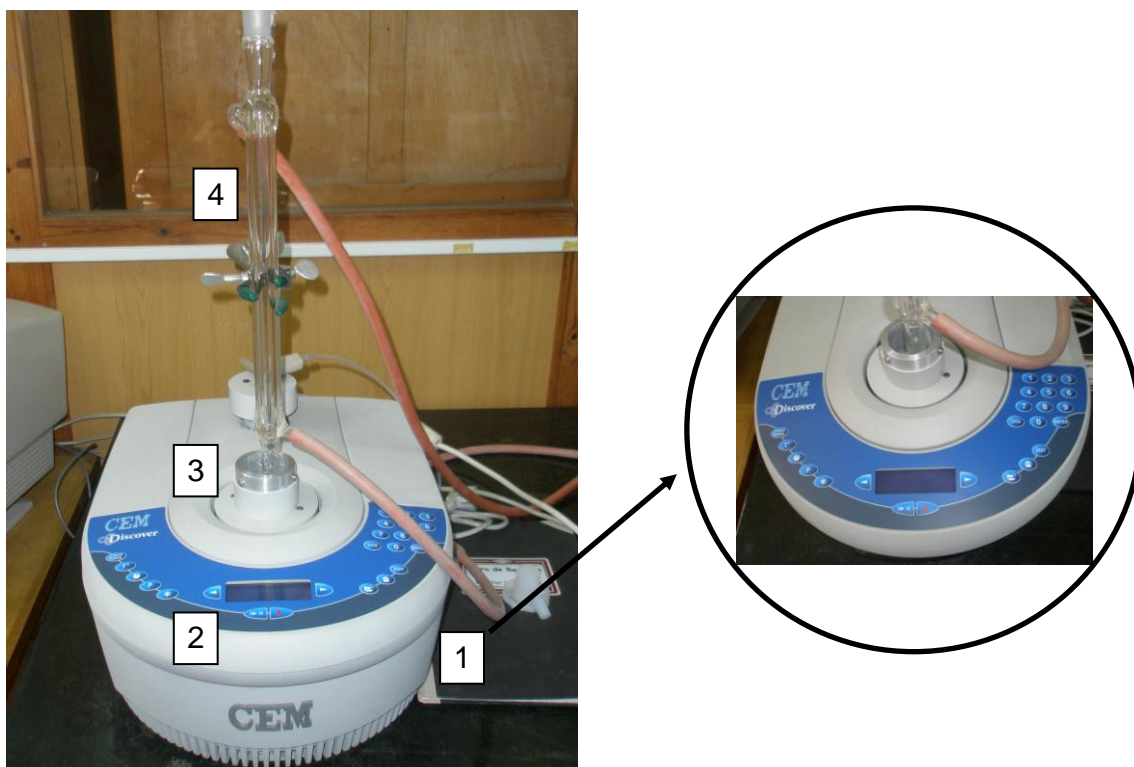


Figura 70 - Apresentação geral da instalação de microondas.

Legenda: 1 - Aparelho microondas; 2 – Sistema programador; 3 – Porta balões; 4 – Condensador.

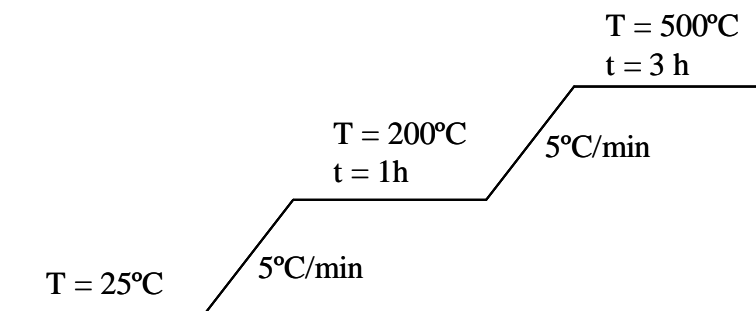


Neste aparelho a suspensão contendo a solução de hidróxido de sódio e o zeólito é colocada num balão de 50 ml. Este balão pode ser fechado ou aberto consoante as condições que queremos impor. É colocado no porta balões, adaptando-se ainda um condensador.

São estabelecidas as condições de temperatura, tempo e pressão num computador que se encontra ligado ao aparelho, onde se podem acompanhar as condições reaccionais como o tempo, a temperatura e a pressão. Estas variáveis podem também ser estabelecidas no sistema programador da instalação.

I.3 Perfil térmico de calcinação

A calcinação foi efectuada com o objectivo de passar o zeólito da forma amónia para a forma protónica. Foi realizado sob fluxo de ar seco com um débito de $6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. O perfil da calcinação é apresentada de seguida:





Anexo II– Técnicas de caracterização estrutural e morfológica

II.1 Difracção de raios X

A preparação das amostras foi feita de acordo com o método dos pós. O difractómetro utilizado foi da marca Philips modelo PW 1710. Os varrimentos foram efectuados entre $5 \leq 2\theta \leq 40$, com uma velocidade de varrimento de 1° min^{-1} , tempo por passo de 1 s e tamanho de passo de $0,02^\circ$.

II.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

As observações foram realizadas no microscópio electrónico de varrimento Jeol Model JSM – 6301F e antes de serem fotografadas as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro para se tornarem condutoras.



Anexo III – Caracterização textural

III.1 Instalação volumétrica automática de adsorção de azoto

A adsorção de azoto foi realizada à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ recorrendo à instalação volumétrica Micromeritics automática ASAP 2010 que se encontra na Figura 71.

Antes de cada ensaio, as amostras são sujeitas a um pré-tratamento de desgasificação que consiste num aquecimento de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2h sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa , de modo a eliminar todas as impurezas e água adsorvidas na amostra. A instalação encontra-se ligada a um computador onde através do programa ASAP 2010 permite a programação do ensaio, a recolha dos dados e a visualização do decorrer do ensaio.

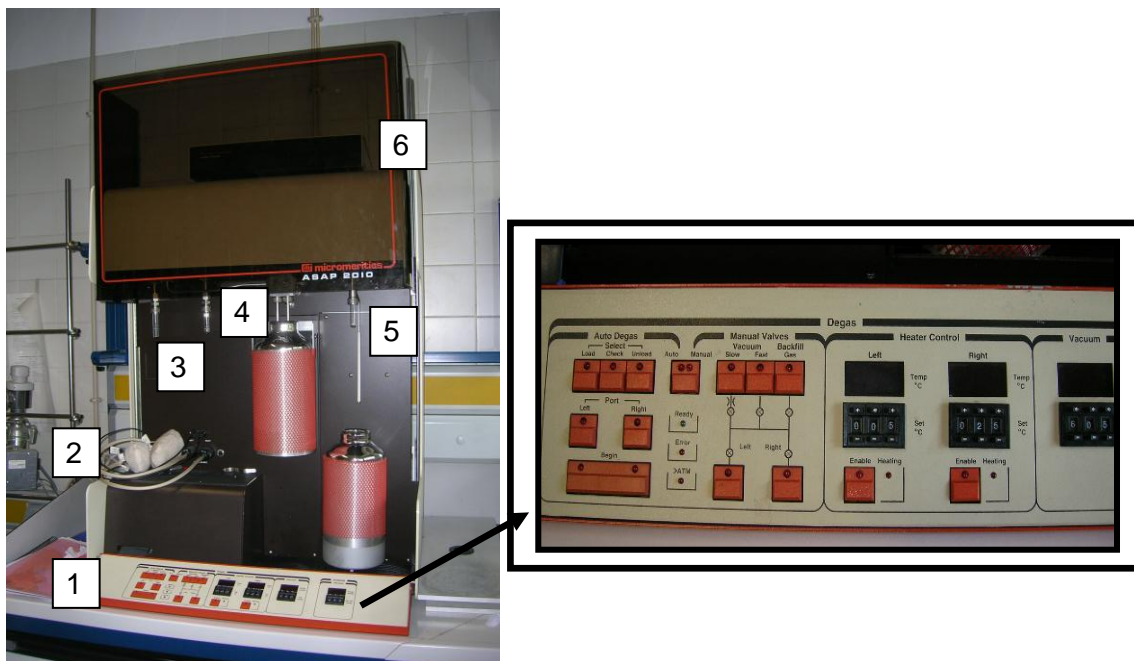


Figura 71 – Apresentação geral da instalação automática de adsorção de azoto.

Legenda: 1- Sistema programador; 2- Manta de aquecimento; 3- Local para colocar a célula para desgasificação; 4- Trap; 5- Local para colocar a célula para ensaio; 6- Sistema controlador;

No sistema programador após a colocação da célula para desgasificação, define-se o vácuo e a temperatura necessária para o aquecimento.

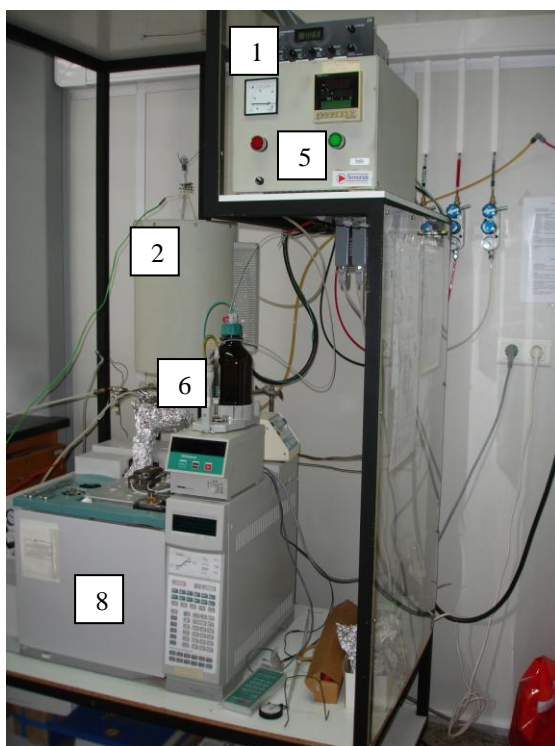
A realização do ensaio é feita através do programa ASAP 2010 que se encontra num computador que está ligado à instalação através do sistema controlador.



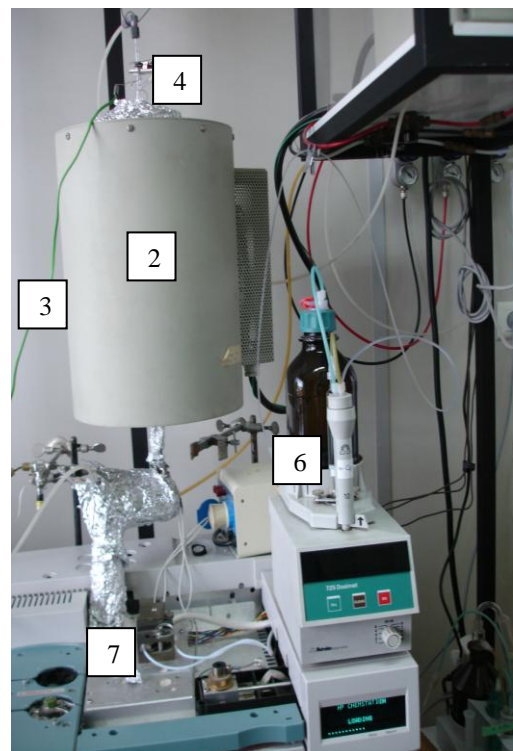
Anexo IV – Caracterização da acidez

IV.1 Instalação de testes catalíticos para realização da reacção modelo de “cracking” de n-heptano

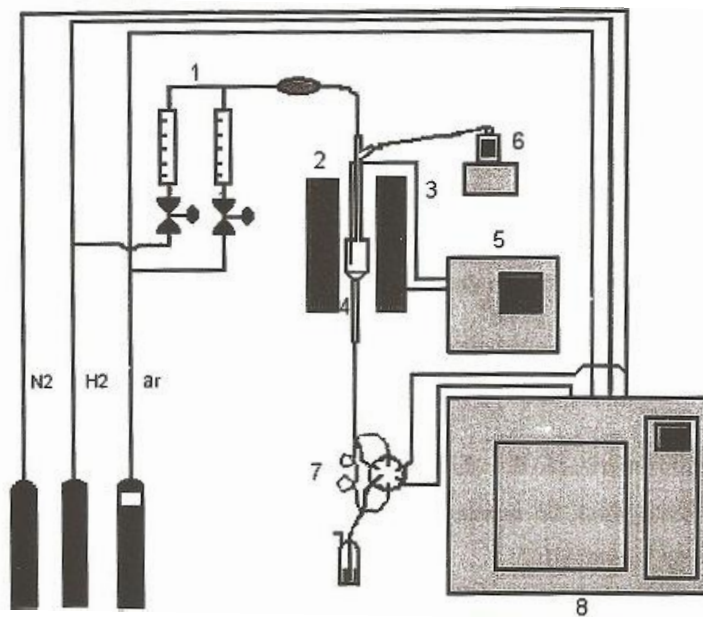
A reacção de cracking do n-heptano e o pré-tratamento das amostras, foram realizados na instalação catalítica apresentada na Figura 72.



(a)



(b)



(c)

Figura 72 – Apresentação geral da instalação de testes catalíticos usada na reacção do cracking do n-Heptano (a), pormenor do forno tubular (b) e representação esquemática (c).

Legenda: 1 – debitómetro; 2 – forno tubular; 3 – termopar; 4 – reactor de leito fixo; 5 – sistema controlador-programador; 6 – sistema doseador de reagente; 7 – válvula de seis vias; 8 – cromatógrafo gasoso.

De seguida, faz-se uma breve descrição do funcionamento da instalação catalítica. Esta pode ser dividida em três secções complementares: alimentação, reacção e análise.

- Secção de alimentação:

Esta secção compreende os reagentes e linhas de gases em paralelo, sendo estes H_2 , N_2 e ar reconstituído, em que o N_2 funciona como gás de arrastamento. As linhas de gases são alimentadas a partir de garrafas de gás comprimido.

Pelo topo do reactor existem duas entradas, uma para o gás N_2 , cujo débito é controlado por um debitómetro mássico *Hastings Instruments* – Model 400 e outra para o reagente líquido *n*-heptano, bombeado através do sistema de doseamento *Metrohm* – Dosimat 725.



- Secção de reacção:

A reacção ocorre no reactor de leito fixo que é envolvido pelo forno tubular *Termolab*. O controlo das condições reaccionais é efectuado através do sistema controlador- programador PID *Shimaden FP21*, termopar e indicador de temperatura.

O reactor é constituído por um tubo em pyrex, contendo uma placa porosa que suporta o catalisador. Ao nível do catalisador, existe um fosso termométrico para colocação do termopar.

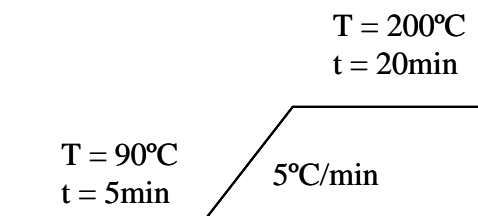
- Secção de análise:

A recolha da amostra para análise consiste numa válvula de amostragem de 6 vias. Após recolha da amostra esta é analisada no cromatógrafo gasoso *Hewlett-Packard 6890*. Os produtos no estado gasoso passam através de uma coluna capilar *PLOT-Al₂O₃/KCl* de 50 m de comprimento que permite a separação dos produtos. Posteriormente, os produtos são arrastados para o detector de ionização de chama (FID). O sinal eléctrico resultante é transmitido e, através do *software HP Chemstation*, faz-se a integração do sinal e registo do cromatograma.

O cromatógrafo tem as seguintes condições operatórias:

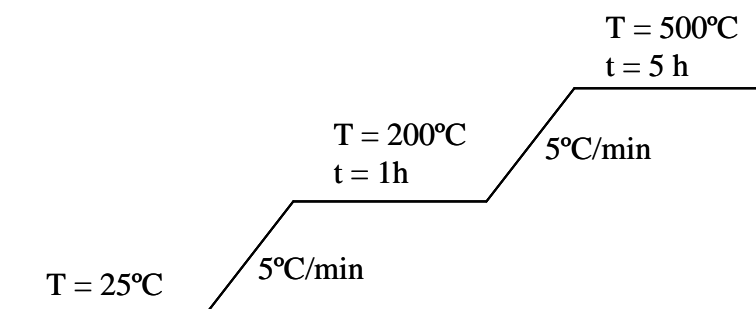
- Pressão na coluna de 2,4 bar;
- Temperatura do injector de 250°C;
- Temperatura do detector de 275°C;
- Programação de temperatura do forno do cromatógrafo é de acordo com o

perfil térmico seguinte:





Para a reacção propriamente dita, utilizou-se uma massa de catalisador de 100 mg, efectuou-se um pré-tratamento *in situ* sob o fluxo de N_2 ($36 L h^{-1} g^{-1}$) durante 8h de acordo com o seguinte perfil térmico:



As condições de ensaio foram, temperatura 350°C, pressão 1 atm, razão molar N_2/n -heptano 9, débito de n-heptano $3 ml h^{-1}$ e velocidade espacial (WHSV) $20,5 h^{-1}$. A reacção foi efectuada com uma duração total de 90 min.

A análise foi feita a tempos de funcionamento constantes, sendo a adição de reagente interrompida durante o período de análise e mantendo-se o débito de N_2 .

IV.2 Cromatograma tipo

Na Figura 73, apresenta-se um cromatograma tipo, obtido a partir da análise dos produtos de reacção por cromatografia gasosa. A identificação dos produtos foi realizada recorrendo a dados já existentes.

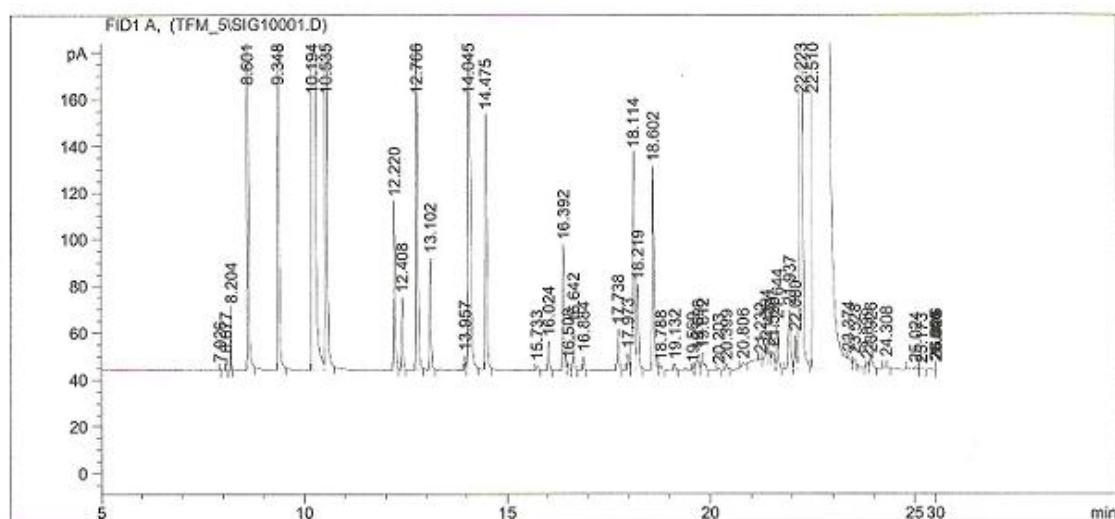


Figura 73 – Cromatograma tipo para a reacção de cracking do n-heptano.



Os produtos e tempos de retenção obtidos a partir do cromatograma tipo são apresentados na Tabela 20. É de referir que os tempos aparecem com um atraso de 5 min.

Tabela 20 – Produtos obtidos durante a reacção de cracking do n-heptano e respectivos tempos de retenção.

Produto	Tempo de retenção (min)
Metano	2.93
Etano	3.08
Etileno	3.20
Propano	3.60
Propileno	4.35
Isobutano	5.19
n-butano	5.54
Trans-2-buteno	7.22
1-buteno	7.41
Isobuteno	7.77
Cis-2-buteno	8.10
2-metil-pentano	9.05
n-pentano	9.48
Olefinas em C ₅	10.73 a 11.88
Parafinas em C ₆	12.74 a 13.79
Olefinas em C ₆	14.13 a 15.81
Isómeros em C ₇	16.23 a 17.22
n-heptano	17.51

IV.3 Tratamento matemático

As análises cromatográficas, permitiram a obtenção de picos e respectivos tempos de retenção, tendo a sua área sido utilizada no tratamento matemático que de seguida se descreve sucintamente.

No tratamento dos dados, considerou-se que as áreas de cada pico são proporcionais ao número de moles dos componentes.

- Cada área de cada pico (A_i) foi dividida pelo número de carbonos do respectivo composto ($n^\circ C_i$), tendo-se somado as razões obtidas para cada ensaio. Estes dados permitem calcular a % molar, também designada por fracção molar, que é obtida do seguinte modo:



$$\text{Fracção molar}_i = \frac{\frac{A_i}{n^\circ C}}{\sum_{j=1}^n \frac{A_j}{n^\circ C}}$$

Em que i é relativo a cada espécie em particular e j refere-se à soma de todas as espécies.

- De seguida determinou-se a conversão global do reagente em produtos de reacção (X), através da seguinte expressão:

$$X = 1 - \text{fracção molar}_{n\text{-heptano}}$$

Em que a fracção molar usada no cálculo da conversão é relativa ao reagente n -heptano. Para cada ensaio obtém-se um valor de conversão.

- A partir do cálculo da conversão é possível determinar a selectividade relativa a cada componente (S_i), através da aplicação da expressão (6):

$$S_i = \frac{\text{Fracção molar}_i}{X} \times 100$$

A selectividade é determinada para cada uma das espécies obtidas, relacionando a sua fracção molar com a conversão do respectivo do ensaio.



IV.4 Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectrofotômetro utilizado é da marca Nicolet 6700 com transformada de Fourier (FTIR) que se encontra na figura seguinte.



Figura 74 – Aparelho de espectroscopia de infravermelho.



IV.5 Instalação para adsorção da piridina

Na Figura 75 está representado a instalação da adsorção da piridina, um pormenor da instalação e outro pormenor da célula utilizada.

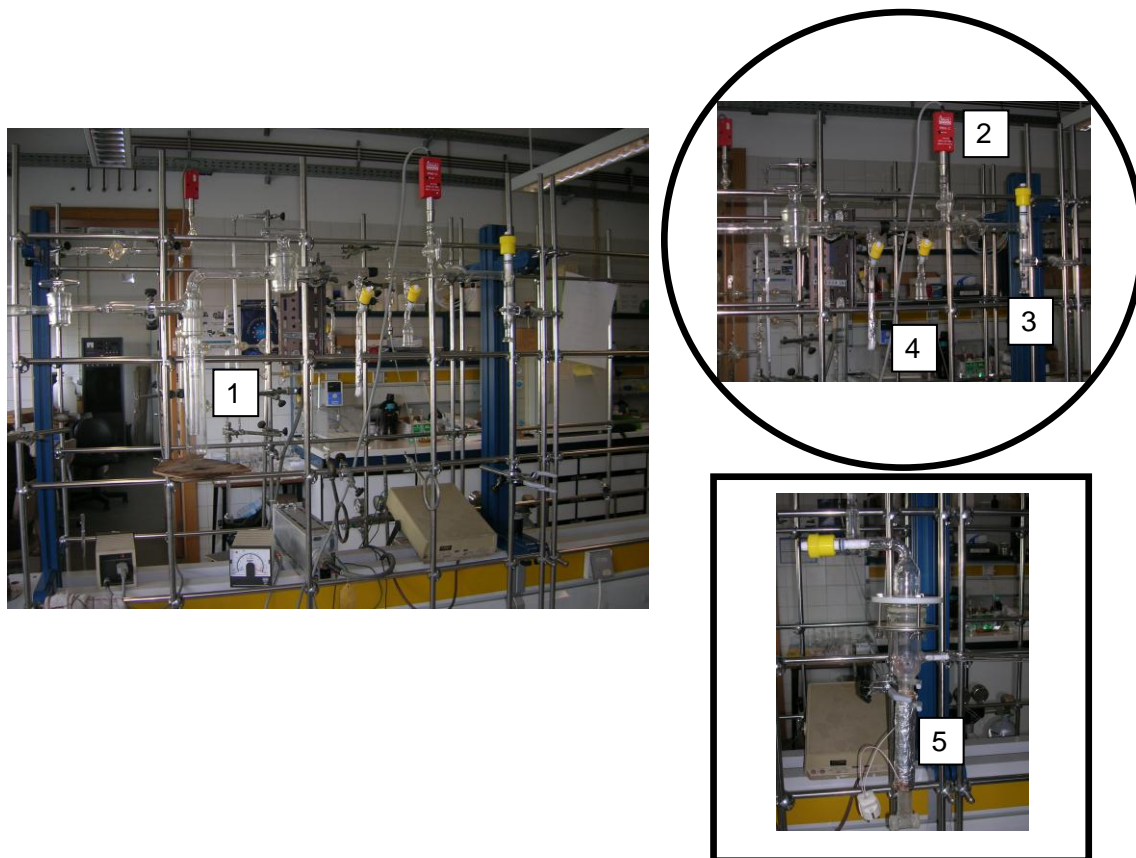


Figura 75 – Apresentação geral da instalação da adsorção da piridina.

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

As amostras, com uma massa de aproximadamente 10 mg foram pulverizadas num almofariz de ágata e depois foram comprimidas sob a forma de pastilhas auto-suportadas a uma pressão de 10 toneladas e colocadas num porta-amostras metálico que se encontra na célula.

A célula é constituída por duas partes, uma superior e outra inferior, sendo aberta para colocar o porta amostras. O porta amostras está preso por um fio de ouro de modo a podermos deslocar a amostra. A célula é toda de vidro, em que na parte inferior tem duas janelas de cloreto de sódio de modo a realizar ensaios no aparelho de infravermelho. O centro da célula encontra-se envolvido por uma resistência de modo a podermos realizar aquecimentos. Esta resistência está ligada a um sistema controlador –



verificar que já não existem bandas relativas à piridina adsorvida, de modo a podermos realizar outro ensaio.

IV.6 Resultados obtidos no IV

Nas Tabela 21 a Tabela 25 estão os números de onda correspondentes às bandas estruturais obtidas através do espectro de infravermelho.

Estruturas de partida e das amostras dessilicadas de acordo com as condições experimentais optimizadas por Groen *et al.*¹

Tabela 21 – Valores das bandas para os diferentes zeólitos.

Zeólito	Banda (cm ⁻¹)
BEA	1090,3
BEA01T25t30	1085,6
BEA02T65t30	1063,4
MOR	1083,1
MOR02T85t60	1081,4
MFI	1098,4
MFI02T65t30	1096,2

Optimização das condições de dessilicação para amostra MOR

- Variação da temperatura de tratamento

Tabela 22 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação da temperatura de tratamento.

Zeólito	Banda (cm ⁻¹)
MOR	1083,1
MOR02T50t60	1082,0
MOR02T85t60	1081,4
MOR02T100t60	1073,2

¹ J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* 69 (2004) 29;



- Variação do tempo de tratamento

Tabela 23 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação de tempo de tratamento.

<u>Zeólito</u>	<u>Banda (cm⁻¹)</u>
MOR	1083,1
MOR02T85t30	1082,8
MOR02T85t60	1081,4
MOR02T85t120	1076,3
MOR02T85t240	1074,5
MOR02T85t600	1070,4

- Variação da concentração da solução de NaOH

Tabela 24 – Valores das bandas dos zeólitos para a variação da concentração da solução de NaOH.

<u>Zeólito</u>	<u>Banda (cm⁻¹)</u>
MOR	1083,1
MOR01T85t120	1082,1
MOR02T85t120	1076,3
MOR05T85t120	1074,4
MOR1T85t120	1070,9

Dessilicação através da radiação microondas

Tabela 25 – Valores das bandas dos zeólitos para a dessilicação através de radiação microondas.

<u>Zeólito</u>	<u>Banda (cm⁻¹)</u>
MOR	1083,1
MOR02T85t5	1083,0
MOR02T85t15	1083,0
MOR02T85t5Fech	1082,8
MOR02T85t15Fech	1082,7