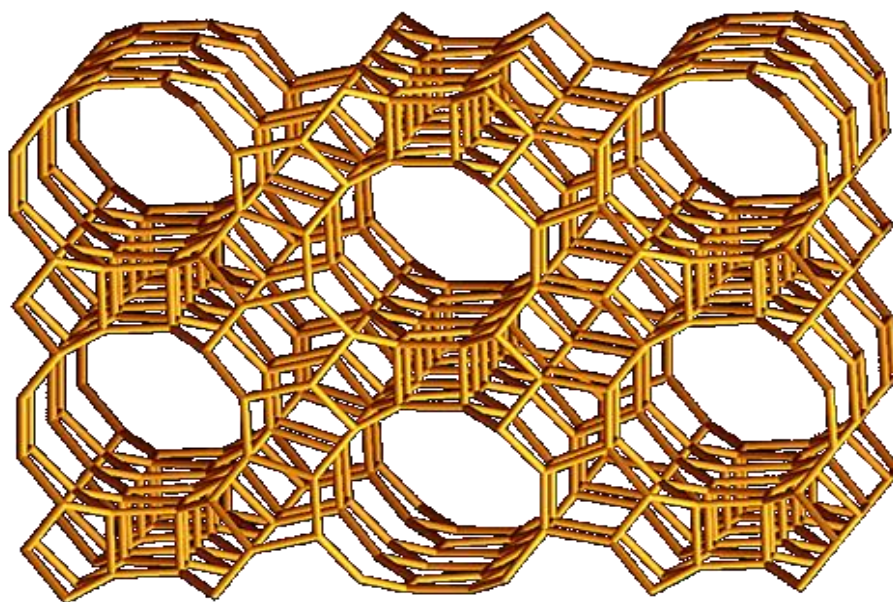




**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Aplicação de zeólitos hierárquicos a reacções de acilação de Friedel-Crafts**

**RODRIGO ANTÓNIO BELO DA SILVA ALEIXO**

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

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

Orientadores:

Prof<sup>ª</sup> Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes  
Prof. Doutor Amadeu Fernandes Brigas

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Arguente: Prof<sup>ª</sup> Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho  
Vogais: Prof<sup>ª</sup> Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes

**Novembro de 2015**



Parte dos resultados obtidos neste trabalho deram origem a quatro comunicações em painel. A primeira ocorreu no 2º Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, com o título *Zeólitos hierárquicos: Uma alternativa ecológica à acilação de Friedel-Crafts convencional de heteroaromáticos* (Anexo V.1). A segunda comunicação foi apresentada na 19ª edição do European Symposium of Organic Chemistry, em Lisboa, com o título *Hierarchical zeolites: a green alternative to conventional Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics* (Anexo V.2). A terceira e quarta divulgações ocorreram no International Symposium on Synthesis and Catalysis, em Évora, com os títulos *Exploring the catalytic behaviour of hierarchical MCM-22 zeolite in low temperature Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics* (Anexo V.3) e *Tailoring BEA zeolite for environmentally friendly Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics* (Anexo V.4).



## Agradecimentos

A realização duma Tese Final de Mestrado, como trabalho final de conclusão de curso, consiste num conjunto de largos meses dedicados a pesquisas, reflexões e muito trabalho experimental. Durante este percurso, surgem momentos de optimismo e pessimismo, acompanhado de certezas e muitas dúvidas, que nos fazem questionar o âmago dos nossos conhecimentos. Com o desenvolvimento do trabalho e a interligação de conhecimentos, as dificuldades vão sendo ultrapassadas e este sinuoso caminho promove um desenvolvimento académico e pessoal, só ao alcance através de muita dedicação, determinação e persistência, que tende a ser facilitado quando se trabalha com pessoas muito competentes, em que a multidisciplinariedade do trabalho tornou necessário o envolvimento, com sucesso, de vários intervenientes.

Em primeiro lugar, agradecer aos meus orientadores e mentores deste trabalho, a Doutora Ângela Martins pelos seus conselhos e apoio sempre essenciais para o direccionamento e foco a seguir, em que apesar das circunstâncias, demonstrou sempre uma disponibilidade e paciência incríveis, e ao Doutor Amadeu Brigas pelos ensinamentos a nível dos ensaios, provenientes do trabalho anterior e pelo fornecimento de reagentes, cuja distância não permitiu um maior tempo de contacto.

Em segundo lugar, agradeço à Doutora Ana Paula Carvalho, pelo acompanhamento prestado na FCUL, pelos ensinamentos proporcionados e pela simpatia e paciência, associados a um sempre grande interesse e disponibilidade demonstrados, e ao Doutor Nelson Nunes, pelo acompanhamento no ISEL, na ausência da Doutora Ângela e pela ajuda no tratamento cinético dos resultados onde se gastaram semanas, mantendo-se sempre a par e contribuindo para a tomada de decisões, assim como um agradecimento ao Doutor Rúben Leitão, que também contribuiu para as largas horas de discussão acerca do tratamento cinético dos resultados.

Agradeço aos meus pais, ao meu irmão e à minha avó que nunca duvidaram de mim, nem das minhas capacidades, tendo sido pilares fundamentais à realização deste trabalho, demonstrando sempre um orgulho enorme, não só pela conclusão desta etapa, como ao longo da minha vida. Deixo um especial agradecimento à minha namorada, que a par da família, foi uma das pessoas mais sacrificadas, vivendo as alegrias e percalços, mas cuja compreensão, optimismo e conselhos tornaram mais fácil percorrer este caminho. Agradeço também aos meus amigos que muito contribuíram com conselhos sábios e apoio fundamental à realização deste trabalho.

Finalmente, 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, assim como o apoio financeiro através do PEST UID/MULTI/00612/2013 da FCT, que proporcionou a participação nos congressos internacionais.

Lisboa, Novembro de 2015, \_\_\_\_\_



## Resumo

Este trabalho teve por objectivo estudar o comportamento catalítico de zeólitos comerciais e hierárquicos como catalisadores alternativos na reacção de acilação de Friedel-Crafts de heteroaromáticos, na perspectiva de contribuição para uma química reaccional mais ecológica.

Numa primeira fase do trabalho foram testados várias estruturas zeolíticas microporosas e hierárquicas – MOR, MFI e BEA, bem como o zeólito MCM-22, previamente sintetizado. Após uma primeira série de resultados foram seleccionadas as estruturas BEA e MCM-22 para continuar o trabalho. No caso do zeólito BEA foi realizado um estudo mais abrangente, usando várias razões Si/Al, onde os materiais foram sujeitos a tratamentos de dessilicação e dessilicação seguido de tratamento ácido de modo a obter zeólitos hierárquicos. Os tratamentos de dessilicação deram origem a um aumento da mesoporosidade e redução de microporosidade, devido à transformação dos microporos em mesoporos. No entanto este tratamento teve como consequência alguma obstrução dos microporos com espécies extra-rede provenientes do tratamento alcalino. O tratamento ácido posterior revelou-se bastante eficaz na remoção de espécies extra-rede provenientes da dessilicação, contribuindo a nível geral para o aumento da porosidade das amostras e acessibilidade aos centros activos dos catalisadores.

Os materiais de partida, juntamente com as amostras modificadas, foram caracterizadas por difracção de raios-X, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , análise elementar por absorção atómica e adsorção de azoto a  $-196^\circ\text{C}$ .

Na reacção de acilação de Friedel-Crafts de heteroaromáticos verificou-se que as amostras do tipo BEA foram as que proporcionaram um rendimento superior, independentemente do substrato da reacção em estudo. Para o furano, que foi o heteroaromático mais estudado, verificaram-se os melhores rendimentos. Para o pirrole, heteroaromático cuja polaridade superior contribui para o menor número de interacções zeólito-substrato, observaram-se menores rendimentos do que o furano e ainda a formação de dois isómeros monoacilados. Para o anisol, verificou-se rendimentos ainda inferiores ao obtido para as duas moléculas anteriores, o que se deve à elevada desactivação causada pelo produto acilado do anisol, que é fortemente adsorvido pelos catalisadores. Este fenómeno é particularmente visível nas amostras dessilicadas, principalmente as que são provenientes do zeólito MCM-22, cujo entupimento das entradas das supercavidades reduzem em muito o acesso aos centros ácidos e a desadsorção dos produtos reaccionais.

**Palavras-chave:** Zeólitos hierárquicos; Dessilicação, Tratamento ácido, Acilação de Friedel-Crafts, mesoporosidade, furano, anisol, pirrole.



## Abstract

This work aimed to study the catalytic behaviour of commercial and hierarchical zeolites like alternative catalysts in reaction of Friedel-Crafts acylation of heteroaromatic, in perspective of contribution to a greener reaction chemistry.

In a first phase of work were tested several microporous and hierarchical zeolites structures - MOR, MFI and BEA, as well as the MCM-22 zeolite, previously synthesized. After a first series of results were selected BEA and MCM-22 structures to continue the work. In the case of zeolite BEA was carried out a more comprehensive study, using several Si/Al ratios, where the materials were subjected to treatments of desilication and desilication followed by acid treatment for hierarchical zeolites. Desilication treatments led to an increase in mesoporosity and reduction of microporosity, due to the transformation of micropores in mesoporous. However this treatment has resulted in some obstruction of micropores, caused by extra-framework species from the alkaline treatment. Acid treatment later proved to be quite effective in removing extra-framework species generated from desilication treatment, contributing for an increased porosity of samples and access to active centers of catalysts.

The starting materials, along with the modified samples were characterized by X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance of  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$ , elemental analysis by atomic absorption and adsorption of nitrogen to  $-196^\circ\text{C}$ .

In reaction of Friedel-Crafts acylation of heteroaromatic was found that samples of type BEA provided the higher yields, regardless of the substrate of the reaction under investigation. For furan, which was the most studied heteroaromatic, the best yields was observed. For the pyrrole, heteroaromatic whose higher polarity contributes to the smallest number of zeolite-substrate interactions, lower yield were observed than the furan and the formation of two monoacylated isomers. For anisole, the obtained yield there was still lower than the yields obtained for the two previous molecules, which is due to the high deactivation caused by acylated product of anisole, which is strongly adsorbed by catalysts. This phenomenon is particularly visible in the desilicated samples, mainly those from the zeolite MCM-22, whose entries blocking the supercages reducing the acidic centres access and desorption of products.

**Keywords:** Hierarchical zeolites, Desilication, Acid treatment, Friedel Crafts Acylation, Mesoporosity, Furan, Anisole, Pyrrole.



## Índice

Resumo.....	VI
Abstract.....	VIII
Introdução.....	1
<b>I. Estudo Bibliográfico.....</b>	<b>3</b>
1. Catálise na Acilação de Friedel-Crafts.....	5
1.1. História da acilação de Friedel-Crafts.....	5
1.2. Mecanismo convencional da reacção de Friedel-Crafts.....	5
1.3. Aplicações dos produtos de reacção.....	7
1.4. Acilação de Friedel-Crafts: catálise heterogénea e vantagens.....	8
2. Zeólitos.....	9
2.1. História dos zeólitos.....	9
2.2. Aplicações industriais e quotidianas dos zeólitos.....	10
2.3. Propriedades dos zeólitos.....	11
2.3.1. Controlo das propriedades de interacção zeólito/substrato.....	12
2.3.2. Activação dos reagentes pelos efeitos de confinamento nos zeólitos.....	13
2.3.3. Centros ácidos catalíticos nos zeólitos.....	14
2.4. Zeólitos estudados.....	15
2.4.1. Zeólito MOR.....	15
2.4.2. Zeólito ZSM-5.....	15
2.4.3. Zeólito MCM-22.....	16
2.4.4. Zeólito BEA.....	17
3. Zeólitos Hierárquicos.....	18
3.1. Limitações inerentes à microporosidade dos zeólitos.....	18
3.2. Zeólitos hierárquicos e geração de mesoporosidade.....	18
3.2.1. Desaluminação.....	19
3.2.2. Dessilicação.....	21
3.2.3. Tratamento de dessilicação seguido de lavagem ácida.....	25
4. Caracterização dos zeólitos.....	26
4.1. Caracterização estrutural.....	26
4.1.1. Difraccção de raios-X.....	26
4.1.2. Absorção atómica e Ressonância magnética nuclear MAS <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si.....	26
4.2. Caracterização textural.....	27
4.2.1. Isotérmicas de adsorção.....	27
4.3. Caracterização da acidez.....	31
5. Zeólitos na reacção de acilação de Friedel-Crafts.....	34

6. Cinética aplicada à catálise heterogénea .....	39
<b>II. Procedimentos Experimentais</b> .....	43
2.1. Preparação das amostras .....	45
2.1.1. Dessilicação .....	45
Preparação das amostras de zeólito BEA por tratamento alcalino .....	46
2.1.2. Tratamento ácido.....	46
Aplicação do tratamento ácido às amostras de zeólito BEA dessilicadas previamente.....	46
2.2. Caracterização das amostras.....	47
2.3. Testes catalíticos.....	47
2.3.1. Substrato Anisol: Síntese da <i>p</i> -metoxiacetofenona <sup>[54]</sup> .....	47
2.3.2. Substrato Furano: Síntese do 2-acetilfurano <sup>[54]</sup> .....	48
2.3.2.1. Determinação dos factores de resposta .....	48
2.3.3. Substrato Pirrole: Síntese da 2-acetilpirrole (como produto maioritário). ..	49
2.3.4. Reacção de Friedel-Crafts usando carbazole (sob investigação) .....	49
<b>III. Caracterização dos materiais</b> .....	51
3.1. Caracterização estrutural .....	53
3.1.1. Difracção de raios-X.....	53
3.1.2. Análise Química.....	58
3.1.3. Ressonância magnética nuclear .....	59
3.2. Caracterização textural.....	64
3.2.1. Isotérmicas de adsorção .....	64
3.2.2. Parâmetros texturais .....	65
3.2.3. Distribuição de tamanho de mesoporos .....	68
3.3. Caracterização da acidez.....	70
3.3.1. Espectros de adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho.....	70
3.3.2. Estimativa da concentração de centros ácidos .....	71
<b>IV. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos</b> .....	75
4.1. Estudo da reacção de acilação de Friedel-Crafts usando zeólitos como catalisadores .....	77
4.1.1. Síntese do 2-acetilfurano a partir do furano .....	77
4.1.1.1. Estudo do efeito da quantidade de catalisador.....	78
4.1.1.2. Estudo do efeito da estrutura do catalisador.....	79
4.1.1.3. Estudo do efeito da razão Si/Al .....	81
4.1.1.4. Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos .....	82
4.1.2. Síntese da <i>p</i> -metoxiacetofenona a partir do anisol.....	88

## I. Estudo Bibliográfico

4.1.2.1.	Estudo do efeito da estrutura do catalisador.....	89
4.1.2.2.	Estudo do efeito da razão Si/Al.....	90
4.1.2.3.	Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos.....	91
4.1.3.	Síntese da 2-acetilpirrole a partir do pirrole.....	94
4.1.3.1.	Estudo do efeito da estrutura do catalisador.....	95
4.1.3.2.	Estudo do efeito da razão Si/Al.....	96
4.1.3.3.	Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos.....	97
4.1.4.	Carbazole.....	100
<b>V.</b>	<b>Estudo da cinética reaccional.....</b>	<b>103</b>
5.1.	Cinética Reaccional.....	105
5.1.1.	Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do furano.....	108
5.1.2.	Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do anisol.....	109
5.1.3.	Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do pirrole.....	111
<b>VI.</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras.....</b>	<b>113</b>
<b>6.1.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>115</b>
<b>VII.</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>117</b>
Anexo I - Calcinação.....		i
Procedimento da calcinação.....		i
Anexo II - Métodos de Caracterização.....		ii
II.1. Difraccção de raios-X.....		ii
II.2. Adsorção de N <sub>2</sub> a -196°C.....		ii
II.3. Absorção atómica de Silício e de Alumínio.....		iii
II.4. Ressonância magnética nuclear do MAS do <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al.....		v
II.5. Adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....		v
Anexo III – Funcionamento do GC.....		viii
Anexo IV – Difractogramas da literatura <sup>[80]</sup> .....		xiii
Anexo V – Divulgação do trabalho realizado.....		xv

## I. Estudo Bibliográfico

## Índice de figuras

Figura 1 – Charles Friedel (químico e mineralogista francês).....	5
Figura 2- James Mason Crafts (professor e químico norte-americano) .....	5
Figura 3 – Mecanismo resumido da obtenção do grupo acilo como electrófilo.....	6
Figura 4 - Obtenção do ião acilo a partir de um halogeneto de acilo.....	6
Figura 5 - Obtenção do ião acilo a partir de um anidrido .....	6
Figura 6 - Substituição electrófila aromática e formação do complexo de Wheland.....	7
Figura 7 - Abstração do protão, work-up e obtenção do produto final.....	7
Figura 8 - Aplicações industriais dos zeólitos <sup>[10, 14]</sup> .....	11
Figura 9 - Aplicações quotidianas dos zeólitos que melhoram a qualidade de vida e baixam o custo da mesma <sup>[10,11,13]</sup> .....	11
Figura 10 - Principais propriedades dos zeólitos que favorecem a sua utilização <sup>[adaptado de 15]</sup> .....	12
Figura 11 - Movimentação difusional <sup>[20]</sup> Figura 12 - Relação do diâmetro dos poros com a difusão das moléculas e energia de activação <sup>[20]</sup> .....	13
Figura 13- Representação de zeólito com estrutura cristalina <sup>[15]</sup> .....	14
Figura 14- Representação de zeólito com estrutura amorfa <sup>[15]</sup> .....	14
Figura 15 - Estrutura representativa dum mordenite <sup>[23]</sup> .....	15
Figura 16 - Estrutura representativa dum ZSM-5 [24] .....	16
Figura 17 - Estrutura representativa dum MCM-22 [24].....	16
Figura 18 - Estrutura representativa dum BEA <sup>[24]</sup> .....	17
Figura 19 - Desaluminação com tratamento hidrotérmico com recurso a vapor <sup>[27]</sup> .....	20
Figura 20 - Efeito do tratamento ácido na rede do zeólito, como agente de desaluminação. Criação de lacunas no interior da estrutura <sup>[27]</sup> .....	20
Figura 21 - Mecanismo da dessilicação da estrutura de um aluminossilicato <sup>[30]</sup> .....	21
Figura 22 - Influência da razão Si/Al num zeólito ZSM-5 na criação de mesoporos por dessilicação <sup>[31]</sup> .....	22
Figura 23 - Representação da desobstrução dos poros devido ao tratamento alcalino e influência da lavagem ácida na desobstrução dos poros <sup>[41]</sup> .....	25
Figura 24 - Principais tipos de isotérmicas de adsorção, em que B indica o preenchimento da primeira camada e o início da formação da multicamada <sup>[47]</sup> .....	27
Figura 25 - Tipo de histerese possíveis de encontrar em isotérmicas de adsorção e desadsorção <sup>[48]</sup> .....	29
Figura 26 - Representações das curvas t ou a <sub>s</sub> para adsorventes com diferentes porosidades.....	31
Figura 27 - Protonação da piridina com um centro ácido de Brønsted <sup>[adaptado de 23]</sup> .....	32
Figura 28 - Coordenação da piridina com um centro ácido de Lewis <sup>[adaptado de 50]</sup> .....	32
Figura 29 - Espectro de IV da piridina adsorvida nos centros ácidos de amostras do zeólito ZSM-5 com metais e identificação dos centros ácidos de Lewis (a vermelho) e de Brønsted (a verde) <sup>[adaptado de 50]</sup> .....	33
Figura 30 - Mecanismo reaccional das interações entre zeólito e reagente até obtenção do produto da acilação de Friedel-Crafts <sup>[58]</sup> .....	34
Figura 31 - Reactor contínuo para a acilação de Friedel-Crafts do anisol, usando um enchimento de zeólito <sup>[63]</sup> .....	36
Figura 32 - Difractograma da MOR e do seu dessilicado, preparado em [32] .....	53
Figura 33 - Difractograma do MFI e do seu dessilicado, preparado em [69].....	53
Figura 34 - Difractograma do MCM-22 e do seu dessilicado (com condições mais agressivas) e com tratamento ácido, preparados em [43].....	54

Figura 35 - Difractograma das amostras do zeólito BEA 12.5 .....	56
Figura 36 - Difractograma das amostras do zeólito BEA 32 .....	57
Figura 37 - Espectros de RMN do <sup>29</sup> Si das amostras do zeólito BEA.....	60
Figura 38 - Espectro de RMN do <sup>27</sup> Al para as estruturas BEA 12.5, BEA 12.5/0.1, BEA 12.5/0.1/TA, BEA 32, BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA .....	62
Figura 39 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0.1/TA. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente. ....	64
Figura 40 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do BEA 32, BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente. ....	65
Figura 41 - Determinação do volume microporoso para a amostra BEA 12.5 pelo método $\alpha_s$ .....	66
Figura 42 - Distribuição dos mesoporos nas amostras BEA 12.5 e tratadas .....	69
Figura 43 - Distribuição dos mesoporos nas amostras BEA 32 e tratadas.....	69
Figura 44 - Distribuição do tamanho de mesoporos para a amostra MCM-22 e amostras tratadas <sup>[43]</sup> .....	70
Figura 45 - Espectro de infravermelho das pastilhas de BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1/TA, após a adsorção de piridina.....	71
Figura 46 - Reacção de acilação do furano para obtenção do 2-acetilfurano <sup>[54]</sup> .....	77
Figura 47 - Efeito da massa de catalisador na variação do rendimento em função do tempo para o zeólito BEA 12.5.....	78
Figura 48 – Rendimentos em 2-acetilfurano dos quatro zeólitos de partida para a acilação do furano .....	79
Figura 49 - Importância da razão Si/Al na síntese do 2-acetilfurano, usando zeólitos do tipo BEA .....	81
Figura 50 - Rendimento do 2-acetilfurano usando MOR e MOR dessilicada.....	83
Figura 51 - Rendimento do furano em 2-acetilfurano usando MFI e MFI dessilicado... 83	
Figura 52 – Rendimento de 2-acetilfurano usando MCM-22 e MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA .....	85
Figura 53 – Rendimento de 2-acetilfurano usando MCM-22, MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA .....	85
Figura 54 - Rendimentos do furano em 2-acetilfurano usando BEA 12.5, BEA 12.5 dessilicado e BEA 12.5/0.1/TA.....	86
Figura 55 – Rendimento de 2-acetilfurano usando BEA 32, BEA 32 dessilicado e BEA 32/0,1/TA .....	87
Figura 56 - Esquema reaccional da obtenção do principal produto da acilação do anisol, p-metoxi-acetofenona.....	89
Figura 57 - Variação do rendimento em função do tempo para a acilação do anisol com os catalisadores BEA 12.5 e MCM-22 .....	89
Figura 58 - Comparação entre diferentes razões Si/Al para uma mesma estrutura, BEA, na acilação do anisol .....	90
Figura 59 – Rendimento de p-metoxiacetofenona usando MCM-22, MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA e ainda MCM-22/0,1/TA.....	91
Figura 60 – Rendimento de p-metoxiacetofenona usando BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0.1/TA.....	92
Figura 61 – Rendimento de p-metoxiacetofenona usando BEA 32 e BEA 32/0,1/TA .. 93	
Figura 62 - Esquema reaccional da obtenção do principal produto da acilação do anisol, 2-acetilpirrole e 3-acetilpirrole.....	94

Figura 63 - Importância do tipo de estrutura na acilação do pirrole .....	95
Figura 64 - Importância da razão Si/Al na síntese do 2-acetilpirrole, usando zeólitos do tipo BEA .....	96
Figura 65 – Rendimento de 2-acetilpirrole usando MCM-22, MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA .....	97
Figura 66 – Rendimento de 2-acetilpirrole usando BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0,1/TA.....	99
Figura 67 - Conversão do pirrole em 2-acetilpirrole usando BEA 32 e BEA 32/0.1/TA .....	100
Figura 68 - Gráfico $P_1$ vs t para o BEA 32, sendo o furano o substrato .....	106
Figura 69 - Velocidade reaccional experimental para o catalisador BEA 32 e para o substrato furano.....	107
Figura 70 - Rampa de aquecimento padrão para a realização das calcinações <sup>[43]</sup> .....	i
Figura 71 – Difractómetro difractómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator utilizado .....	ii
Figura 72 - Micromeritics ASAP 2010 utilizado para a adsorção de azoto a baixas temperaturas .....	iii
Figura 73 - Espectrómetro de absorção atómica Analytikjena novAA 350 utilizado na análise elementar do silício e do alumínio.....	iv
Figura 74 - Curva de calibração obtida por absorção atómica para o cálculo da concentração de silício no zeólito .....	v
Figura 75 - Curva de calibração obtida por absorção atómica para o cálculo da concentração de alumínio no zeólito .....	v
Figura 76 - Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier .....	vi
Figura 77 - Trap utilizada na linha de vácuo (1); Medidor tipo pirani (2), Local onde se junta a célula (3) e recipiente com piridina (4); Célula com dupla janela de fluoreto de cálcio (5).....	vii
Figura 78 - Montagem experimental utilizada para a reacção de Friedel-Crafts .....	8
Figura 79 - Componentes do sistema de filtração utilizado.....	8
Figura 80 - Montagem do sistema de filtração utilizado.....	8
Figura 81 - GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS.....	viii
Figura 82 - Cromatograma-tipo da acilação do anisol (Zeólito BEA 12.5, ponto 7, dia 27 de Janeiro), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do anisol e a azul o pico do p-metoxiacetofenona.....	ix
Figura 83 - Cromatograma-tipo da acilação do furano (Zeólito BEA 32, ponto 9, dia 17 de Dezembro), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do furano e a azul o pico do 2-acetilfurano. ....	ix
Figura 84 - Cromatograma-tipo da acilação do pirrole (Zeólito BEA 12.5, ponto 10, dia 18 de Março), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do pirrole, a azul o pico do 2-acetilpirrole e a roxo o pico do 3-acetilpirrole. ....	x
Figura 85 - Rampa de aquecimento do GC para a análise da reacção do anisol com anidrido acético.....	xi
Figura 86 – Rampa de aquecimento do GC para a análise da reacção do furano com anidrido acético.....	xi
Figura 87 - Rampa de aquecimento do GC para a análise da acilação do pirrole com anidrido acético.....	xii
Figura 88 Rampa de aquecimento do GC para a análise da acilação do carbazole com anidrido acético.....	xii

I. Estudo Bibliográfico

Figura 89 - Difractómetro padrão da estrutura MOR .....	xiii
Figura 90 - Difractómetro padrão da estrutura MFI.....	xiii
Figura 91 - Difractómetro padrão da estrutura MCM-22 .....	xiv
Figura 92 - Difractómetro padrão da estrutura BEA .....	xiv

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Cronologia do desenvolvimento do estudo dos zeólitos [adaptado de 10] .....	10
Tabela 2 - Métodos de obtenção de zeólitos hierárquicos [adaptado de 20] .....	19
Tabela 3 - Resumo das isotérmicas, definições, tipos de porosidade e sólidos característicos .....	28
Tabela 4 - Modos vibratórios possíveis dos centros ácidos com a piridina .....	33
Tabela 5 - Trabalhos realizados e publicados nos últimos anos sobre a vertente dos zeólitos hierárquicos .....	38
Tabela 6 - Propriedades das moléculas A a utilizar [67] .....	40
Tabela 7 - Propriedades da molécula B, agente acilante, utilizada [67] .....	41
Tabela 8 - Propriedades da molécula de ácido acético [67] .....	41
Tabela 9 - Materiais utilizados durante o trabalho realizado .....	45
Tabela 10 - Nomenclatura das amostras e condições de preparação .....	47
Tabela 11 - Massas dos reagentes para obter p-metoxiacetofenona.....	47
Tabela 12 - Massas utilizadas para obter o 2-acetilfurano .....	48
Tabela 13 - Factor de resposta do furano e 2-acetilfurano em comparação com o dodecano .....	49
Tabela 14 - Massas dos reagentes para obter 2-acetilpirrole .....	49
Tabela 15 - Massas dos reagentes para proceder à acilação de Friedel-Crafts do carbazole .....	49
Tabela 16 - Cristalinidade da amostra MOR/0.5, MFI/0.2 e das amostras obtidas a partir do zeólito MCM-22 e respectivas perdas de massa.....	55
Tabela 17 - Dados da cristalinidade e perda de massa obtidos para os materiais BEA 12.5 preparados.....	57
Tabela 18 - Dados da cristalinidade e perda de massa obtidos para as amostras BEA 32 preparadas .....	57
Tabela 19 - Razões Si/Al total dos materiais catalíticos testados .....	58
Tabela 20 - Percentagem das alturas dos picos de SiOH e Si(3Si,1Al) e Si(4Si) .....	61
Tabela 21 - Proporções da representação dos átomos de alumínio nas estruturas do tipo BEA estudadas.....	63
Tabela 22 - Parâmetros texturais para as amostras BEA 12.5 e BEA 32 e amostras obtidos a partir destes .....	66
Tabela 23 – Áreas externas e volumes microporosos, mesoporosos e totais para as estruturas MOR <sup>[32]</sup> , MF <sup>[69]</sup> e MCM-22 <sup>[34, 43]</sup> .....	68
Tabela 24 - Centros ácidos de Brønsted, de Lewis, razões entre os dois tipos de centros ácidos e número total de centros ácidos para as amostras do BEA 12.5 e do BEA 12.5/0.1/TA.....	72
Tabela 25 - Centros ácidos de Brønsted, de Lewis, razões entre os dois tipos de centros ácidos e número total de centros ácidos para as amostras do zeólito MCM-22 <sup>[43]</sup> .....	72
Tabela 26 – Rendimentos para cada valor de massa usada na optimização da síntese do 2-acetilfurano .....	79
Tabela 27 - Dados para fazer a obtenção do ajuste para a recta t vs P para o catalisador BEA 32 e substrato furano.....	106
Tabela 28 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade (k), turnover frequency (TOF) e constante de adsorção do produto principal (K <sub>P</sub> ) para a acilação do furano utilizando amostras do tipo MCM-22.....	108

Tabela 29 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, k e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do furano utilizando amostras do tipo BEA.....	108
Tabela 30 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, k e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do anisol utilizando amostras do tipo MCM-22 .....	109
Tabela 31 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, k e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do anisol utilizando amostras do tipo BEA.....	110
Tabela 32 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, k e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do pirrole utilizando amostras do tipo MCM-22 .....	111
Tabela 33 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, k e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do pirrole utilizando amostras do tipo BEA.....	111
Tabela 34 - Tipo de chama, gama de comprimento de onda e concentração das soluções padrão para cada uma das análises elementares .....	iv
Tabela 35 - Soluções padrão de Silício e Alumínio e Factores de diluição necessário para a correcta leitura do sinal .....	iv
Tabela 36 - Condições do GC para a análise da acilação de cada substrato (parâmetros fixos).....	x

## Introdução

Nos dias que correm, cada vez mais existe uma preocupação com o desenvolvimento da sociedade de forma sustentável. Com o aumento populacional exponencial que se observa, torna-se essencial a poupança dos recursos que hoje temos à nossa disposição. No entanto, torna-se primordial a actualização e eventual substituição de processos comumente utilizados, mas altamente poluentes por outros mais ecológicos e económicos. A utilização dos zeólitos, classe de aluminossilicatos microporosos cristalinos, com poros bem definidos de dimensões moleculares, apresentam-se como adsorventes e catalisadores heterogéneos válidos a serem utilizados como alternativa a muitos destes processos. Apesar da sua utilização ser mais comum para processos de refinação de petróleo e já ter alguma aplicação na petroquímica e química fina, esta área pode ser bem mais explorada. O facto deste tipo de materiais possuir um conjunto de propriedades favoráveis à sua aplicação como por exemplo, elevada área superficial, acidez e capacidade de permuta iónica, surgem associadas à rede cristalina própria de cada estrutura, constituída essencialmente por canais, cavidades e intersecção de canais, cujos poros tendem a ter dimensões entre os 0.25 e 1 nm.

Porém, o carácter exclusivamente microporoso dos zeólitos origina frequentemente dificuldades no acesso aos centros activos, causando limitações na difusão molecular de reagentes e produtos, minimizando desta forma a actividade global do catalisador. Esta limitação surge como uma oportunidade para a aplicação dos zeólitos, pois estes podem ser preparados/alterados com o intuito de melhorar as propriedades desejadas, quer seja em termos de acidez ou porosidade.

A aplicação de tratamentos alcalinos seguida de tratamento ácido, como tratamentos pós-síntese aplicados a zeólitos, é uma das estratégias que permite obter os chamados zeólitos hierárquicos, possuindo dois tipos distintos de sistemas porosos. Desta forma remove-se, primeiramente, o silício de forma controlada, sendo que o segundo tratamento serve para lavar a amostra das espécies extra-rede anteriormente acumuladas à entrada dos poros. Este tratamento combinado origina um desempenho mais eficiente dos zeólitos como catalisadores, contribuindo para o aumento da acessibilidade aos centros activos no interior do zeólito e/ou para a redução do percurso de difusão nos poros.

Quatro diferentes estruturas zeolíticas foram utilizadas numa primeira fase, cujo teste promoveu a selecção das estruturas BEA e MCM-22 para aprofundar o estudo. As alterações, com recurso a tratamento químico, foram promovidas para duas amostras do tipo BEA de diferentes razões Si/Al, tendo-se posteriormente estudado as alterações estruturais e texturais, assim como o comportamento catalítico verificado na reacção de acilação do furano, anisol e pirrole. O método de dessilicação foi realizado recorrendo a tratamento básico com NaOH e a lavagem ácida utilizando uma solução de HCl. Tratamentos semelhantes foram aplicadas à estrutura MCM-22, sendo que de seguida foram testados cataliticamente aos mesmos substratos.

O capítulo I refere-se ao estudo bibliográfico, apresentando a reacção de Friedel-Crafts clássica e as várias aplicações dos zeólitos, assim como os métodos de obtenção dos zeólitos hierárquicos, dando especial foco, aos métodos utilizados. As quatro diferentes estruturas estudadas, MOR, MFI, MCM-22 e BEA, também foram apresentadas neste capítulo, assim como os métodos de caracterização utilizados para descrever e identificar as propriedades de cada amostra de catalisador, como a difracção de raios-X, adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho, análise elementar, RMN  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  e adsorção de azoto a baixas temperaturas. Finalmente, apresentou-se uma compilação de estudos catalíticos semelhantes realizados por diversos autores e a descrição do modelo cinético que serviu de base à discussão de resultados.

No capítulo II, encontra-se descrito o procedimento seguido na modificação das amostras, nomeadamente o tratamento de dessilicação e o procedimento seguido para a aplicação do tratamento ácido. A preparação e realização das reacções catalíticas realizadas foram também descritas neste capítulo.

O capítulo III apresenta os resultados das diversas técnicas de caracterização das materiais aplicadas a cada amostra, nomeadamente às amostras do tipo BEA e MCM-22. Encontram-se os dados obtidos da caracterização via difracção de raios-X, análise elementar, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho e ainda adsorção de azoto a baixas temperaturas. Todos estes resultados foram discutidos a fim de se verificar a influência de cada tratamento aplicado nas propriedades de cada amostra.

No capítulo IV, apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos realizados para a reacção de acilação de Friedel-Crafts usando os substratos furano, anisol e pirrole e o anidrido acético como agente acilante. Os resultados foram discutidos estabelecendo-se um paralelismo com as alterações sofridas pelos catalisadores como consequência dos tratamentos.

O capítulo V surge como complementaridade dos estudos realizados nos capítulos III e IV, em que se realizou um estudo cinético usando o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com o objectivo de se quantificar o desempenho catalítico dos materiais. Foram assim calculados constantes de velocidades de reacção, constantes de adsorção do produto e número de TOF, sendo que estes parâmetros são do maior interesse a processos de grande escala, típicos da indústria.

# ***I. Estudo Bibliográfico***



## 1. Catálise na Acilação de Friedel-Crafts

### 1.1. História da acilação de Friedel-Crafts

Actualmente, a reacção de Friedel-Crafts assume-se como uma das principais reacções utilizadas na indústria química. A sua origem remonta a uma comunicação preliminar por Grucarevic e Merz em 1873, que promovia uma acilação aromática com recurso a um metal, como cobre, prata e zinco. Estes dois autores, assim como Doebner e Stackman em 1876, descreveram a preparação de cetonas a partir de aromáticos e cloretos de acilo na presença de zinco metálico ou óxido de zinco, no entanto, não mencionaram o papel dos halogenetos metálicos como catalisadores da reacção, apesar de o encontrarem no fim da reacção. [1]

Só em 1877, Charles Friedel, químico e mineralogista francês e ex-aluno de Louis Pasteur (figura 1) e James Crafts, professor norte-americano de química no MIT (figura 2), é que publicaram um artigo juntos intitulado “ Um novo método geral de síntese de hidrocarbonetos, acetonas, etc.”, que deu uma ideia clara do papel crucial dos halogenetos metálicos como catalisadores nas alquilações e acilações de aromáticos. [1]



*Figura 1 – Charles Friedel (químico e mineralogista francês)*



*Figura 2- James Mason Crafts (professor e químico norte-americano)*

De seguida, Friedel e Crafts estudaram a generalidade e as limitações no novo método sintético. Descobriram a sua aplicabilidade a um largo número de compostos aromáticos, usando cloretos de acilo ou anidridos como agentes acilantes e cloretos metálicos, tendo alumínio, zinco e ferro. Esta descoberta com quase 140 anos, já permitiu o desenvolvimento de muitos artigos e patentes para a indústria química.[1]

### 1.2. Mecanismo convencional da reacção de Friedel-Crafts

A acilação de Friedel-Crafts tornou-se rapidamente um pilar fundamental da química orgânica sintética ao nível industrial e académica. No entanto, só no período de 1963-65, é que o professor George Andrew Olah (Nobel da Química em 1994) escreveu os livros “*Friedel-Crafts*

## I. Estudo Bibliográfico

and Related Reactions” e em 1972, o livro “*Friedel-Crafts Chemistry*” que incluía os avanços gerais deste tipo de reacções, assim como os aspectos mecanísticos das reacções. [1]

O mecanismo explicado por George Olah para um composto aromático consiste numa reacção prévia do agente acilante com o halogeneto metálico (ácido de Lewis) usado como catalisador. Desta forma, é formado o ião acilo, que mais tarde actua como electrófilo nesta substituição electrófila aromática. O mecanismo resumido da obtenção do electrófilo encontra-se ilustrado na figura 3. No entanto, o mecanismo completo da obtenção do ião acilo a partir do halogeneto de acilo ou do anidrido correspondente, é ligeiramente mais complexo do mecanismo resumido, encontrando-se explicado nas figuras 4 e 5, respectivamente. Este mecanismo envolve a complexação do cloreto de alumínio com o oxigénio do grupo acilo. [2, 3]

A ordem das reactividades depende do catalisador, substrato e do halogeneto de acilo usado na reacção. Na acilação do benzeno, usando  $\text{AlCl}_3$  como catalisador, a ordem de reactividade é[4]:

Iodeto de acilo > Brometo de acilo > Cloreto de acilo > Fluoreto de acilo.

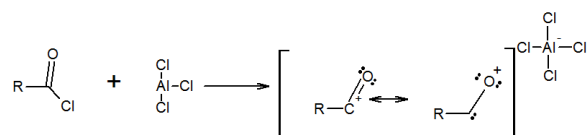


Figura 3 – Mecanismo resumido da obtenção do grupo acilo como electrófilo

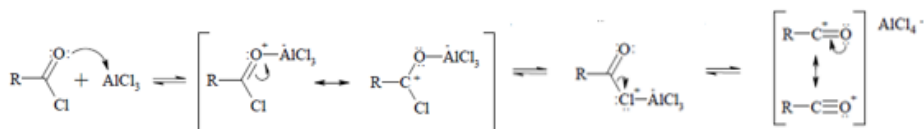


Figura 4 - Obtenção do ião acilo a partir de um haleto de acilo

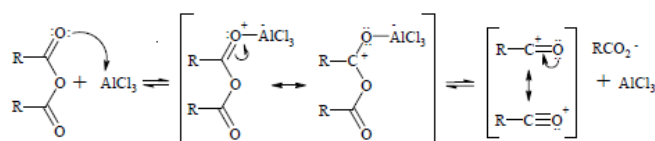


Figura 5 - Obtenção do ião acilo a partir de um anidrido

De seguida, o ião acilo (electrófilo) reage com o composto aromático dando origem ao complexo de Wheland ilustrado na figura 6. O complexo contém o anel aromático de carga positiva, encontrando-se esta distribuída por ressonância, ou seja por deslocalização de um par de electrões não ligantes, pelos átomos de carbono do anel [2, 3]. O intermediário de Wheland, proveniente do uso do anisol como substrato aromático, tem uma dimensão de  $290 \text{ \AA}^3$ , ou seja,  $0,29 \text{ nm}^3$  [5].

## I. Estudo Bibliográfico

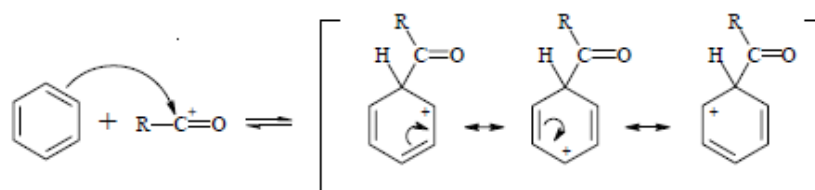


Figura 6 - Substituição electrófila aromática e formação do complexo de Wheland

De forma a obter um composto estável e de carga neutra, o protão do carbono do aromático que se ligou ao ião acilo têm a sua ligação quebrada devido ao  $\text{AlCl}_4^-$  existente no meio reaccional, formando assim a cetona aromática correspondente e o cloreto de hidrogénio. No entanto, o ácido de Lewis coordena-se novamente com o oxigénio do agora grupo carbonilo, necessitando de um *work-up* aquoso para o eliminar na figura 7 [2, 3].

Os resultados deste *work-up*, que consiste numa hidrólise, são grandes quantidades de correntes de resíduos corrosivos, contendo halogenetos metálicos muito difíceis de separar e remover da água, até o consumo desta ser possível.[6]

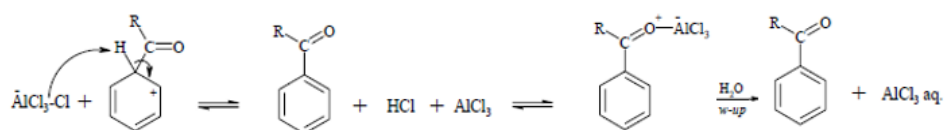


Figura 7 - Abstração do protão, *work-up* e obtenção do produto final

Os catalisadores homogéneos mais usados são os ácidos de Lewis convencionais, como o  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , etc, e têm várias desvantagens, como a necessidade do seu uso em quantidades excessivas estequiometricamente e da sua corrosividade inerente. O seu uso leva à produção de várias quantidades de resíduos corrosivos ou sais inorgânicos como produtos secundários, que são difíceis de tratar. Por isso, o principal objectivo passa por utilizar catalisadores mais eficientes e ecológicos, assim como recorrer a solventes e agentes acilantes mais amigos do ambiente, o que conduzirá a mudanças numa das reacções mais estudadas e utilizadas industrialmente.

### 1.3. Aplicações dos produtos de reacção

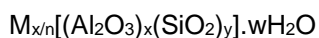
O grande interesse nos estudos da acilação electrofílica e na optimização de processos preparativos foi promovido pelo considerável valor prático de produtos de cetonas aromáticas. De facto, estes compostos constituem intermediários fundamentais na indústria farmacêutica, de fragrâncias e aromas, agroquímica e corantes [1, 6]. A acilação de Friedel-Crafts é usada para produzir cetonas aromáticas como intermediários da síntese de fármacos como naproxeno (analgésico), dextrometorfano (antitússico) e ibuprofeno (anti-inflamatório). [7]

#### 1.4. Acilação de Friedel-Crafts: catálise heterogénea e vantagens

Uma catálise eficiente procura minimizar o consumo de energia, alcançar altos rendimentos e selectividades, usando solventes verdes ou melhor ainda, evitando o uso de qualquer solvente. Acerca das novas metodologias sintéticas recentemente estudadas e exploradas, o uso de líquidos iónicos, como catalisadores-solventes para realizar acilações de Friedel-Crafts mais amigas do ambiente, têm sido explorados. Ao contrário dos solventes orgânicos voláteis, os líquidos iónicos não têm pressão de vapor mensurável, e assim não há perda de solventes através de evaporação. Além disso, os líquidos iónicos podem ser facilmente recuperados, limpos e reutilizados várias vezes<sup>[1]</sup>. No entanto, a maior ênfase tem sido no desenvolvimento de sólidos ácidos baseados em catalisadores heterogéneos, devido à sua fácil separação e reciclabilidade, que torna o processo económico e amigo do ambiente. Diferentes classes de materiais tem sido estudados e utilizados como catalisadores heterogéneos para acilações de Friedel-Crafts, incluindo zeólitos ácidos, óxidos metálicos e heteropoliácidos. Também tem sido explorada a aplicação de cerâmicas e resinas ácidas <sup>[1]</sup>. Os zeólitos, em particular, têm mostrado um comportamento promissor nas acilações de Friedel-Crafts devido às suas propriedades como acidez, selectividade de forma, facilidade de separação e fácil regenerabilidade com recurso a calcinação, sem grandes perdas na actividade, tornaram-se boas alternativas aos ácidos de Lewis líquidos para a acilação de compostos aromáticos. Não só as suas propriedades diminuem os custos em tratamentos pós-síntese de separação dos produtos de reacção, como também se evitam custos em tratamentos pós-síntese, de efluentes tóxicos e corrosivos, o que minimiza o consumo de solventes e utilidades, como a água e a energia eléctrica, nos respectivos equipamentos <sup>[6, 8]</sup>.

## 2. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos que podem ser representados quimicamente pela fórmula: <sup>[9]</sup>



o y está entre 2 e 10, n é o número de valência do catião M, w é o número de moléculas de água por unidade, x+y é o número total de tetraedros, atingindo diferentes valores consoante a razão Si/Al.

Estruturalmente, os zeólitos são polímeros inorgânicos cristalinos e complexos, baseados numa rede tridimensional com tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  ligados entre si, sendo que cada tetraedro se liga a outros quatro, através da partilha de oxigénios. Cada tetraedro de  $AlO_4$  na rede possui uma carga negativa devido à valência do Al que é equilibrada por um catião, sendo assim designado por catião de compensação. A estrutura da rede do zeólito possui canais ou poros interligados que são ocupados por catiões ou moléculas de água. Os catiões são móveis e normalmente submetidos a permuta iónica. A água pode ser removida reversivelmente, geralmente pela aplicação de calor, que deixa intacta a estrutura cristalina do zeólito, deixando microporos que podem atingir 50% do volume dos cristais.

### 2.1. História dos zeólitos

O início da utilização dos zeólitos dá-se através dos romanos, que os utilizavam nos aquedutos e zeólitos naturais para filtrarem a água. Na China, alguns zeólitos naturais eram frequentemente utilizados em fórmulas de medicina tradicional chinesa. <sup>[10, 11]</sup>

No entanto, só em 1756, Alex Fredrik Cronstedt, um mineralogista e químico sueco, documentou o primeiro zeólito mineral, a estilbite, cujo nome deriva do grego que significa, “que brilha”, que intumescia quando aquecida <sup>[10, 12]</sup>. Cronstedt reconheceu os zeólitos como uma nova classe de minerais que consistem em aluminossilicatos hidratados e deu-lhes este nome devido à junção das duas palavras gregas *zeo* e *lithos*, que juntas significam pedra que ferve. <sup>[10]</sup>

Segue-se uma breve cronologia da história do desenvolvimento do estudo dos zeólitos<sup>[10]</sup>:

## I. Estudo Bibliográfico

Tabela 1 - Cronologia do desenvolvimento do estudo dos zeólitos [adaptado de 10]

Ano	Investigadores	Descobertas/Inovações
1777	F. Fontana	descreve o fenómeno de adsorção dos carvões;
1840	A. Damour	observa a desidratação reversível sem consequências na transparência ou morfologia dos zeólitos
1862	H. Sainte-Claire Deville	sintetizou o primeiro zeólito - Levinite
1896	G. Friedel	verificou que os zeólitos tinham estruturas porosas, observando a retenção de líquidos como álcool, benzeno e clorofórmio em zeólitos desidratados.
1909	F Grandjean	verificou que a chabazite adsorvia amónia, ar e hidrogénio.
1925	O. Weigel e E. Steinhoff	verificaram a primeira acção de peneiro molecular, visto que a chabazite desidratada adsorvia água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas não adsorvia acetona, éter ou benzeno.
1927	R. J. Leonard	usou pela primeira vez a difracção de raios-X na identificação de síntese mineral.
1932	J. W. Mc Bain	estabeleceu o termo de “peneiro molecular” para definir sólidos porosos que actuam como peneiros à escala molecular.
1948	R. M. Barrer	apresenta a primeira síntese de um zeólito análogo ao mineral, a mordenite.
1949-1954	R. M. Milton e D. W. Breck	descobriram os zeólitos comerciais A, X e Y.
1967-1969	Mobil Oil (empresa)	reporta a síntese dos zeólitos BEA e ZSM-5

### 2.2. Aplicações industriais e quotidianas dos zeólitos

Apesar do primeiro zeólito ter sido documentado há quase 360 anos, a maior parte das suas utilizações são relativamente recentes, tendo pouco mais de 50 anos, com a introdução da Mobil Oil do zeólito Y no cracking catalítico, em 1962.

A cada vez mais crescente variedade de aplicações dos zeólitos, e as suas vantagens, nomeadamente ambientais e económicas, face aos produtos mais utilizados, fazem com que a produção destas estruturas seja cada vez maior.

Rapidamente, a aplicação dos zeólitos desenvolveram-se nestas três áreas, passando o cracking a fazer parte duma zona de aplicação cada vez maior: a catálise. As três principais áreas passaram então a ser divididas por: [10, 14]

## I. Estudo Bibliográfico

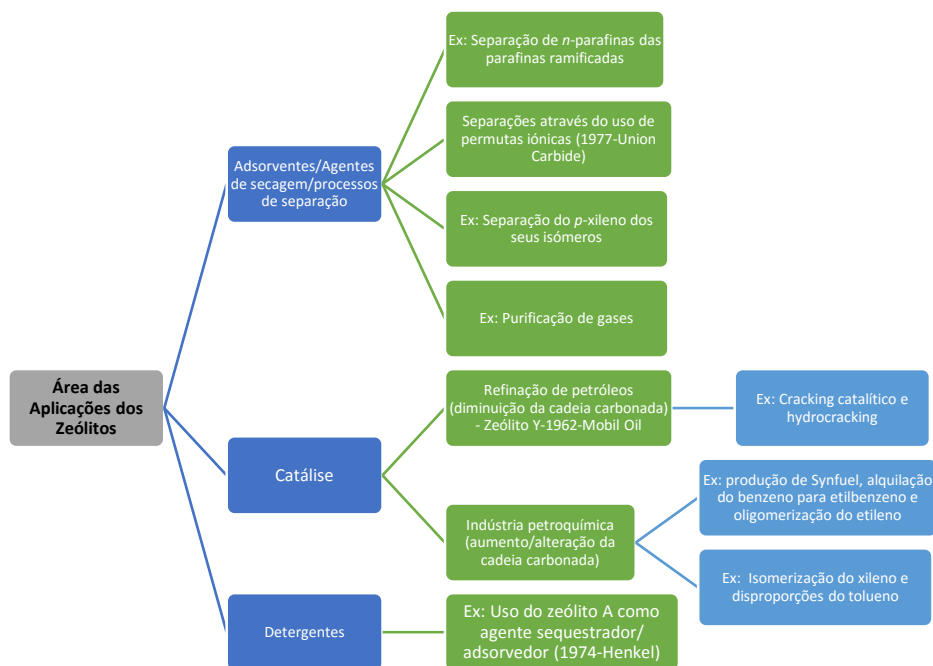


Figura 8 - Aplicações industriais dos zeólitos [10, 14]

Mais tarde, surgiram cada vez mais aplicações inovadoras que aos poucos vão revolucionando o mundo e ajudando-o a tornar um pouco mais “verde”. Algumas aplicações foram: [11, 13]

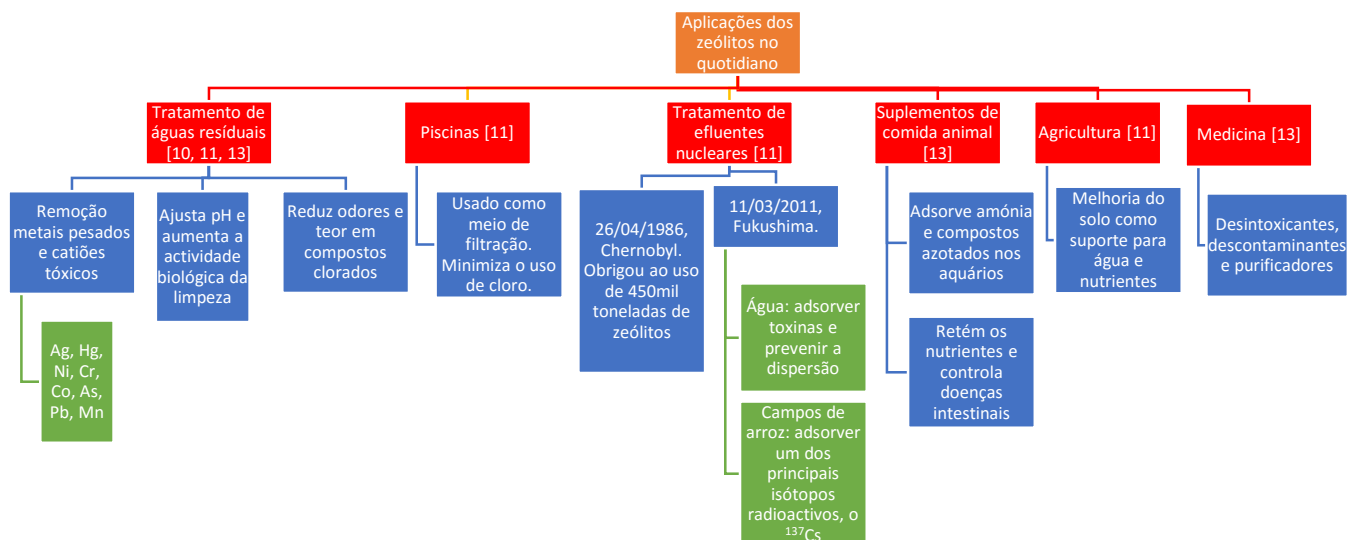


Figura 9 - Aplicações quotidianas dos zeólitos que melhoram a qualidade de vida e baixam o custo da mesma [10,11,13]

### 2.3. Propriedades dos zeólitos

Os zeólitos, como estruturas tridimensionais de microporos bem definidos, podem actuar como canais reaccionais cuja actividade e selectividade pode ser aumentada, pela introdução de

## I. Estudo Bibliográfico

centros activos. A concentração dos campos eléctricos fortes e a modelação das propriedades de adsorção dentro dos poros produzem um tipo único de catalisador, que por si só pode ser considerado a um microrreactor catalítico.

Os zeólitos, podem então, ser considerados sólidos catalíticos com as seguintes propriedades:



Figura 10 - Principais propriedades dos zeólitos que favorecem a sua utilização [adaptado de 15]

### 2.3.1. Controlo das propriedades de interacção zeólito/substrato

Os zeólitos contendo catiões de compensação são normalmente materiais hidrofílicos que, dependendo do número de cargas (catiões extrarede e a razão Si/Al na rede), podem ser adsorventes mais ou menos selectivos para moléculas polares ou não-polares. Contudo, os zeólitos de sílica pura sem cargas positivas são materiais altamente hidrofóbicos, devido ao baixo número de defeitos de grupos silanol internos. Portanto, um zeólito com maior teor de alumínio, terá maior polaridade e afinidade com moléculas polares, assim como é esperado que zeólitos mais ricos em silício terão maior afinidade com moléculas apolares. É então claro que a polaridade de um dado zeólito pode ser controlada pelo controlo da razão Si/Al, através de síntese directa ou tratamento pós-síntese, que deve tornar possível preparar catalisadores dentro de uma ampla gama de polaridades superficiais. [15,16]

### 2.3.2. Activação dos reagentes pelos efeitos de confinamento nos zeólitos

Derouane propôs o efeito de confinamento como causa para que as moléculas de adsorvato no zeólito optimizassem as suas interações van der Waals com as paredes da estrutura catalítica<sup>[17]</sup>. Este efeito diferencia os zeólitos dos materiais amorfos, no sentido de que os efeitos de confinamento podem levar ao reconhecimento local ou pré-organização molecular dos centros específicos de adsorção de reagentes e intermediários de reacção ou dos produtos <sup>[18]</sup>. Este efeito de confinamento é responsável por um constrangimento difusional que limita o desempenho dos zeólitos, podendo induzir também algum tipo de selectividade de forma. Quando a dimensão das moléculas é pequena face ao tamanho dos poros, o regime de difusão é molecular e a difusão dá-se pelo choque entre as moléculas. No entanto, quando as moléculas e os poros são de dimensões semelhantes, a difusão predominante é do tipo Knudsen e o transporte de massa dá-se por choques das moléculas com as paredes dos poros, como se verifica pelas figuras 11 e 12<sup>[16, 19]</sup>.

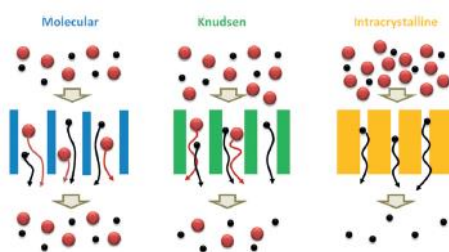


Figura 11 - Movimentação difusional <sup>[20]</sup>

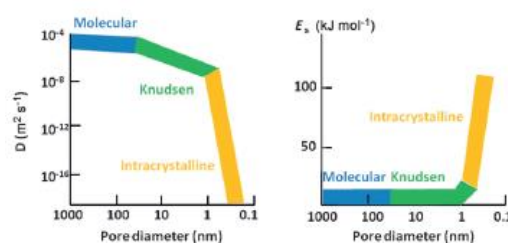


Figura 12 - Relação do diâmetro dos poros com a difusão das moléculas e energia de activação <sup>[20]</sup>

Quando o tamanho de uma molécula é próximo ao tamanho dos poros e das cavidades do zeólito, também se deve pôr em causa o confinamento electrónico, que pode influenciar fortemente a situação energética dos reagentes, alterando a sua reactividade. Este confinamento electrónico implica que, devido ao carácter covalente parcial do zeólito, os electrões não estejam localizados nos átomos de estrutura, mas sejam parcialmente deslocalizados através do leito. Assim, quando o tamanho dos canais dos zeólitos é semelhante ao tamanho das moléculas confinadas, a densidade da orbital molecular mais externa (HOMO), desce drasticamente até próximo de zero, quando atinge as paredes. Isto produz uma contracção das orbitais da molécula de reagente com correspondentes alterações no nível energético e no estado de pré-activação. Os electrões  $\pi$  da molécula de reagente são afectados pelo efeito de confinamento. Aparentemente, devido ao confinamento electrónico, a “basicidade” duma molécula adsorvida deve ser maior quando esta se encontra fora do catalisador. Se isto é assim, a reactividade perante os centros ácidos deveriam ser maiores, podendo isto explicar o porquê dos zeólitos mostrarem acidez mais fortes do que o esperado quando se determina a acidez recorrendo a moléculas-sonda.<sup>[15]</sup>

### 2.3.3. Centros ácidos catalíticos nos zeólitos

#### 2.3.3.1. Centros ácidos de Brønsted

Os centros ácidos de Brønsted são gerados na superfície dos zeólitos quando  $\text{Si}^{4+}$  é isomorficamente substituído por um catião metálico trivalente, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$ . Esta substituição cria uma carga negativa na rede que pode ser compensada por um próton. Este próton faz parte agora do centro ácido de Brønsted. Dum ponto de vista estrutural, os centros ácidos de Brønsted num zeólito, podem ser visto como uma estrutura híbrida de ressonância de I e II, onde a estrutura I (figura 13) é uma estrutura totalmente em ponte de oxigénio com um próton fracamente ligado e a estrutura II (figura 14) é um grupo silanol com uma fraca interacção de ácido de Lewis do oxigénio do grupo hidroxilo com Al. A amónia e a piridina costumam ser moléculas-sonda usadas para a detecção e quantificação de centros ácidos de Brønsted que facilmente protonam estas bases. [15, 21]

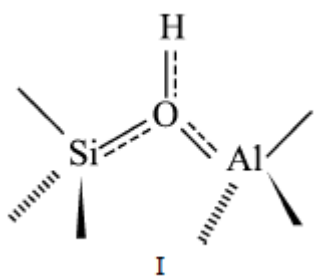


Figura 13- Representação de zeólito com estrutura cristalina [15]

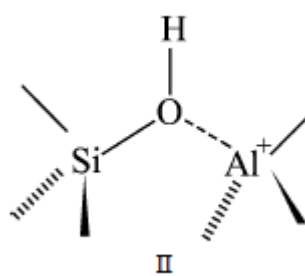


Figura 14- Representação de zeólito com estrutura amorfa [15]

Baseado nas regras de Gutmann para explicar as interacções entre os átomos doadores e aceitadores de pares electrónicos, J. Mortier [22] propôs uma teoria geral que pode explicar o porquê do modelo I poder ser mais representativo da situação de um centro ácido numa estrutura zeolítica cristalina, enquanto o modelo II pode representar a situação numa estrutura de sílica-alumina amorfa, onde não existe estabilização por simetria de longo alcance. Haag [23] propôs a interacção ocorrida entre a estrutura de um zeólito e uma base sonda na detecção de um centro ácido de Brønsted, que se explicará no capítulo da caracterização mais detalhadamente.

#### 2.3.3.2. Centros ácidos de Lewis

Os centros ácidos são classificados por centros ácidos de Lewis quando se tem átomos com capacidade aceitadora de carga ou catiões coordenados insaturados. Esta capacidade dos ácidos de Lewis e a sua facilidade de coordenação, faz com que se liguem facilmente a aniões ou a moléculas com pares electrónicos não ligantes. A amónia e a piridina, que contêm um átomo de azoto que tem um par electrónico não ligante, podem ser usadas na detecção de centros ácidos de Lewis, com os quais formam compostos de coordenação superficiais [21]. Os ácidos de Lewis mais conhecidos e usados na indústria são os halogenetos metálicos como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , sendo também utilizados embora menos, os brometos metálicos. O modo de

funcionamento dos centros ácidos de Lewis e identificação dos mesmos também serão descritos mais à frente, no capítulo da caracterização dos zeólitos.

## 2.4. Zeólitos estudados

Este trabalho consistiu na aplicação de zeólitos à reacção de Friedel-Crafts. Estes zeólitos foram:

- MOR;
- ZSM-5;
- MCM-22;
- BEA.

### 2.4.1. Zeólito MOR

A mordenite, representado na figura 15, foi sintetizada pela primeira vez por Barrer, em 1948. Apesar de ser um zeólito que existe na natureza, a sua síntese permitiu a sua obtenção e utilização a nível industrial [11].

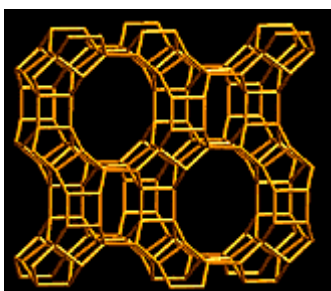


Figura 15 - Estrutura representativa dum mordenite [23]

O zeólito mordenite, com estrutura MOR, é um material monodimensional, que tem dois canais interligados: o maior é constituído por um anel de 12 membros, tem  $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ , enquanto o segundo anel de 8 membros é muito pequeno para as moléculas orgânicas se movimentarem, com  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$  [1, 25]. Possui um volume acessível de apenas 12,27% do tamanho da partícula [24].

### 2.4.2. Zeólito ZSM-5

O zeólito comercial ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil), representado na figura 16, com estrutura MFI, foi sintetizado pela Mobil Oil em 1967. [11]

## I. Estudo Bibliográfico

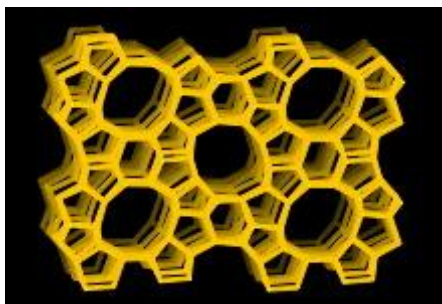


Figura 16 - Estrutura representativa dum ZSM-5 [24]

O zeólito ZSM-5 é tridimensional e tem dois tipos de canais interligados: um constituído por um anel de 10 membros com dimensões  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$  que é elíptico e linear e um maior com um anel também de 10 membros que é quase circular,  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ , sendo que ambos têm possibilidade de terem moléculas orgânicas a movimentarem-se no seu interior. Aliás, no início da aplicação dos zeólitos na indústria, esta estrutura foi uma das mais estudadas e aplicadas [1]. O ZSM-5 possui um volume acessível de 9,81 % da dimensão da partícula. [24, 25]

### 2.4.3. Zeólito MCM-22

O zeólito comercial MCM-22 (Mobil Composition of Matter), com estrutura MWV, faz parte duma família de zeólitos que começou a ser produzida em 1992, apesar de M. K. Rubin e P. Chu o terem patenteado em 1990 [26].

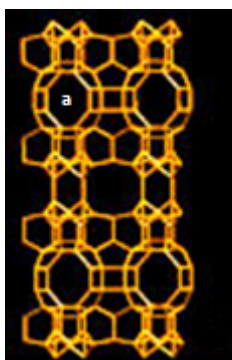


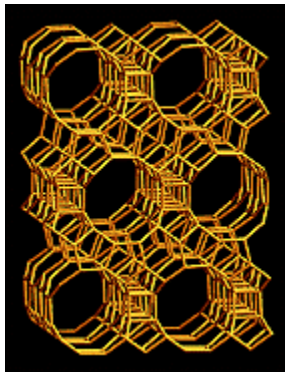
Figura 17 - Estrutura representativa dum MCM-22 [24]

O MCM-22 é um zeólito bidimensional, que possui dois canais com anéis de 10 membros, com dimensões diferentes, um com  $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$  e outro com  $4,1 \times 5,1 \text{ \AA}$  [25]. O MCM-22 possui um volume acessível de 17,43% da dimensão da partícula. [24]

Para além destes canais interligados, possui ainda supercavidades ( $18,2 \times 7,1 \times 7,1 \text{ \AA}$ ) representadas pela letra a na figura 17, assim como grandes taças correspondentes a semi-cavidades com dimensões de  $7,0 \times 7,1 \times 7,1 \text{ \AA}$ , não visíveis na imagem.

#### 2.4.4. Zeólito BEA

O zeólito com estrutura BEA, representado na figura 18, também conhecido comercialmente como Beta foi descoberto pela Mobil Oil em 1967, antes de esta ter iniciado a sequência de nomenclatura ZSM.



*Figura 18 - Estrutura representativa dum BEA [24]*

O zeólito Beta (BEA) possui canais tridimensionais e interligados com anéis de 12 membros e uma dimensão dos poros de  $7,6 \text{ \AA} \times 6,4 \text{ \AA}$  e  $5,5 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$  [1]. O zeólito BEA possui um volume acessível de 20,52 % da dimensão da partícula [24].

## 3. Zeólitos Hierárquicos

### 3.1. Limitações inerentes à microporosidade dos zeólitos

Os zeólitos naturais e comerciais são cada vez mais utilizados na indústria, sendo estes, estruturas microporosas. A limitação de difusão pode-se apresentar como uma vantagem, como por exemplo, no caso dos isómeros *o*-xileno e *m*-xileno que sofrem uma transformação eficaz pelo zeólito ZSM-5, que retém estas duas moléculas indesejadas dentro da estrutura e que só a conseguem abandonar depois de serem convertidos no isómero mais valioso, *p*-xileno. A percentagem de *p*-xileno nos produtos é maior do que a prevista para o equilíbrio termodinâmico, e observa-se uma dependência directa de selectividade com as dimensões de cristais de ZSM-5. Este tipo de selectividade é conhecido por selectividade de forma <sup>[19]</sup>. No entanto, estes poros de dimensões mais reduzidas, menor que 2 nm, podem causar constrangimentos difusionais a moléculas de maiores dimensões, que impedem o alcance dos centros activos pelos reagentes, sendo que na maioria das vezes, a baixa difusividade representa um inconveniente para o processo catalítico, que se traduzirá mais tarde em prejuízos económicos. Porém, muitas vezes a difusividade dos reagentes não é afectada, mas sim a dos produtos e a sua incapacidade de desadsorção afectando também o rendimento registado <sup>[16, 19, 20]</sup>.

Como nem todos os casos são iguais, nem todos os catalisadores tem o seu comportamento catalítico favorecido pela reduzida dimensão dos poros. Como tal, várias estratégias têm sido desenvolvidas para melhorar a acessibilidade e transporte molecular para os centros activos. Uma das estratégias é a síntese de nanocristais de zeólitos, pois desta forma, os comprimentos dos microporos são menores devido ao menor tamanho da partícula e as moléculas terão de se movimentar menos dentro do microporo, tendo como vantagem também o aumento da área superficial do nanocristal face ao zeólito normal e com maior número de centros activos<sup>[19]</sup>. Outra das alternativas é aumentar a difusão dentro dos poros, preparando ou alterando zeólitos com pelo menos dois tamanhos diferentes de poros, os chamados zeólitos hierárquicos<sup>[20]</sup>.

### 3.2. Zeólitos hierárquicos e geração de mesoporosidade

O termo “zeólito hierárquico” refere-se a um zeólito que tem pelo menos um tipo de sistema de poros secundário. Esse sistema de porosidade secundária é normalmente mesoporoso, pois o tamanho da porosidade adicional encontra-se numa gama compreendida entre 2 e 50 nm. Por vezes, também se dá o caso de existir macroporosidade, quando a dimensão dos poros é acima dos 50 nm <sup>[20]</sup>.

A maior parte dos zeólitos possui já algum volume mesoporoso, resultante da agregação dos cristais. Desde o início do século XXI, muito progresso foi feito na síntese, caracterização e aplicação dos zeólitos hierárquicos. Tipicamente, os métodos de preparação podem ser divididos em dois: “*Bottom-up*” ou síntese primária e “*Top-down*” ou modificações pós-síntese, que envolve

obrigatoriamente o uso de *templates*. Resumidamente, a tabela 2, dá-nos uma ideia dos métodos de criação de mesoporosidade, para obter estruturas hierárquicas.

Tabela 2 - Métodos de obtenção de zeólitos hierárquicos [adaptado de 20]

	Síntese primária	Modificações pós-síntese	
	<i>Templates</i> rígidos	Desaluminação	
	<i>Templates</i> macios	Dessilicação	
	Aglomerção de nanozeólitos	Dessilicação + recristalização	
	Zeolização de sólidos pré-formados	Rearranjo de cristais com <i>templates</i> de surfactantes	

### 3.2.1. Desaluminação

A desaluminação consiste na remoção seletiva de Al da estrutura do zeólito e o processo foi originalmente desenvolvido com o objectivo de controlar a concentração e a força dos centros ácidos, aumentando a proporção de Si/Al dos zeólitos com baixo teor em silício. Esta remoção do alumínio tinha como base a hidrólise das ligações Al-O-Si, acabando por formar lacunas na estrutura zeolítica como mostra a figura 19 <sup>[19]</sup>. No final do século XX, a mesoporosidade dos zeólitos era tipicamente gerada num número limitado de formas que conduziam à desaluminação, que muitas vezes envolviam calcinação pós-síntese, tratamentos hidrotérmicos (*steaming*), tratamentos ácidos ou lixiviações/lavagens ácidas e tratamentos químicos. Inicialmente, os tratamentos de desaluminação eram feitos para controlar a concentração e força dos centros ácidos, através do aumento da razão Si/Al. No entanto, era observado que durante os tratamentos hidrotérmicos, formavam-se mesoporos. Portanto, não só a razão Si/Al era alterada, como também as propriedades acídicas seriam diferentes das do zeólito original. Actualmente, esta técnica é usada para a produção do zeólito Y ultraestável para FCC e para aplicações de hidrocracking. <sup>[20]</sup>

A desaluminação, que pode ser atingida por lixiviação ácida ou tratamento por vapor, leva à remoção selectiva de alumínio da rede cristalina. A remoção do alumínio existente na rede cristalina do zeólito afecta directamente as propriedades acídicas – ácidos de Brønsted – dos zeólitos desaluminados, frequentemente levando à formação de centros ácidos de Lewis e desenvolvimento da mesoporosidade, que pode ser benéfico em aplicações catalíticas específicas. <sup>[27]</sup>

### 3.2.1.1. Tratamentos hidrotérmicos

Os tratamentos hidrotérmicos consistem numa calcinação que pode ser ou não feita, sem se submeter a amostra a um fluxo contínuo de vapor, ou seja, as moléculas de água envolvidas no processo podem ser apenas aquelas presentes no cristal do zeólito, que deve ser previamente saturado – processo de auto vaporização - ou sob fluxo de  $N_2$  e vapor – processo de cozedura. A temperatura de calcinação é geralmente na gama dos 500-850 °C e os zeólitos podem ser modificados na forma protónica ou amoniacal. [19]

Os efeitos da desaluminação com tratamento hidrotérmico na estrutura do aluminossilicato estão presentes na figura 19.

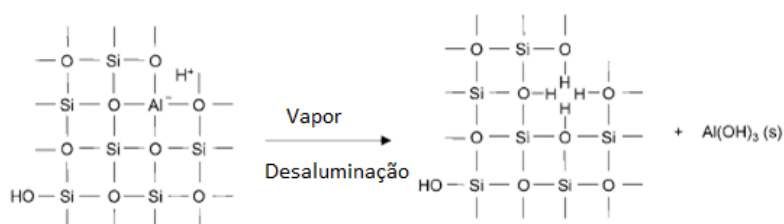


Figura 19 - Desaluminação com tratamento hidrotérmico com recurso a vapor [27]

### 3.2.1.2. Tratamentos ácidos

Experimentalmente, os tratamentos ácidos são o processo de desaluminação que exigem menos equipamentos. Então, sendo fácil de realizar não é surpreendente que muitos estudos encontrados na literatura sejam voltados para as modificações de estrutura do zeólito por este tipo de tratamento. A desaluminação através do tratamento com ácido é restrito aos zeólitos estáveis em meios ácidos. [19]

Nas amostras tratadas com ácido, normalmente HCl ou  $HNO_3$ , nenhuma espécie extra-rede ou solta da estrutura permanecerá bloqueando a porosidade, visto que serão lixiviadas para a solução. Portanto, os mesoporos são criados e desenvolvidos, desde que as lacunas não sejam reconstruídas. Para se obterem elevadas razões de desaluminação são observadas elevadas perdas de cristalinidade, com a consequente perda de centros activos. No entanto, em condições suaves e controladas, este tipo de tratamentos de desaluminação permite a preparação de sólidos com propriedades catalíticas muito interessantes [19]. Os efeitos da desaluminação com tratamento ácido estão presentes na figura 20 na estrutura do aluminossilicato:

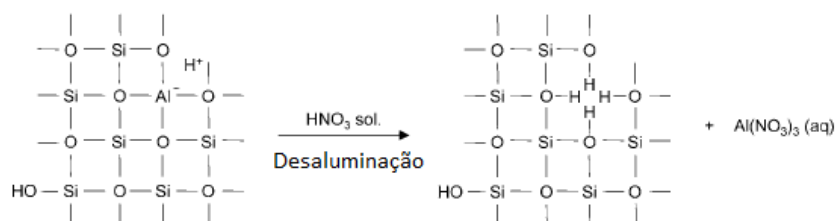


Figura 20 - Efeito do tratamento ácido na rede do zeólito, como agente de desaluminação. Criação de lacunas no interior da estrutura [27]

### 3.2.2. Dessilicação

Uma estratégia alternativa para criar mesoporosidade nos zeólitos consiste na remoção selectiva de átomos de Si da estrutura do zeólito em meio alcalino, provocando a hidrólise das ligações Si-O-Si, através de um processo chamado dessilicação. Embora essa técnica seja conhecida há muitos anos desde a década de 1960 <sup>[20]</sup>, os primeiros trabalhos usaram este método para modificar a relação Si/Al dos zeólitos, sem promover mudanças significativas na acidez, mas nenhuma modificação textural foi relatada. Foi também observado que, em razões elevadas de Si/Al, os zeólitos MOR poderiam ser tratados em solução aquosa de soda cáustica para lixiviar para fora uma parte menor da sílica estrutural, melhorando assim a sua capacidade de adsorção <sup>[20]</sup>. Nesse ponto, o mecanismo de dessilicação não foi claramente entendido. Mao *et al* <sup>[28]</sup> estudou a dessilicação dos zeólitos ZSM-5 usando NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e relatou que o zeólito resultante tinha um sistema de poros homogêneos de 0,56 nm e uma maior densidade de locais de troca iónica.

Só em 2000, Ogura *et al.* <sup>[29]</sup> descreveram a presença de mesoporos intracristalinos uniformes, como consequência do tratamento alcalino com 0,2 M de NaOH sobre o zeólito ZSM-5, sem destruição da estrutura microporosa, observaram também o aparecimento de mesoporos de 4 nm no zeólito e uma perda de microporosidade em relação ao zeólito original assim como relataram dissolução de 40% do zeólito durante o tratamento alcalino, assim como descreveram que a concentração de NaOH, a temperatura de dessilicação e o tempo de tratamento poderiam influenciar a agressividade da dessilicação e afectar a mesoporosidade criada e as características estruturais e ácidas do zeólito resultante <sup>[30]</sup>.

Groen *et al* <sup>[27]</sup> demonstrou que o mecanismo de dessilicação era dado pela figura 21 em que se obtém o ácido ortosilícico como resíduo da dessilicação. Desta forma, o ião hidróxido provoca a hidrólise na ligação silanol (O-Si-O), quebrando-a e criando uma lacuna na rede do zeólito que será preenchida por catiões sódio.

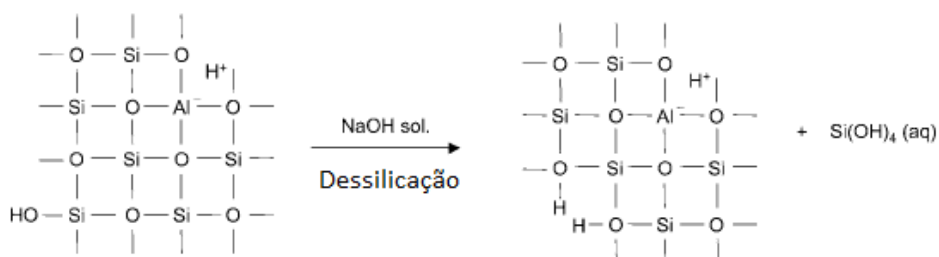


Figura 21 - Mecanismo da dessilicação da estrutura de um aluminossilicato <sup>[30]</sup>

Deste modo e conhecido o mecanismo de dessilicação dos zeólitos, Groen *et al* testou a razão de Si/Al óptimas, numa estrutura MFI, para se dar a dessilicação por tratamento alcalino, introduzidas como aproximação efectiva para criar extraporosidade significativa, às condições óptimas de 65°C e 0,2 M de NaOH, durante 30 minutos. Groen *et al* verificou que a razão de Si/Al entre 25-50 aparenta ser óptima para a formação de mesoporos nesta estrutura sob

## I. Estudo Bibliográfico

dessilicação, levando ao aumento das áreas superficiais dos mesoporos em cerca de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . De seguida, encontra-se a figura 22, com as principais conclusões verificadas por Groen *et al* para o estudo do tratamento alcalino na estrutura MFI [31]:

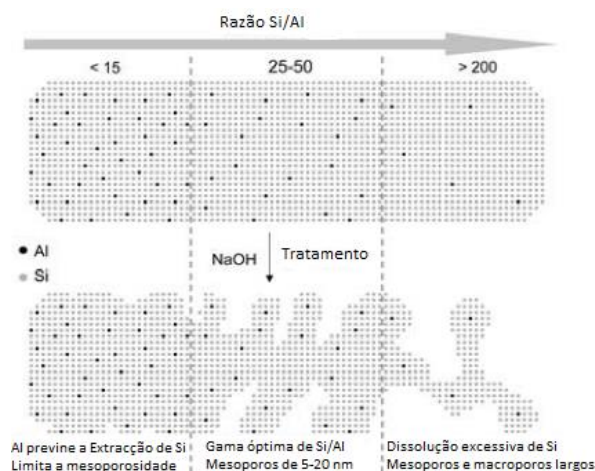


Figura 22 - Influência da razão Si/Al num zeólito ZSM-5 na criação de mesoporos por dessilicação [31]

Groen *et al* verificou que a razão de Si/Al da rede do zeólito influencia a cinética da extracção de Si e o mecanismo de desenvolvimento de porosidade, presente na figura 22. Como resultado das cargas negativas dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$ , carregados negativamente, a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de  $^- \text{OH}$  é prejudicada comparativamente com a relativamente fácil clivagem da ligação Si-O-Si na ausência de tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  vizinhos. Como o processo de dessilicação é iniciado nos grupos silanol mais susceptíveis na superfície dos cristais, é esperado que o tamanho do cristal tenha impacto na cinética de extracção de Si durante o tratamento alcalino, que está actualmente a ser investigado. Groen *et al* também verificou alguma remoção de Al, não tendo sido esta muito significativa, mas identificando que o alumínio da rede cristalina desempenha um papel chave no mecanismo de formação de mesoporos em estruturas MFI em meios alcalinos. A presença de altas concentrações de alumínio na rede do zeólito ( $\text{Si}/\text{Al} < 20$ ), dificulta a remoção do silício, limitando assim a formação de poros, enquanto que os zeólitos com  $\text{Si}/\text{Al} > 50$  demonstram uma excessiva e não selectiva dissolução do silício, levando à criação de poros relativamente largos. O conhecimento do papel do alumínio permite jogar com as condições de dessilicação e o seu teor no zeólito para obtenção de amostras com características texturais e estruturais desejadas. [31]

Os zeólitos hierárquicos obtidos através de tratamentos de dessilicação podem ser preparados da seguinte forma: [19]

- Tratamento convencional que consiste no aquecimento usando NaOH como agente dessilicante ou outras bases inorgânicas/orgânicas;
- Tratamentos combinados de base + tratamento ácido ou corrente de vapor;
- Tratamentos de dessilicação usando microondas como fonte de aquecimento.

## I. Estudo Bibliográfico

O efeito dos vários parâmetros experimentais de tratamento de dessilicação, ou seja a concentração de NaOH, o aquecimento, a temperatura e duração do tratamento foram investigadas para a estrutura estável MOR comercial por Paixão *et al.* [32]. Neste estudo, os autores mostraram que o aumento da agressividade de todos os parâmetros testados experimentalmente, levou a maiores volumes de mesoporos, variando de  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no zeólito de partida para  $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para as condições otimizadas de  $0,2 \text{ M NaOH}$ ,  $85^\circ\text{C}$  para  $2 \text{ h}$ , mantendo quase inalterada a microporosidade das amostras.

Os zeólitos Beta e MCM-22, não sendo tão estáveis como a MOR, permitem uma mais fácil extracção de Si, por apresentarem sistemas porosos interligados relativamente grandes [33, 34]. A influência da concentração de NaOH também foi estudada por Machado *et al.* [34] na estrutura MCM-22. Neste estudo, foram usadas soluções de NaOH com concentrações de  $0,05$  e  $0,1 \text{ M}$  como agentes dessilicantes, a  $50^\circ\text{C}$  durante  $45 \text{ min}$ . Para este zeólito, a solução com menor concentração de NaOH foi suficiente para promover o desenvolvimento de mesoporosidade. Quando se utilizou a solução de  $0,1 \text{ M}$ , não se alcançou mesoporosidade adicional, apenas se observou uma diminuição na microporosidade. Neste caso, a extracção de Al deu-se em simultâneo com a de Si e, por conseguinte, uma desagregação e dissolução dos cristais, juntamente com uma perda mais significativa de cristalinidade, verificando-se devido à maior sensibilidade do MCM-22 face à MOR.

Nesta linha, os estudos realizados por Cizmek *et al.* [35] apontaram que a constante de velocidade da dessilicação é uma função linear da relação Si/Al, da rede de zeólito. Nesse sentido, a presença de uma alta concentração de Al em ZSM-5, i. e. menor razão Si/Al, impede a extracção de Si, do cristal do zeólito. Para amostras com razões de Si/Al acima de  $50$ , não ocorre extracção selectiva e, assim, a formação de mesoporos é aleatória e é obtida uma ampla distribuição do tamanho dos poros em torno de  $10 \text{ nm}$  [27].

Apesar da composição química e a estrutura dos zeólitos parecerem ditar as condições ideais de dessilicação e as propriedades dos zeólitos resultantes, esta abordagem mostra claramente a grande versatilidade. No entanto, existem questões que estão associadas com a dessilicação. Primeiro, devido ao uso de NaOH, a perda de material pode ser muito significativa, além de que ocorre uma perda de microporosidade. A lixiviação do Si dos cristais do zeólito e as regiões menos cristalinas entre os cristais do zeólito (que normalmente servem como um ligante para manter alguns cristais do zeólito juntos como se fossem partículas maiores) pode causar uma diminuição significativa do tamanho dos cristais de zeólito e a desintegração das partículas, que pode levar a dificuldades significativas na filtração e a perda de rendimento [20]. Embora na maioria dos estudos sobre dessilicação de zeólitos, o agente dessilicante mais usado seja o NaOH, alguns estudos relatam o uso de diferentes bases inorgânicas, tais como, hidróxido de lítio e hidróxido de potássio [36] ou o carbonato de sódio. Recentemente, os tratamentos alcalinos, na presença de bases orgânicas, como hidróxido de tetrapropilamónio e hidróxido de tetrabutilamónio foram relatados [37, 38]. Essas bases orgânicas são intrinsecamente menos reactivas e menos selectivas para remoção de Si quando comparado com bases fortes

inorgânicas, como o NaOH. Então, para alcançar as mesmas características de mesoporosidade, os tratamentos alcalinos deve ser efectuados durante longos períodos de tempo, ou aquecidos a temperaturas mais altas. No entanto, o uso de bases orgânicas pode ser vantajoso, uma vez que permite um controlo mais preciso do grau de remoção de Si <sup>[37]</sup>, que pode ter implicações importantes para aplicações catalíticas, como será discutido mais adiante. Por outro lado, usando agentes dessilicantes "mais suaves" é possível gerar mesoporosidade intracristalina em estruturas mais frágeis de zeólitos sem significativa dissolução dos cristais e perdas importantes de cristalinidade. Holm *et al.* <sup>[38]</sup> relatou a dessilicação eficiente do BEA, uma estrutura muito sensível, usando hidróxido de tetrapropilamónio, obtendo uma estrutura hierárquica de BEA micro/mesoporosa. De seguida, após os tratamentos de dessilicação comuns usando NaOH, é essencial uma segunda etapa contemplando permuta iónica para se poder obter o zeólito na forma protónica. Neste caso, o íão de compensação de carga decompõe-se durante a etapa de calcinação, originando a forma protónica.

Uma das principais vantagens da dessilicação perante a desaluminação é o desenvolvimento de mesoporosidade sem impacto significativo sobre a acidez do zeólito. Paixão *et al* <sup>[32]</sup>, caracterizou a acidez do zeólito MOR dessilicado, utilizando a reacção catalítica modelo do *cracking* de *n*-heptano e através da estimativa da concentração de centros ácidos quimicamente ligados à piridina, seguida da espectroscopia de infravermelho. Os autores concluíram que as propriedades de acidez de materiais dessilicados permaneciam praticamente inalteradas quando foram aplicados os tratamentos de dessilicação otimizados. No entanto, uma diminuição na concentração de centros ácidos, também pôde ser observada quando as condições de dessilicação se tornam muito agressivas, especialmente no caso de estruturas mais sensíveis. Um exemplo ilustrativo é o caso da MCM-22 quando submetidos ao tratamento alcalino, com o aumento da concentração de NaOH <sup>[34]</sup>. O uso de solução de 0,1 M de NaOH origina uma diminuição acentuada da concentração de centros ácidos, como foi detectado por duas técnicas distintas: adsorção de piridina seguido por espectroscopia de IR e a reacção catalítica modelo de isomerização de *m*-xileno. De acordo com estes resultados, a análise de espectros MAS-NMR dos átomos <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al mostrou que a remoção de Si durante o tratamento alcalino também foi acompanhada por extracção de Al, da rede do zeólito.

O primeiro estudo relatando a dessilicação com recurso a microondas foi publicado em 2009 por Abelló e Pérez-Ramírez <sup>[39]</sup>. Os autores descobriram que o tratamento das amostras de ZSM-5 comerciais com NaOH após a irradiação de 3 minutos levou à criação de um volume de mesoporos idêntico ao obtido após 30 minutos sob aquecimento convencional. Em qualquer caso, a temperatura utilizada foi 65°C.

Machado *et al* <sup>[34]</sup> e Paixão *et al* <sup>[40]</sup> também recorreram à dessilicação em que o aquecimento era feito com recurso a radiação micro-ondas, em que o tempo de contacto necessário para haver formação de mesoporosos é menor, entre 5 a 10 minutos, quando comparado com a dessilicação recorrendo a aquecimento convencional.

### 3.2.3. Tratamento de dessilicação seguido de lavagem ácida

Apesar da dessilicação contribuir para a criação e desenvolvimento de mesoporos, como se verifica pela figura 23, muitos dos poros já existentes e formados nesta etapa, sofrem obstrução por parte do Si removido do zeólito durante a dessilicação, formando-se depósitos de material extra-rede na entrada dos poros, dificultando assim a acessibilidade das espécies de reagentes aos centros activos do catalisador. Desta forma, o tratamento com uma espécie protónica, consegue desbloquear os poros, devolvendo-lhes a sua funcionalidade. Wang *et al*<sup>[42]</sup> verificaram a regeneração da microporosidade do BEA com razão Si/Al=12.5 após o tratamento ácido com 0.2 M de HNO<sub>3</sub> e a regeneração de grande parte dos centros activos, assim como o aumento do volume de mesoporos. Já Machado <sup>[43]</sup>, verificou o tratamento ácido com HCl do MCM-22 como regenerador de centros ácidos de Brønsted, não tendo verificado melhorias a nível dos volumes texturais das amostras após a aplicação de tratamento ácido.

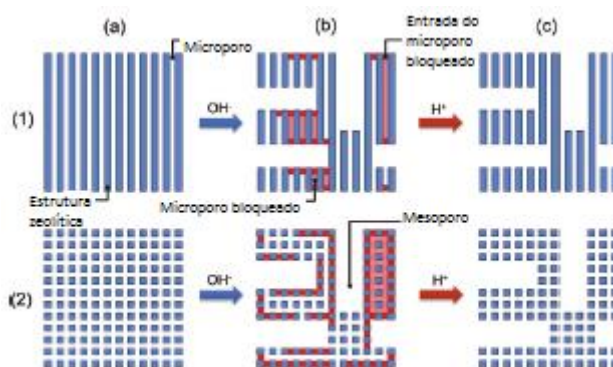


Figura 23 - Representação da desobstrução dos poros devido ao tratamento alcalino e influência da lavagem ácida na desobstrução dos poros <sup>[41]</sup>

Groen *et al*<sup>[33]</sup> também avaliou o impacto da dessilicação com solução de NaOH de 0,2 M a 65°C e da desaluminação a vapor a 600°C executada independentemente e sequencialmente numa série de amostras de ZSM-5 com razões Si/Al compreendidas entre 17 e 137. Os resultados obtidos provaram que para adaptar a acidez e mesoporosidade, a abordagem ideal é um procedimento de dessilicação-desaluminação consecutivas. Este protocolo permitiu a preparação de uma amostra com um volume de mesoporos de 0,45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> com uma distribuição de tamanho de poros centrada a 10 nm. Quando o tratamento alcalino foi feito sobre a amostra com vapor, as espécies de extra-rede criadas por tratamento de vapor inibem a remoção de Si e o consequente desenvolvimento de mesoporosidade.

No entanto, para podermos concluir acerca das propriedades dos zeólitos, temos de recorrer a análises e equipamentos que nos ofereçam informações a nível da caracterização estrutural e textural.

## 4. Caracterização dos zeólitos

### 4.1. Caracterização estrutural

#### 4.1.1. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X é uma técnica não destrutiva usada na caracterização de catalisadores. Os raios X têm comprimentos de onda na gama dos Å que são suficientemente energéticos para penetrar sólidos e adequados para investigar a sua estrutura interna. A difracção baseia-se na interferência entre os raios-X reflectidos do plano reticular, tendo cada substância cristalina picos de difracção com posições e intensidades relativas característicos. [44]

A fonte do raios-X consiste num alvo que é bombardeado com electrões altamente energéticos. A difracção de raios-X é a dispersão elástica e periódica dos fotões de raios-X pelos átomos numa zona da amostra. Os raios-X monocromáticos dispersos que estão na fase dão interferências construtivas. A difracção de raios-X pelos planos do cristal permite que se possa derivar espaçamentos reticulares,  $d$ , pela medição dos ângulos,  $2\Theta$ , sobre os quais os raios-X interferem construtivamente, tendo o comprimento de onda,  $\lambda$ , deixando o cristal, usando a Lei de Bragg:[44]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) ; n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

O padrão de difracção de raios-X de uma amostra em pó é medida com uma fonte de raios-X estacionária (normalmente Cu K $\alpha$ ) e um detector móvel, que varre a intensidade da radiação difractada como função do ângulo  $2\Theta$  entre o raio incidente e o difractado. Quando se trabalha com amostras em pó, utiliza-se o chamado “método dos pó” onde a imagem das linhas difractadas se observa porque uma pequena fracção das cristalites encontram-se orientadas de modo a que um plano de cristal (hkl) esteja no ângulo correto com o feixe incidente da interferência construtiva, cumprindo assim a Lei de Bragg.[44]

#### 4.1.2. Absorção atómica e Ressonância magnética nuclear MAS <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si

Com a avaliação estrutural qualitativa feita a partir do método anteriormente descrito, surge a necessidade de avaliar os zeólitos quantitativamente, ou seja, proceder à quantificação atómica. Estas duas técnicas permitem obter a mesma informação mas de forma complementar.

A absorção atómica consiste na queima das amostras e quantificação do teor de átomos a partir do sinal obtidos dos gases provenientes da sua combustão. A forma de preparação destas amostras consiste na dissolução das amostras destruindo todas as ligações da estrutura zeolítica. Estas amostras são preparadas dentro de um autoclave, em contacto com ácidos fortes a pressões elevadas para favorecer o choque entre as moléculas. A informação final obtida destes ensaios diz-nos qual o teor total em átomos de alumínio e silício e permite calcular a razão de Si/Al total.[45, 46]

A RMN é uma técnica muito usada na caracterização de zeólitos e outros materiais. O tipo de RMN usado foi o MAS (magic angle spinning) que tem em conta que a anisotropia dos

deslocamentos químicos pode ser reduzida aos seus valores isotrópicos. Desta forma, durante o RMN MAS, a amostra roda rapidamente sobre um ângulo de  $54^{\circ}44'$  em relação ao eixo do campo magnético externo. Este método permite assim, minimizar ou remover interações nucleares, dipolares ou quadripolares, permitindo obter a informação pretendida. No entanto a informação obtida é ligeiramente diferente da fornecida pela absorção atômica, pois desta vez, os teores que se obtém são os átomos incluídos na rede, ignorando os átomos extra-rede. Por exemplo, o RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  dá informação sobre o teor em silício que faz parte da rede assim como a sua distribuição pelos centros cristalográficos, enquanto o RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  dá informação sobre o teor em alumínio da rede. [47]

## 4.2. Caracterização textural

Descritos os métodos de caracterização estrutural qualitativos e quantitativos, falta informação acerca da textura do zeólito. Estas informações englobam dados como o volume dos poros, a área superficial específica do zeólito, a dimensão e distribuição dos poros. Dependendo dos diâmetros, os poros são classificados em microporos ( $d < 2 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 < d < 50 \text{ nm}$ ) e em macroporos ( $d > 50 \text{ nm}$ ). [48]

A técnica por excelência que permite obter todas estas informações são as isotérmicas de adsorção. Neste trabalho, usou-se a adsorção de azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

### 4.2.1. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção representam a relação entre a pressão parcial do adsorvato e a quantidade adsorvida a temperatura constante. No entanto, a amostra tem de ser desgaseificada previamente por aquecimento, de modo a remover gases ou vapores adsorvidos à superfície dos sólidos. [48]

Através deste método, podem ser obtidas seis tipos diferentes de isotérmicas de adsorção, representadas na figura 24, dependentes do tipo de material.

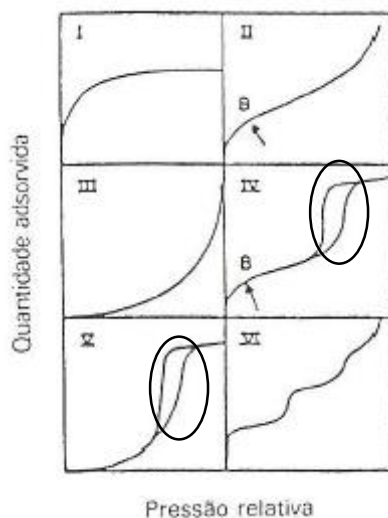


Figura 24 - Principais tipos de isotérmicas de adsorção, em que B indica o preenchimento da primeira camada e o início da formação da multicamada [47]

## I. Estudo Bibliográfico

Segue uma explicação resumida das isotérmicas de adsorção, apresentada na tabela 3:

Tabela 3 - Resumo das isotérmicas, definições, tipos de porosidade e sólidos característicos

Tipo de isotérmica	Descrição	Tipo de porosidade	Sólidos característicos
I (ou de Langmuir)	Existe um patamar que se começa a definir a pressões baixas	<b>Essencialmente microporos</b>	Muitos carvões activados e alguns zeólitos
II III	Adsorção em multicamadas, verificada pela existência do ponto B.	<b>Não porosos ou meso/macroporosos</b>	Sólidos mesoporosos que possuam geometria em que a condensação ocorre à pressão de saturação (próximo de 1)
IV V	Apresentam patamar bem definido a pressões relativas altas, apresentando condensação capilar.	<b>Mesoporosos</b>	Sólidos com mesoporos que possuem geometria em que a condensação ocorre a pressões relativas inferiores à unidade.
VI (em degraus)	Apresenta degraus, sendo cada um equivalente à adsorção de uma camada.	<b>Essencialmente não-porosos</b>	Ex: Negro de fumo <sup>[42]</sup>

O patamar obtido em algumas isotérmicas corresponde ao preenchimento de todos os poros com moléculas de adsorvato. As isotérmicas IV e V possuem um espaçamento, significado da existência de um fenómeno de histerese. A histerese está associada a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros, ou seja, a não sobreposição da isotérmica de desadsorção com a de adsorção, devido à condensação capilar. <sup>[48]</sup>

As isotérmicas de tipo III e V são pouco frequentes e são características de interações gás-sólido fracas. <sup>[48]</sup>

As isotérmicas do tipo II e IV correspondem a materiais com microporos e outros tipos de poros também (materiais com porosidade hierárquica) onde possa ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar (histerese). <sup>[48]</sup>

Segundo a IUPAC, os principais tipos de histerese são quatro e cada um associa-se a uma determinada geometria dos poros, estando apresentados na figura 25:

## I. Estudo Bibliográfico

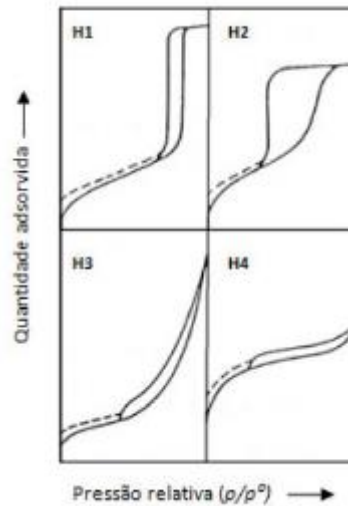


Figura 25 - Tipo de histerese possíveis de encontrar em isotérmicas de adsorção e desadsorção [48]

- Histerese tipo H1 – Existência dos ramos da isotérmica quase paralelos. Associa-se a materiais porosos constituídos por partículas esféricas de tamanho uniforme. Os ramos são tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho dos mesoporos.
- Histerese tipo H2 – O ramo da desadsorção é praticamente vertical. É característica de adsorventes porosos com distribuição de tamanhos e formas de poros definida.
- Histerese tipo H3 - tem-se os dois ramos da isotérmica a tender assintoticamente para a vertical para  $p/p^0=1$ . Este tipo de histerese ocorre no caso da existência de agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros em fenda.
- Histerese tipo H4 – Os dois ramos da isotérmica apresentam-se quase horizontais e paralelos durante um grande intervalo de valores do eixo das abcissas.

### *Modos de análise das isotérmicas de adsorção para obter os parâmetros texturais*

Normalmente, para se obter mais informações acerca dos materiais adsorventes, usa-se o modelo B.E.T., desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, com o objectivo de descrever a adsorção física de vapores, sob a forma de mono e multicamadas, ou seja, isotérmicas de tipo II e IV.

A equação de B.E.T. na forma linear será dada por:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2)$$

Onde  $n^a$  é a quantidade adsorvida à pressão  $p$  e à temperatura  $T$ ,  $p^0$  é a pressão de saturação do vapor,  $n_m$  é a quantidade que necessita de ser adsorvida para ser preenchida na totalidade a monocamada e onde  $c$  é a constante de B.E.T., relacionada com a energia

## I. Estudo Bibliográfico

molar de adsorção na primeira camada, sendo:  $c = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$ , em que  $E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada e  $E_L$  é o calor de condensação de vapor.

Se a relação  $y = \frac{\frac{p}{p_0}}{n^{\alpha} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}$  versus  $x = \left(\frac{p}{p_0}\right)$  for linear, o valor de  $n_m$  pode ser obtido a partir do declive da recta,  $\alpha = \frac{(c-1)}{n_m \cdot c}$  e ordenada na origem  $i = \frac{1}{n_m \cdot c}$  e então  $n_m = \frac{1}{(\alpha + i)}$ .

Sendo  $n_m$  a quantidade adsorvida que preenche a monocamada, a área específica do sólido,  $S_{BET}$ , será dada por:

$$S_{BET} = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (3)$$

Em que  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de adsorvato, na monocamada para o azoto, à temperatura de  $-196^\circ\text{C}$  é de  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$  [48].

O parâmetro textural mais relevante em sólidos microporosos é o volume microporoso. Para calcular este parâmetro recorre-se à utilização de uma curva de referência constituída por uma isotérmica do mesmo adsorvato, mas obtida para um material não poroso e quimicamente análogo ao material em estudo. O volume microporoso é obtido a partir da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com uma curva de referência. Existem dois métodos principais para a obtenção do volume microporoso: o método t (estudado por Lippens e de Boer) e o método  $\alpha_s$  (ou método de Sing) que foi o método aplicado aos resultados obtidos neste trabalho pelo que se dará um maior foco.

No método t, a isotérmica experimental é transformada numa curva t, em que:

$$t = \frac{n^{\alpha}}{n_m} \cdot \sigma \quad (4)$$

Sendo que a curva fica  $\frac{p}{p_0}$  versus t. Sendo que  $n^{\alpha}$  é a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa,  $n_m$  a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e  $\sigma$  a espessura média de uma única camada adsorvida. A principal limitação deste método é a dependência da determinação da monocamada do material de referência, que muitas vezes não se conhece.

No método  $\alpha_s$ , o  $n_m$  da curva t é substituído por  $n_{0,4}^{\alpha}$  que representa a quantidade adsorvida a uma dada  $(p/p_0) = 0,4$ , de forma a garantir o preenchimento dos microporos. Assim a isotérmica é transformada na curva  $\alpha_s$ , sendo obtida pelo gráfico  $\alpha_s$  versus  $\frac{p}{p_0}$ , sem ser necessário determinar a capacidade da monocamada. Assim sendo,  $\alpha_s = n^{\alpha} / n_{0,4}^{\alpha}$

Admitindo que o adsorvido se encontra num estado condensado, semelhante ao estado líquido, pode estimar-se o volume de microporos:  $V_{mic} = n_{0,0}^a \cdot V_M^l$ , sendo  $n_{0,0}^a$  a ordenada na origem da recta e  $V_M^l$  o volume molar do adsorvido no estado líquido. As curvas podem apresentar os comportamentos apresentados na figura 26.

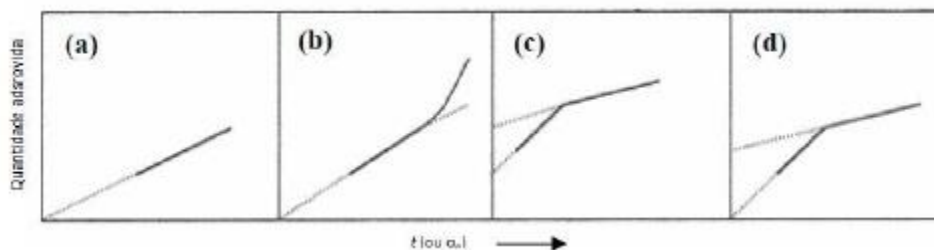


Figura 26 - Representações das curvas  $t$  ou  $a_s$  para adsorventes com diferentes porosidades

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

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

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

### 4.3. Caracterização da acidez

Uma das aplicações mais comuns da espectroscopia de infravermelho na catálise é para identificar as espécies adsorvidas e estudar o modo de como essas espécies são quimisorvidas na superfície do catalisador. Por vezes, no espectro de absorção de infravermelho de moléculas-sonda mais pequenas como o CO e NO, ou maiores como amoníaco ou ainda maiores como a piridina, dão informação valiosa acerca dos locais de adsorção no catalisador. Primeiro, falar-se-á da teoria por detrás do infravermelho.<sup>[44]</sup>

As moléculas possuem diferentes níveis de energia rotacional e vibracional. Transições entre níveis de vibração ocorrem por absorção de fotões com frequências  $\nu$  no gama do infravermelho (comprimento de onda 1-1000  $\mu\text{m}$ , número de onda 10000-10  $\text{cm}^{-1}$ , diferenças de energia 1240-1.24 meV).<sup>[44]</sup>

Esta técnica baseia-se nas interações da matéria com a radiação electromagnética, na região do infravermelho. Esta radiação é absorvida pela molécula e o relaxamento é efectuado pela variação dos estados vibracionais. O tipo de estados vibracionais e os respectivos comprimentos de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula.

## I. Estudo Bibliográfico

Por este motivo, o espectro de absorção de infravermelho de uma dada molécula é característico da mesma, o que confere a esta técnica uma aplicabilidade qualitativa útil. [44]

O espectro de infravermelho pode ser apresentado sob a forma de percentagem de transmitância ou absorvância pelo comprimento de onda. A absorvância ( $A$ ) e transmitância ( $T$ ) relacionam-se pela lei de Lambert-Beer, através da equação:[44]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (5)$$

Em que:  $T = \frac{I_0}{I_t}$ ,

Logo, obtém-se:  $A = -\log(T)$

Nesta lei,  $\varepsilon$  é a absorvidade molar,  $c$  é a concentração molar,  $l$  é a espessura da célula,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente e  $I_t$  é a intensidade da luz transmitida. Atendendo a esta relação, se a radiação infravermelha atravessar um meio sem haver absorção, então a absorvância da amostra é 0% e a transmitância é 100%. [49]

Uma das moléculas-sonda mais usadas no FTIR de zeólitos para identificação de centros ácidos é a piridina. A interação da piridina com os diferentes tipos de centros ácidos (dada pela figura 27 e 28) permite obter bandas com os números de onda, presentes na tabela 4.

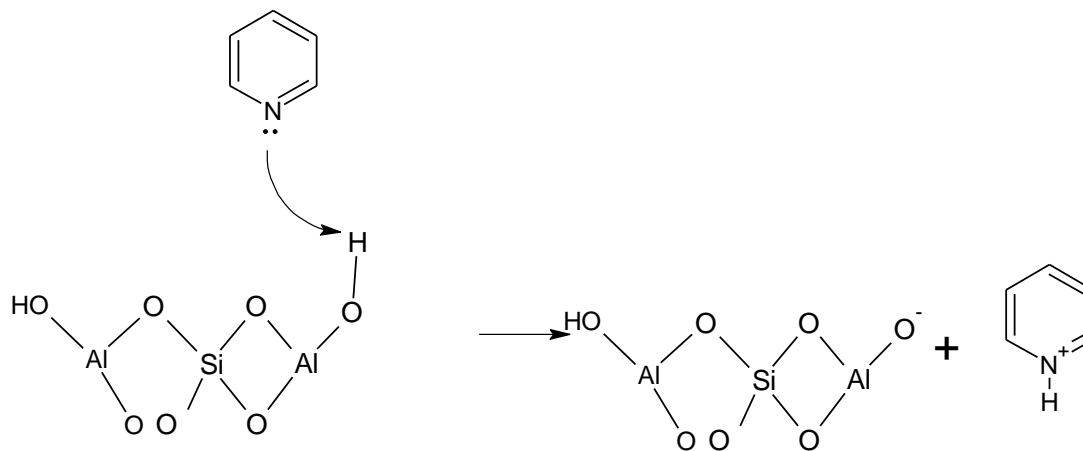


Figura 27 - Protonação da piridina com um centro ácido de Brønsted [adaptado de 23]

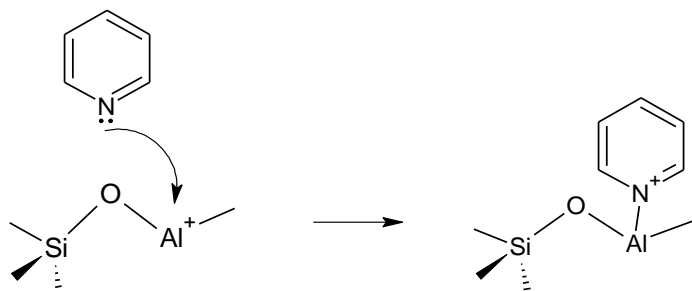


Figura 28 - Coordenação da piridina com um centro ácido de Lewis [adaptado de 50]

## I. Estudo Bibliográfico

Tabela 4 - Modos vibratórios possíveis dos centros ácidos com a piridina

Modo de vibração	Tipo de interacção		
	PyL (cm <sup>-1</sup> )	Py...H (cm <sup>-1</sup> )	PyH <sup>+</sup> (cm <sup>-1</sup> )
<b>8 a</b>	1620	1614	1638
<b>8 b</b>	1575	1593	1627
<b>19 a</b>	1490	1490	1490
<b>19 b</b>	1455	1438	1545

Os modos de vibração mas usados para distinguir os centros ácidos de Brönsted dos de Lewis são os 8a e 19b, sendo as espécies PyH<sup>+</sup> e PyL, representativas dos centros ácidos de Brönsted e de Lewis, respectivamente. A figura 29, permite-nos identificar cada tipo de centro ácido e o integral da banda correspondente a cada um, permite-nos calcular a concentração de cada um dos tipos de centros ácidos dos zeólitos.

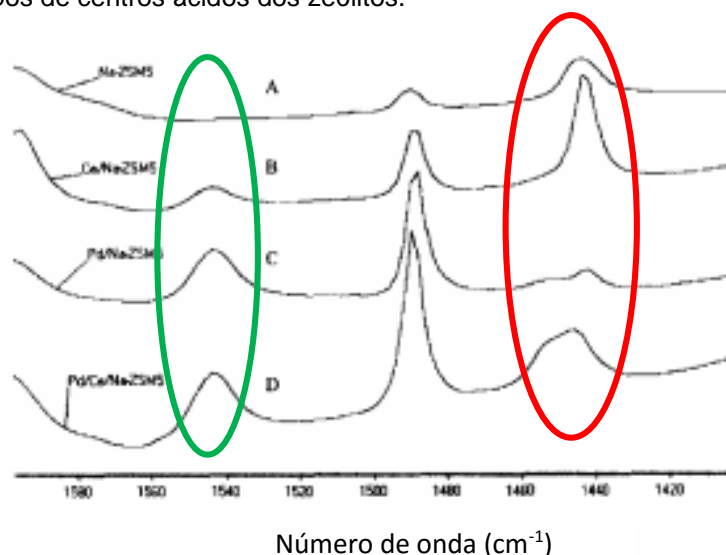


Figura 29 - Espectro de IV da piridina adsorvida nos centros ácidos de amostras do zeólito ZSM-5 com metais e identificação dos centros ácidos de Lewis (a vermelho) e de Brönsted (a verde) [adaptado de 50]

A concentração de piridina adsorvida nos centros ácidos, expressa em mmol/g<sub>amostra</sub> pode ser obtida por:

$$C = \frac{A \times S}{\epsilon \times m} \times 1000 \quad (6)$$

Sendo: A: a área integrada da banda (cm<sup>-1</sup>); S: a área da pastilha (cm<sup>2</sup>);  $\epsilon$ : o coeficiente de extinção molar (cm. $\mu$ mol<sup>-1</sup>); m: massa da pastilha.

Emeis <sup>[51]</sup> determinou o coeficiente de extinção molar de 1,67 cm. $\mu$ mol<sup>-1</sup> para a interacção da piridina com os centros de Brönsted e 2,22 cm. $\mu$ mol<sup>-1</sup> para a interacção da piridina com os centros de Lewis.

## 5. Zeólitos na reacção de acilação de Friedel-Crafts

A primeira aplicação industrial dos zeólitos aplicados à acilação de Friedel-Crafts foi desenvolvida e patenteada pela RHODIA e que tinha como substratos aromáticos o anisol ou o veratrole [52, 53]. Apesar do zeólito BEA ser o utilizado neste processo e o que tem oferecido melhores rendimentos<sup>[54]</sup>, a estrutura FAU [55] e Y [56, 57] também têm sido bastante estudados e utilizados para este tipo de reacções.

Sartori e Maggi [58], propuseram um mecanismo para a reacção de acilação de Friedel-Crafts catalisada por uma estrutura zeolítica (figura 30). O composto 3, que actua como agente acilante, vai reagir com o centro ácido de Brönsted da estrutura 2, dando origem ao ião acílio correspondente complexado com o centro ácido de Lewis do zeólito (4), que é o electrófilo activado para a reacção, e ao ácido carboxílico correspondente (5), um dos produtos finais da reacção [58]. No passo seguinte, entra o composto 6, que no caso deste trabalho, X assume-se como átomos de oxigénio ou o grupo NH. A esta reacção de 4 com 6 obtém-se um composto 7, equivalente ao complexo de Wheland para os heteroaromáticos que foram usados. Com os compostos químicos a tenderem para o equilíbrio, os produtos de 7, vêem o protão adjacente ao carbono com carga positiva, ser retirado e voltar à estrutura. Posto isto, são obtidos os produtos acetilados 8 e 9, em que 9 é sempre superior. Para X=O, 9 é praticamente 100% e para X=NH, 9 é praticamente 80%. A estrutura 1 é facilmente convertida à estrutura 2, através de calcinação, regenerando os centros activos saturados com reagentes ou produtos por desadsorver da reacção anterior, transformando também os centros ácidos de Brönsted em Lewis e preparando o zeólito para nova utilização. [6, 56, 58].

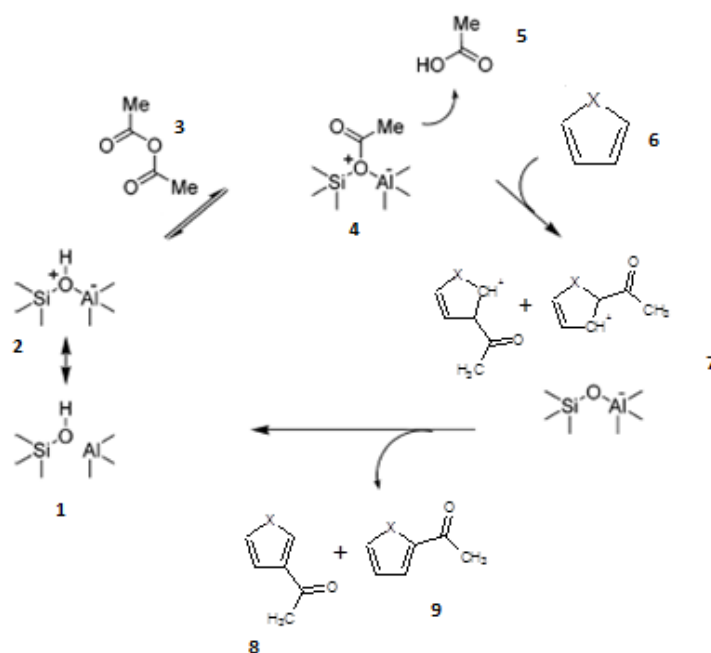


Figura 30 - Mecanismo reaccional das interações entre zeólito e reagente até obtenção do produto da acilação de Friedel-Crafts [58]

## I. Estudo Bibliográfico

Através do envenenamento dos centros ácidos de Brønsted com 2,4 - dimetilquinolina, H. Wei *et al* [59] concluíram acerca do papel fundamental dos ácidos de Brønsted na acilação do anisol com anidrido acético, mostrando o aumento da conversão de anisol com o aumento da concentração de centros ácidos de Brønsted.

Serrano *et al* [60], utilizaram, como solvente para a reacção do anisol com anidrido acético, o nitrobenzeno. Comprovaram através de análise termogravimétrica que a interacção e a adsorção do composto orgânico pelos zeólitos é muito fraca e baixa, facto que é muito importante para a reacção, pois evita-se a formação de produtos secundários. No entanto, a questão do solvente divide um pouco a bibliografia feita sobre o tema.

Por exemplo, Rohan *et al* [61], fez também a acilação do anisol, usando-o cinco vezes em excesso molar quando comparado com a quantidade de anidrido acético usado, funcionando o anisol como solvente. Chegaram à conclusão que num reactor contínuo e à temperatura de 90°C, a desactivação do catalisador é muito mais lenta particularmente quando se usa uma mistura rica em anisol. O produto *p*-metoxiacetofenona (*p*-MAP) é, devido à sua alta polaridade, fortemente retido nos largos mesoporos do zeólito BEA. O uso de excesso de anisol aumenta a concorrência dos poros e dos centros activos do catalisador com o produto acetilado, limitando não só a retenção do *p*-MAP como a formação de anisóis poliacetilados, devido ao défice de anidrido acético e de iões acílios disponíveis.

No entanto, Richard *et al* [56] que estudaram a acilação do benzofurano com anidrido acético, verificaram não só que o substrato heteroaromático não reagia com o ácido acético (produto da secundário da reacção), como verificaram que o agente acilante usado, o anidrido acético, tinha um papel fundamental no controlo de formação de coque, contribuindo para evitar a condensação de duas ou mais moléculas de substrato obtido através da reacção de Diels-Alder, pelo que o uso de anidrido acético em excesso, funcionando como solvente, evita a formação de coque.

Derouane *et al* [62] verificaram que a velocidade da produção de *p*-MAP com zeólito Beta constituído por cristais de dimensão nanométrica era inicialmente muito alta e rapidamente baixa após 1h com a conversão do anidrido acético, como reagente limitante, após atingir 50%. Este rendimento em *p*-MAP é explicado pela competição entre os efeitos de adsorção e a constante de equilíbrio de adsorção para o *p*-MAP que é mais alta que o do anisol e do anidrido acético ( $K_{AA}=1$ ,  $K_{Anisol}=1,7$ ,  $K_{p-MAP}=11,8$ ), resultando na inibição pelo produto, ou seja, a retenção do componente mais fortemente adsorvido no volume intracristalino do zeólito. A razão Si/Al afecta a polaridade do zeólito e assim as constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes e produtos, assim como a força dos centros ácidos. No entanto, o efeito torna-se menor e até negligenciável a baixos teores de alumínio. Os valores de TOF iniciais (*turnover frequency* – número de ciclos catalíticos), aumentam com a diminuição de teor de Al e permanecem constantes a partir de Si/Al=66.

Chen *et al* [63] propuseram a estrutura de um reactor contínuo para testar o uso de diferentes solventes na reacção e verificar a sua influência na actividade catalítica e envenenamento do

catalisador, representado pela figura 31, concluindo que o nitrobenzeno face às vantagens que apresenta é um óptimo solvente para a reacção, embora prejudicial ao meio ambiente.

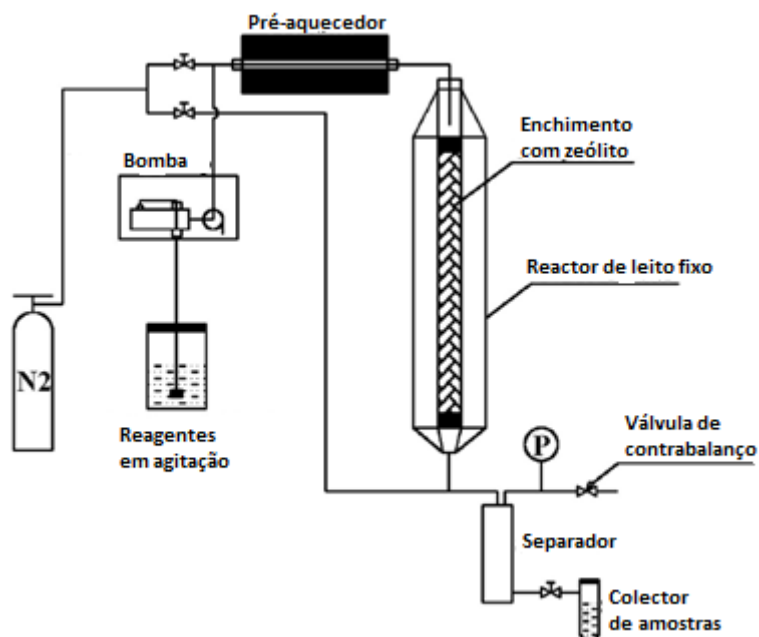


Figura 31 - Reactor contínuo para a acilação de Friedel-Crafts do anisol, usando um enchimento de zeólito [63]

Como já referido anteriormente, os zeólitos comerciais apresentam microporosidade que acarreta grandes dificuldades a nível difusional para as moléculas de reagentes, não só para percorrermos e terem acesso aos centros activos das partículas de catalisador, como também no momento da desadsorção do produto da reacção. Freese *et al* [5] referiram que o intermediário de Wheland da acilação do anisol tinha uma dimensão de 290 Å<sup>3</sup>, ou o equivalente a um cubo de lado 6,62 Å ou a uma esfera de raio 4,11 Å.

Com os zeólitos testados, verifica-se que alguns têm canais com aberturas de apenas 4 ou 5 Å, como o MCM-22 ou o ZSM-5, onde dificilmente cabe um intermediário da acilação do anisol. Este fenómeno causa uma grande limitação ao nível difusional, contribuindo para velocidades de reacção mais lentas, rendimentos reaccionais menores, velocidade e capacidade de desadsorção do produto final também menores devido à dificuldade de atravessar de novo o sistema microporoso, desta vez tendo a molécula uma maior dimensão. Desta forma, tentou-se conjugar a reacção de Friedel-Crafts com uma maior porosidade. Juntou-se então os zeólitos hierárquicos com mesoporos à acilação de Friedel-Crafts.

Freese *et al* [5] testaram, como método de obtenção de mesoporosidade em zeólitos, a desaluminação do BEA que era acompanhada dum aumento na força ácida, verificando que não era favorecido um grande aumento na actividade catalítica.

Gaare e Akporiaye [57] fizeram a analogia da acilação do benzofurano com anidrido acético desenvolvida em [61] catalisado pelo zeólito Y desaluminado, em que a conversão de benzofurano

aumentou com o aumento da razão Si/Al, devido à maior força ácida dos centros ácidos, devido à desaluminação ou a uma menor desactivação pelo coque, devido à menor densidade de centros ácidos, com a acilação do anisol usando zeólito Y comercial, comercial desaluminado e comercial com terras raras. Verificaram o aumento da actividade dos zeólitos desaluminados, explicando-os como consequência da variação da acidez do zeólito, a presença de átomos de alumínio extra-rede e de maior hidrofobicidade. No entanto, a desaluminação apresenta algumas limitações, como a alteração das propriedades ácidas, a aplicabilidade apenas a zeólitos estáveis em contacto com meio ácido e com baixa razão Si/Al (elevado teor em alumínio) e conduz à perda de átomos de alumínio que são essenciais para a acidez.

Guidotti *et al*<sup>[55]</sup> verificou que os aromáticos bicíclicos reagem menos facilmente com o BEA e a formação de menos isómeros volumosos acetilados era favorecida por causa da estrutura dos microporos estreitos. Sobre o MCM-22, concluiu que os centros activos eficazes para a reacção de acetilação estavam principalmente localizados na superfície externa do sólido e os efeitos mínimos devidos a estrangimentos estereoquímicos eram evidenciados, sugerindo que os desafios passavam por zeólitos deste tipo de estrutura com maiores áreas superficiais e com mesoporosidade.

Na tabela 5, encontram-se os estudos mais recentes da aplicação de zeólitos hierárquicos às reacções de Friedel-Crafts.

A compilação de artigos e trabalhos anteriormente realizados justifica a relevância deste trabalho:

- a maior parte dos trabalhos na área são sobre ZSM-5 e BEA hierárquicos preparados por tratamentos durante a síntese e aplicados a aromáticos<sup>[8,14]</sup>;
- apenas um trabalho envolve o zeólito BEA hierárquico obtido por tratamentos durante a síntese e sendo usado na acilação de heteroaromáticos<sup>[6]</sup>;
- poucos trabalhos<sup>[42, 68]</sup> envolvem zeólitos dessilicados, mas os que usam fazem reacções de alquilação de Friedel-Crafts, concluindo sobre a vantagem dos mesoporos e sem terem a necessidade de preparação do zeólito desde o início, podendo partir de um comercial, o que facilita em muito a aplicação industrial, sendo que um deles apresenta já a utilização de catalisadores com tratamento ácido após dessilicação, contudo aplicado a substratos aromáticos como o benzeno, álcool benzílico e 1,3,5-trimetilbenzeno<sup>[42]</sup>.

Surge por isso um vazio científico que englobe o uso dos zeólitos hierárquicos com tratamentos pós-síntese, nomeadamente dessilicação e eventual posterior tratamento ácido, aplicado à acilação de Friedel-Crafts de heteroaromáticos, que possuem um valor económico e um interesse acrescido face aos aromáticos comuns, recorrendo para isso a condições experimentais o menos agressivas possível ao meio ambiente, utilizando como substratos, o pirrole, o furano e o anisol, este último como molécula-padrão, e anidrido acético como solvente e agente acilante.

i. Estudo Bibliográfico

Tabela 5 - Trabalhos realizados e publicados nos últimos anos sobre a vertente dos zeólitos hierárquicos

	Catalisador(es)	Reacção	Observações relevantes	Ref
Tratamentos durante a síntese	ZSM-5 hierárquico (Si/Al=33) sintetizado a partir de <i>templates</i> de TPAOH	acilação de Friedel-Crafts do anisol (razão molar 1:1 e T=120°C) e do 2-metoxinaftaleno com cloreto de acilo	Aumento de rendimento de 8 para 20% para o anisol e de 9 para 14% no 2-metoxinaftaleno, apesar dos seus produtos secundários principais terem subido de 9 para 15% na 2ª reacção.	[64]
	ZSM-5 hierárquico (Si/Al=29) sintetizado a partir de <i>templates</i> de micelas de surfactantes de CTAB	acilação de Friedel-Crafts do anisol com cloreto de acilo (razão molar 1:1)	Obteve-se selectividades de <i>p</i> -metoxiacetofenona superiores a 98%, atingindo rendimentos de 15% a 90°C após 5 h e próximos de 30% a 160°C, concluindo também sobre o papel desactivador do produto.	[60]
	ZSM-5 hierárquico (Si/Al=100) sintetizado com TPAOH como agente direccionante e borracha de estireno-butadieno como <i>template</i>	acilação do anisol com anidrido acético (razão 5AN:1AA, T=70°C)	selectividade de 99,5% e um rendimento de 81,7% nas condições óptimas.	[8]
	zeólito BEA com partículas manométricas e BEA hierárquico, preparado usando TEAOH como agente direccionante de estrutura e borracha de estireno-butadieno como <i>template</i>	acilação de Friedel-Crafts do tolueno (razão molar 20 T:1 AA, T=120°C)	excesso de tolueno facilita a desadsorção do produto acilado e que o zeólito hierárquico apresentou uma melhoria no rendimento de 54,8% para 76,8%, muito devido à porosidade hierárquica e dos nanocristais que permitem difusões mais rápidas dos produtos para fora do catalisador pela existência de maiores poros e caminhos mais curtos a percorrer até aos centros ácidos, respectivamente.	[14]
	Uso de 3 zeólitos hierárquicos ZSM-5 (Si/Al=50) sintetizados com agentes direccionantes de estrutura, TEDA, TPAOH e TPABr, e um BEA hierárquico (Si/Al=20) sintetizado com um agente direccionante de estrutura baseado em piperidina [66]	acilação de Friedel-Crafts do anisol, furano, tiofeno, pirrole e índole com anidrido acético, a diferentes condições.	importância das altas temperaturas na desadsorção, como a calcinação como método de regeneração por excelência quando comparado com a utilização de solventes clorados como o diclorometano, a não participação do ácido acético como desactivador do zeólito, mas a acção desactivadora da <i>p</i> -metoxiacetofenona do zeólito, causando impedimento no acesso aos centros ácidos devido à sua elevada adsorção quando em comparação com a dos reagentes. Maior reactividade experimental do furano quando comparado com a do pirrole, apesar do pirrole ser mais polar que o furano [66, 67]	[6]
Tratamentos pós síntese	ZSM-5 hierárquico (Si/Al=13) obtido por dessilicação com NaOH	alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com 1-dodeceno	o zeólito de partida originava 5% do benzeno monoalquilado e 93% de produtos de cracking, enquanto o zeólito dessilicado originava 91% do benzeno monoalquilado e 4% de isómeros e ausência de produtos de cracking,	[68]
	BEA hierárquico (Si/Al=10) obtido por dessilicação com 0.2 M NaOH	alquilação de Friedel-Crafts do benzeno/mesitileno com álcool benzílico	Não favorece a alquilação do benzeno. Aumenta a transformação do álcool de 45 para 77, aumentando o rendimento da alquilação do mesitileno de 30 para 50%, ou seja, ligeiro decréscimo de selectividade. Lavagem ácida como desbloqueador de poros e centros activos, contribuindo principalmente para reacções que envolvem moléculas ou grupos de maiores dimensões.	[42]
	BEA hierárquico (Si/Al=17.8) obtido por dessilicação com 0.2 M NaOH, seguido de tratamento com 0.1 HNO <sub>3</sub>	alquilação de Friedel-Crafts do benzeno/mesitileno com álcool benzílico	Não favorece a alquilação do benzeno, embora melhore resultados face ao dessilicado. Aumenta a transformação do álcool de 45 para 92, aumentando o rendimento da alquilação do mesitileno de 30 para 73%, ou seja, aumentando também a selectividade. Lavagem ácida como desbloqueador de poros e centros activos, contribuindo principalmente para reacções que envolvem moléculas ou grupos de maiores dimensões.	[42]

## 6. Cinética aplicada à catálise heterogénea

O tratamento quantitativo do equilíbrio adsorção/desadsorção foi feito pela primeira vez por Langmuir, tendo obtido resultados que permitem concluir acerca do tipo de material que estamos a trabalhar, bastando para tal olhar quase exclusivamente para as suas isotérmicas.<sup>[48]</sup>

No entanto, o raciocínio que levou a estes resultados obtidos por Irving Langmuir era bastante simples e como tal, estava sujeito a muitas limitações. Como tal, o seu uso mais extensivo só podia ser considerado se:

- As entidades adsorvidas não tiverem mobilidade, ficando retidas em locais fixos;
- Cada centro activo da partícula de adsorvente só pode adsorver uma molécula de adsorvato;
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou não de espécies adsorvidas na vizinhança, o que equivale a considerar que o calor de adsorção é independente da quantidade adsorvida.

Aproveitando o trabalho desenvolvido por Langmuir, surge a sua aplicação na formulação de leis de velocidades de reacções químicas baseadas no seu modelo. Caso a reacção à superfície seja a etapa controladora do mecanismo da reacção catalítica e se os restantes passos elementares correspondem a etapas de adsorção de reagentes e desadsorção de produtos, a lei de velocidade pode ser facilmente deduzida conhecendo as expressões apropriadas do modelo de Langmuir, uma vez que as etapas de adsorção/desadsorção estão próximas do equilíbrio. No entanto para a reacção ser o passo limitante, teria que existir à superfície do catalisador, acumulação do reagente adsorvido e a desadsorção do produto teria de ocorrer mais rapidamente que a sua formação, o que é impossível. A reacção acaba assim por ser o passo limitante da reacção porque as suas velocidades no sentido directo e inverso são muito menores que as velocidades de adsorção e desadsorção de reagentes e produtos, respectivamente. <sup>[48]</sup>

Por isso, podem ser estudadas reacções que se identifiquem com um dos seguintes casos: <sup>[48]</sup>

1. Reacção irreversível  $A \rightarrow P$ , sendo que P não se adsorve no catalisador, sendo a reacção irreversível o passo controlador da velocidade da reacção;
2. Reacção irreversível  $A \rightarrow P$ , sendo que A e P se adsorvem no catalisador no mesmo tipo de centros activos, considerando as moléculas A e P como competidores pelos centros activos do catalisador.
3. Reacção irreversível de  $A+B \rightarrow P$ , sendo que A e B se adsorvem no mesmo tipo de centros activos e P não se adsorve, tendo este mecanismo o nome particular de Langmuir-Hinshelwood, pelo desenvolvimento mais tarde por parte de Cyril Hinshelwood, em 1926.
4. Reacção irreversível de  $A+B \rightarrow P$ , sendo que A e B se adsorvem no catalisador de centros activos de diferente natureza química e P não se adsorve.

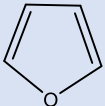
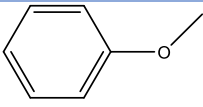
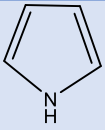
## I. Estudo Bibliográfico

5. Reacção irreversível de  $A+B \rightarrow P$ , sendo que A se adsorve no catalisador e B e P não se adsorvem, tendo este mecanismo o nome de Rideal-Eley, por ter sido proposto em 1938, pelo professor Daniel Eley e pelo físico e químico Eric Rideal. Este mecanismo considera que A é adsorvido e B está no estado gasoso pelo que não ocorre a sua adsorção, mas sim a reacção assim que uma molécula de B gasosa encontra uma molécula de A adsorvida num centro activo.
6. Reacção irreversível de  $2 A+B \rightarrow P$ , sendo que A e B se adsorvem no mesmo tipo de centros activos e P não se adsorve. Esta descrição é igual à definida pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, no entanto, a questão da proporção estequiométrica de 2 moles de A para 1 de B, impede a aplicação da hipótese avançada por Hinshelwood.
7. Reacção irreversível de  $\frac{1}{2}A_2+B \rightarrow P$ , em que  $A_2$  se adsorve dissociativamente no catalisador, isto é, um átomo da molécula em cada centro activo, ao passo que B e P não se adsorvem.
8. Reacção reversível de  $A \rightleftharpoons P$ , em que ambos os compostos adsorvem no catalisador.

Considerando todas estas aproximações à previsão da cinética reaccional, considerar-se-á os seguintes aspectos na escolha do método a seguir: <sup>[48]</sup>

- Existem várias moléculas A, nomeadamente, furano, anisol e pirrole, usadas apenas e só uma em cada reacção, que possuem as seguintes propriedades:

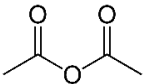
Tabela 6 - Propriedades das moléculas A a utilizar <sup>[67]</sup>

Molécula A	Estrutura molecular	Diâmetro da molécula (Å)	Volume de van der Waals (cm <sup>3</sup> /mol)	Escala de polaridade de Dimroth e Reichardt (E <sub>r</sub> <sup>N</sup> )
Furano		5.02	36.4	0.164
Anisol		5.84	62.4	0.198
Pirrole		5.01	42	0.627

- B é o agente acilante, que neste caso é o anidrido acético, que possui as seguintes propriedades:


## I. Estudo Bibliográfico

Tabela 7 - Propriedades da molécula B, agente acilante, utilizada <sup>[67]</sup>

Molécula B	Estrutura molecular	Diâmetro da molécula (Å)	Volume de van der Waals (cm <sup>3</sup> /mol)	Escala de polaridade de Dimroth e Reichardt (E <sub>T</sub> <sup>N</sup> )
Anidrido Acético		5.54	54.4	0.407

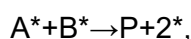
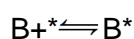
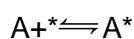
- P<sub>1</sub> é o principal produto da reacção de acilação do (hetero)aromático. O ácido acético apesar de ser também um produto (P<sub>2</sub>), é secundário. Apresenta-se em seguida a tabela com as propriedades do mesmo:

Tabela 8 - Propriedades da molécula de ácido acético <sup>[67]</sup>

Molécula P <sub>2</sub>	Estrutura molecular	Diâmetro da molécula (Å)	Volume de van der Waals (cm <sup>3</sup> /mol)	Escala de polaridade de Dimroth e Reichardt (E <sub>T</sub> <sup>N</sup> )
Ácido Acético		4.42	33.3	0.756

- Dada a natureza e semelhança que as moléculas A e correspondente P têm, é normal que ambas as estruturas sejam adsorvidas. Também é altamente provável que B, à semelhança de A, seja adsorvido nos mesmos centros activos, mesmo que em proporções diferentes de A, mas não menosprezando a adsorção competitiva dos dois reagentes. No entanto, a existência de P nos centros activos deve-se maioritariamente à sua dificuldade e incapacidade de desadsorção devido ao maior volume e diâmetro das moléculas, do que à sua adsorção propriamente dita;
- Sem resultados que provem o contrário, assume-se também que as reacções consideradas são irreversíveis.

Por estas razões, considerou-se que destes modelos o que mais se aproxima do caso tratado será o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Sendo “\*” o centro activo, define-se este mecanismo da seguinte forma:



sendo este último passo o que determina a constante de velocidade k.

A velocidade de reacção é directamente proporcional às concentrações de centros activos ocupados pelas moléculas de A e de B, então a velocidade da reacção, r, será dada por:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (7)$$

## I. Estudo Bibliográfico

Como os dois reagentes competem pelo mesmo tipo de centros activos:

$$\Theta_A = \frac{K_A \cdot [A]}{1 + K_A \cdot [A] + K_B \cdot [B]} \text{ e } \Theta_B = \frac{K_B \cdot [B]}{1 + K_A \cdot [A] + K_B \cdot [B]}$$

Em que: k é a constante de velocidade da reacção;

- $\Theta_A$  e  $\Theta_B$  são as taxas de cobertura da superfície considerada como medida da concentração das espécies adsorvidas, por A e B, respectivamente.  $\Theta_A = n^a/n^a_m$ , sendo  $n^a$  a quantidade adsorvida de A e  $n^a_m$  a quantidade máxima adsorvida, e o mesmo para  $\Theta_B$ ;
- [A] e [B] são as respectivas concentrações de A e B, devido a estar-se a trabalhar no estado líquido.  $P_A$  e  $P_B$  seriam usadas, caso se estivesse a lidar com materiais no estado gasoso;
- $K_A$  e  $K_B$  são as constantes de adsorção de A e B pela partícula de catalisador nos centros activos.

Então substituindo na definição da velocidade da reacção, verifica-se que:

$$r = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot [A] \cdot [B]}{(1 + K_A \cdot [A] + K_B \cdot [B])^2} \quad (8)$$

## ***II. Procedimentos*** ***Experimentais***



## 2.1. Preparação das amostras

Como forma de simplificação, o nome dos catalisadores será representado por:

*(nome zeólito\*) /concentração NaOH usada\*\*/TA\*\*\**

\*O nome do zeólito poderá incluir a razão Si/Al caso seja usada mais de uma razão diferente (apenas para o caso da estrutura BEA).

\*\*A concentração de NaOH, expressa em molaridade, depende da estrutura do zeólito e será maior, quanto mais estável for a estrutura. Os valores usados já tinham sido otimizados. <sup>[33]</sup>

\*\*\*A designação TA será usada apenas em casos de existência de tratamento ácido. A concentração usada é sempre a mesma e o procedimento estará descrito neste capítulo, mais adiante.

Os materiais preparados e utilizados durante este trabalho, encontram-se na tabela 9.

*Tabela 9 - Materiais utilizados durante o trabalho realizado*

<b>Materiais de partida:</b>	BEA (Si/Al=12.5 e 32)
<b>Materiais preparados:</b>	BEA 12.5/0.1 BEA 12.5/0.1/TA BEA 32/0.1 BEA 32/0.1/TA
<b>Materiais utilizados, preparados em trabalhos anteriores</b>	MCM-22 (Si/Al=13.8) MFI (Si/Al=15) MOR (Si/Al=10) MCM-22/0.1 MCM-22/0.1/TA MCM-22/0.05 MCM-22/0.05/TA MOR/0.5 MFI/0.2

No entanto, para se obter estes materiais, tiveram de se recorrer a procedimentos e tratamentos químicos como a dessilicação e o tratamento ácido.

### 2.1.1. Dessilicação

Os tratamentos de dessilicação tiveram por objectivo, o aumento da área externa das partículas de catalisador e criação de mesoporosidade, gerando assim estruturas com porosidade hierárquica (micro + mesoporos) através da remoção de átomos de Si por tratamento alcalino. <sup>[31, 43]</sup>

### Preparação das amostras de zeólito BEA por tratamento alcalino

Mediu-se rigorosamente para um balão volumétrico de 100 mL, 10 mL de solução de NaOH com concentração de 1 M. Perfez-se com água desionizada, para obter uma solução de NaOH de concentração 0,1 M. De seguida, pesou-se num balão de fundo redondo, a massa do zeólito de estrutura BEA (*Zeolyst*) que se pretendia dessilicar. Colocou-se o sólido em contacto com o volume da solução de hidróxido de sódio 0,1 M, de forma a atingir a razão  $V (\text{mL}_{\text{solução NaOH}})/m (\text{g}_{\text{zeólito}})=30$ . Para tal, utilizou-se uma placa de aquecimento com controlo de temperatura e agitação magnética, da marca IKA C-MAG HS7, um íman e um condensador, para se proceder à reacção de dessilicação, na *hotte*, com a duração de 30 minutos a 60°C. De seguida, centrifugou-se, numa centrífuga da marca HERMLE, a 4500 rpm durante 3 minutos e lavou-se o zeólito entre cada uma das três centrifugações com água desionizada. Levou-se à estufa a 100°C para evaporar alguma da água retida na estrutura. Finalmente, pesou-se e calculou-se a perda de massa proveniente da dessilicação.

Para passar o zeólito à forma ácida, recorreu-se a uma permuta iónica. Para tal, pesou-se o zeólito para um balão de fundo redondo. Mediu-se para dentro do balão de fundo redondo, tendo em conta a razão de 25 mL/g<sub>cat</sub>, o volume necessário de solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> com concentração de 2 M. Com recurso à mesma placa de aquecimento com agitação magnética e um condensador, realizou-se a permuta iónica durante 6 horas a 80°C. De seguida, levou-se a centrifugar a 4500 rpm durante 3 minutos e lavou-se o zeólito entre cada uma das três centrifugações com água desionizada. Levou-se a amostra à estufa, durante a noite a 90/100°C e pesou-se no dia seguinte. Finalmente, calcinou-se a massa de zeólito obtida, de acordo com o perfil térmico que se encontra no Anexo I.

#### 2.1.2. Tratamento ácido

Os tratamentos ácidos tiveram por objectivo, remover as espécies extra-rede que se depositaram na boca dos poros após a dessilicação, desbloqueando assim alguns poros. [27]

#### Aplicação do tratamento ácido às amostras de zeólito BEA dessilicadas previamente

Pesou-se num balão de fundo redondo, a massa de zeólito dessilicado que se pretende tratar. Colocou-se sob o volume da solução de ácido clorídrico 0,1 M, de forma a atingir a razão  $V (\text{mL}_{\text{solução HCl}})/m (\text{g}_{\text{zeólito}})=30$ . Utilizou-se depois uma placa de aquecimento com controlo de temperatura e com agitação magnética, um íman e um condensador, e preparou-se assim a montagem do tratamento ácido aplicado ao zeólito, na *hotte*, com a duração de 3 horas a 70°C. De seguida, centrifugou-se a 4500 rpm durante 3 minutos e lavou-se o zeólito entre cada centrifugação com água desionizada. Levou-se à estufa a 100°C.

Na tabela 10, apresentam-se os catalisadores estudados neste trabalho bem como as condições experimentais usadas na sua preparação. Estão indicadas as amostras que foram preparadas no âmbito deste trabalho e outras provenientes de estudos anteriores.

Tabela 10 - Nomenclatura das amostras e condições de preparação

Amostra	[NaOH]	T (°C)	T (min)	Tratamento ácido	Referência
MOR	-	-	-	-	-
MOR/0.5	0.5			-	[32]
MFI	-	-	-	-	-
MFI/0.2	0.2			-	[69]
MCM-22	-	-	-	-	-
MCM-22/0.05	0.05	50	45	-	[43]
MCM-22/0.05/TA	0.05	50	45	X	[43]
MCM-22/0.1	0.1	50	45	-	[43]
MCM-22/0.1/TA	0.1	50	45	X	[43]
BEA 12.5	-	-	-	-	-
BEA 12.5/0.1	0.1	60	30	-	Preparado
BEA 12.5/0.1/TA	0.1	60	30	X	Preparado
BEA 32	-	-	-	-	-
BEA 32/0.1	0.1	60	30	-	Preparado
BEA 32/0.1/TA	0.1	60	30	X	Preparado
BEA 75	-	-	-	-	-

## 2.2. Caracterização das amostras

Os protocolos usados para a caracterização das amostras bem como a descrição do modo de funcionamento dos equipamentos/instalações encontram-se no Anexo II.

## 2.3. Testes catalíticos

### 2.3.1. Substrato Anisol: Síntese da *p*-metoxiacetofenona<sup>[54]</sup>

Preparou-se o balão de fundo redondo de 2 tubuladuras, o íman, 2 rolhas de borracha e um suporte de borracha para o balão. Tapou-se com uma rolha a entrada do topo, tendo o íman no interior e o suporte, tarando de seguida o conjunto. Pesou-se a massa do zeólito, recorrendo a uma balança analítica da marca KERN ABJ, seguido da massa de anidrido acético (*Sigma-Aldrich*, >99%) e do anisol (*Sigma-Aldrich*, >99%), respectivamente:

Tabela 11 - Massas dos reagentes para obter *p*-metoxiacetofenona

Composto	n (mmol)	m alvo (g)
<b>Zeólito</b>	-	0,1500
<b>Anidrido Acético</b>	52,5	5,4000
<b>Anisol</b>	10,5	1,1355

Rapidamente, colocou-se a 2ª rolha no balão, levou-se o mesmo para a hotte, juntando-o ao condensador, tirando antes a 1ª rolha. Finalmente, mergulhou-se o balão no banho de óleo, a 60°C, com a agitação ligada na posição 3 e cronometrando a reacção. Retirou-se as amostras nos tempos estipulados, preferencialmente aos tempos de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 e 45 minutos, tendo-se começado a retirar também amostras às 3 e 4 horas de reacção (180 e 240 minutos, respectivamente), tendo-se filtrado posteriormente com recurso a um filtro de membrana. Posteriormente, procedeu-se à injeção com microseringa da mistura reaccional no GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS, para posteriormente determinar a % de conversão do anisol em *p*-metoxiacetofenona.

### 2.3.2. Substrato Furano: Síntese do 2-acetilfurano<sup>[54]</sup>

O procedimento usado para a reacção do furano é análogo ao do anisol, diferindo nas massas de reagente utilizado e no facto de se ter guardado as amostras recolhidas em gelo, para evitar evaporações, tendo estas sido retiradas, preferencialmente nos tempos 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 e 45 minutos.

*Tabela 12 - Massas utilizadas para obter o 2-acetilfurano*

Composto	n (mmol)	Massa alvo (g)
<b>Zeólito</b>	-	0,1500
<b>Anidrido Acético</b>	52,5	5,4000
<b>Furano</b>	10,5	0,7147

#### 2.3.2.1. Determinação dos factores de resposta

Para se determinar os factores de resposta do GC, recorreu-se a uma molécula estável e estudada (dodecano), para avaliar a resposta do furano e produto acetilado face a esta, com o intuito de validar o método analítico usado (cromatografia gasosa).

#### Procedimento para obtenção dos factores de resposta

Juntou-se num recipiente pela seguinte ordem, aproximadamente 0.71 g de 2-acetilfurano, 0.85 g de dodecano, 5.4 g de anidrido acético e 0.71 g de furano. Injectou-se a mistura no GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS e obteve-se a resposta F/AF no GC (furano/2-acetilfurano) que se comparou com a razão F/AF real.

Juntou-se num recipiente pela seguinte ordem, aproximadamente 0.5 g de 2-acetilfurano, 0.4 g de dodecano, 6 g de anidrido acético e 0.5 g de furano e 6 g de acetona para facilitar a miscibilidade entre espécies. Levou-se ao GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS e obteve-se a resposta D/AF no GC (dodecano/2-acetilfurano) que se comparou com a razão D/AF real. A partir destes dados, calculou-se as razões D/F teóricas e reais.

## ii. Procedimentos Experimentais

Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 13 - Factor de resposta do furano e 2-acetilfurano em comparação com o dodecano

	F/AF	D/AF	D/F
<b>Razões molares reais</b>	1,607	0,259	0,161
<b>Resposta na análise com GC</b>	1,353	0,789	0,583

Apesar de não ser habitual, os métodos e resultados de validação da técnica experimental serão aqui colocados para que possam validar todo o trabalho desenvolvido a partir deste ponto. O quociente das respostas reais do F/AF e da resposta com recurso ao GC deu próximo de 1 (cerca de 1,18), ou seja, com base neste estudo, as conversões de furano em 2-acetilfurano são ligeiramente menores das que as que irão ser apresentadas daqui em diante, no entanto não foram corrigidas. Não foi realizado o mesmo estudo para o anisol nem para a pirrole, tendo-se sempre considerado os factores de resposta como 1.

### 2.3.3. Substrato Pirrole: Síntese da 2-acetilpirrole (como produto maioritário)

O procedimento usado para a reacção do pirrole é análogo ao do anisol, diferindo nas massas de reagente utilizado.

Tabela 14 - Massas dos reagentes para obter 2-acetilpirrole

Composto	n (mmol)	m alvo (g)
<b>Zeólito</b>	-	0,1500
<b>Anidrido Acético</b>	52,5	5,4000
<b>Pirrole</b>	10,5	0,7045

### 2.3.4. Reacção de Friedel-Crafts usando carbazole (sob investigação)

O procedimento usado para a reacção de acilação do carbazole é análogo à do anisol, diferindo nas massas de reagente utilizado, tendo-se utilizado também dimetilsulfóxido, DMSO, como solvente.

Tabela 15 - Massas dos reagentes para proceder à acilação de Friedel-Crafts do carbazole

Composto	n (mmol)	m alvo (g)
<b>Zeólito</b>	-	0,1500
<b>Anidrido Acético</b>	52,5	5,4000
<b>Carbazole</b>	10,5	1,7557
<b>DMSO</b>	126,5	9,4484

ii. Procedimentos Experimentais

### ***III. Caracterização dos materiais***



### 3.1. Caracterização estrutural

Neste capítulo, apresentam-se os resultados da caracterização físico-química dos materiais. As amostras do zeólito BEA apresentam uma caracterização mais detalhada uma vez que foram preparadas e caracterizadas no âmbito deste estudo. Quanto às amostras das estruturas MOR, MFI e MCM-22, nestes casos apresenta-se uma caracterização mais resumida uma vez que estas amostras foram preparadas e caracterizadas em trabalhos anteriores (ver tabela 10 do capítulo do Procedimento Experimental).

#### 3.1.1. Difracção de raios-X

Com o objectivo de se concluir acerca da influência dos tratamentos na cristalinidade dos materiais, recorreu-se à difracção de raios-X pelo método dos pós.

Uma das principais informações a retirar dos difractogramas consiste na observação da manutenção da posição dos picos mais intensos, o que demonstra a não alteração da estrutura. A outra informação não menos importante a retirar é a intensidade dos picos, correspondente à diminuição ou manutenção da cristalinidade da estrutura face ao material de partida.

Em seguida, nas figuras 32, 33 e 34 estão apresentados os difractogramas das amostras MOR, MFI e MCM-22, respectivamente e seus materiais tratados. São ainda calculadas as % de cristalinidade dos materiais modificados relativamente aos materiais de partida, bem como a análise dos resultados e sua discussão.

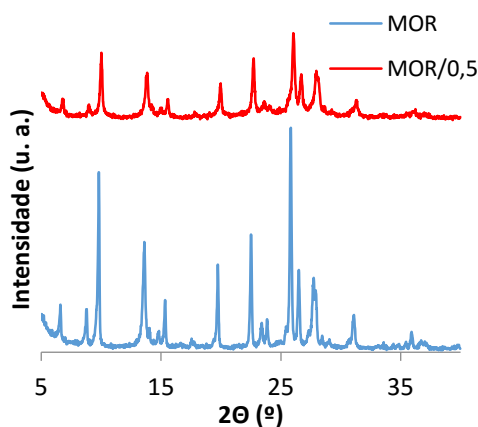


Figura 32 - Difractograma da MOR e do seu dessilicado, preparado em [32]

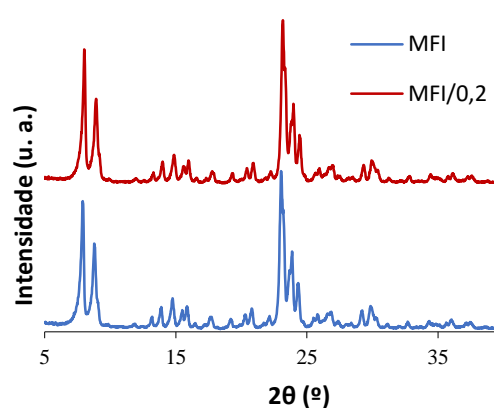


Figura 33 - Difractograma do MFI e do seu dessilicado, preparado em [69]

iii. Caracterização dos materiais

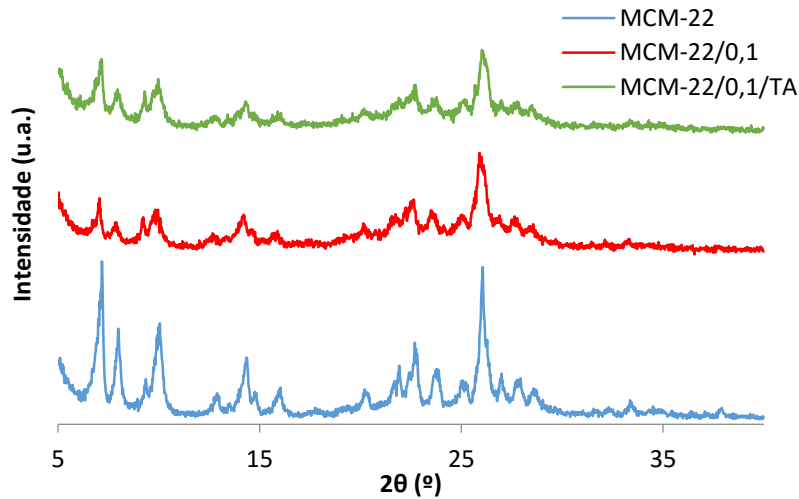


Figura 34 - Difractograma do MCM-22 e do seu dessilicado (com condições mais agressivas) e com tratamento ácido, preparados em [43]

Desde logo, verifica-se que os padrões de difracção apresentados nas figuras 32, 33 e 34, quer para as amostras de partida, quer para a amostras modificadas correspondem às estruturas pretendidas.(ver difractogramas padrão no Anexo IV). Na tabela 16, apresenta-se o cálculo da cristalinidade relativa das amostras modificadas.

A cristalinidade foi calculada pelas áreas, através da seguinte equação:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\sum A_{amostra}}{\sum A_{amostra \text{ de partida}}} \times 100\% \quad (9)$$

Para se obter os valores das áreas, recorreu-se à integração com a ferramenta *PeakFit*®, considerando os picos de difracção no intervalo entre 10 a 30° 2 $\theta$ .

Foram ainda calculadas as % de perda de massa, como consequência dos tratamentos efectuados, recorrendo-se à seguinte equação:

$$\% \text{ Perda de massa} = \frac{m_{amostra \text{ inicial}} - m_{amostra \text{ final}}}{m_{amostra \text{ inicial}}} \times 100\% \quad (10)$$

iii. Caracterização dos materiais

Tabela 16 - Cristalinidade da amostra MOR/0.5, MFI/0.2 e das amostras obtidas a partir do zeólito MCM-22 e respectivas perdas de massa

Amostra	Cristalinidade (%)	Perdas de massa após tratamentos (%) <sup>*</sup>
MOR	100	-
MOR/0,5	79	n. d.*
MFI	100	-
MFI/0,2	99	n. d.*
MCM-22	100	-
MCM-22/0.05	95 <sup>[43]</sup>	11,2 <sup>[43]</sup>
MCM-22/0.05/TA	89 <sup>[43]</sup>	12,2 <sup>[43]</sup>
MCM-22/0.1	89	8,4 <sup>[43]</sup>
MCM-22/0.1/TA	83	21,3 <sup>[43]</sup>

\*n .d. – não determinado

Verifica-se que não houve grandes alterações a nível da cristalinidade, estando portanto as amostras aptas a serem testadas.

Através da figura 32 e da tabela 16, verifica-se que a transformação da MOR em MOR/0.5, conduziu a alguma perda da cristalinidade, verificada na diminuição da intensidade dos picos. No entanto, todos os picos mantiveram as suas posições, não se identificando portanto alterações estruturais. Assim, os padrões de difracção apresentados quer para a amostra de partida quer para a amostra modificada correspondem à estrutura MOR.

Para a comparação de cristalinidades do MFI com a do MFI/0.2, verifica-se através da figura 33, e da tabela 16 que também não houve alteração na cristalinidade, verificada na manutenção da intensidade dos picos, tendo sido mantidas também as suas posições, não se identificando mais uma vez, alterações estruturais. Esta não alteração estrutural e cristalina do zeólito dessilicado, pode-se dever à natureza tridimensional do material ao contrário da MOR que é unidimensional, mas também às condições mais suaves de dessilicacção <sup>[24,25]</sup>. Os padrões de difracção apresentados quer para a amostra de partida quer para a amostra modificada correspondem à estrutura MFI.

Relativamente ao zeólito MCM-22, verifica-se através da figura 34, que também não se observam alterações estruturais significativas. No entanto, verifica-se alguma diminuição da cristalinidade após a dessilicacção, assim como uma perda mássica. Contudo, após o tratamento ácido realizado posteriormente, a perda de massa verifica-se sempre maior, devido à eliminação das espécies extra-rede, que ficaram retidas nos poros do zeólito após a dessilicacção <sup>[41]</sup>. Os difractogramas das estruturas MCM-22/0.05 e da estrutura MCM-22/0.05/TA, não foram feitos no âmbito deste estudo, mas os valores de cristalinidade foram determinados em estudos anteriores<sup>[43]</sup> e apresentam-se na tabela 16. As perdas de massa de MCM-22/0.05 e MCM-22/0.1

foram calculadas em relação a MCM-22, enquanto as perdas de massa de MCM-22/0.05/TA e MCM-22/0.1/TA foram calculadas em relação a MCM-22/0.05 e MCM-22/0.1, respectivamente. A maior perda de massa, verificada após o tratamento ácido, deve-se à elevada sensibilidade da estrutura do zeólito MCM-22 durante o tratamento alcalino, que provoca a hidrólise das ligações silanol e Si-Si. No entanto, a perda de massa em cada fase de tratamento ao material é sempre fruto da agressividade das respectivas condições de dessilicação, sendo maior para 0.1 M de NaOH e menor para 0.05 M de NaOH<sup>[27,30]</sup>.

O zeólito BEA foi sujeito a tratamentos de dessilicação bem como dessilicação + tratamento ácido no âmbito deste estudo. Assim, os resultados da caracterização destas amostras, que se apresentam de seguida, serão analisadas e discutidas com maior detalhe. Com vista a efectuar-se um estudo mais abrangente desta estrutura, usaram-se 3 razões Si/Al diferentes: 12.5, 32 e 75, sendo que o BEA 75 não foi caracterizado por não apresentar um comportamento catalítico promissor (ver resultados capítulo IV).

- **BEA (Si/Al=12.5)**

Com recurso à difracção de raios-X, foi-se verificar a manutenção da estrutura e cristalinidade das amostras provenientes do BEA (Si/Al=12.5), após os tratamentos químicos efectuados, tal como se pode observar na figura 35. De modo análogo ao zeólito MCM-22, as intensidades dos picos diminuíram, ainda que de forma ligeira, após o tratamento ácido.

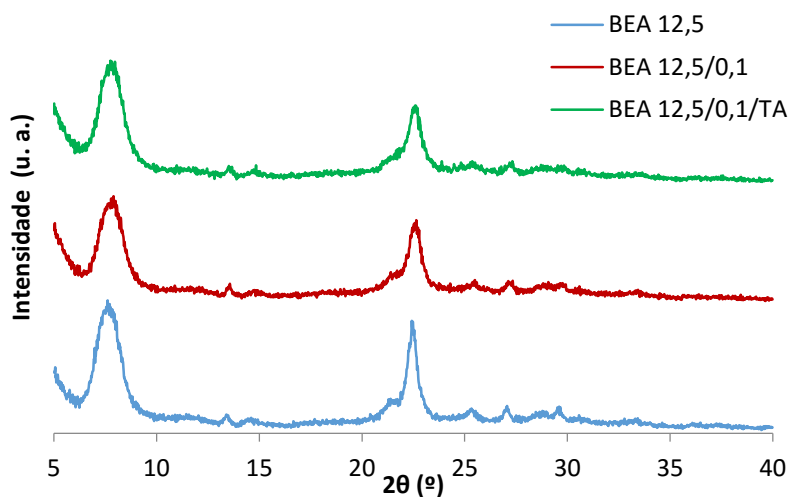


Figura 35 - Diffractograma das amostras do zeólito BEA 12.5

Analogamente ao que se verifica para a estrutura MCM-22, é visível pela tabela 17, um decréscimo de cristalinidade após cada tratamento, assim como perdas de massa muito mais significativas após o tratamento ácido. A maior perda de massa, verificada após o tratamento ácido, deve-se à sensibilidade da estrutura ao tratamento alcalino, que provoca a hidrólise das ligações silanol<sup>[27]</sup>.

iii. Caracterização dos materiais

Tabela 17 - Dados da cristalinidade e perda de massa obtidos para os materiais BEA 12.5 preparados

Material	Cristalinidade (%)	Perdas de massa após tratamentos (%)
BEA 12.5	100	-
BEA 12.5/0.1	91	9,3
BEA 12.5/0.1/TA	86	26,1

• **BEA 32 (Si/Al=32)**

Para garantir a viabilidade da utilização dos materiais BEA 32, BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA como catalisadores a testar, foi-se, à semelhança do que se fez para o BEA 12.5, proceder à difracção de raios-X. Como seria de esperar, verifica-se a semelhança dos difractogramas do BEA 12.5 e do BEA 32 entre si, garantindo-se desta forma que estamos sob a presença da mesma estrutura, ao comparar a figura 36 com a do anexo IV.

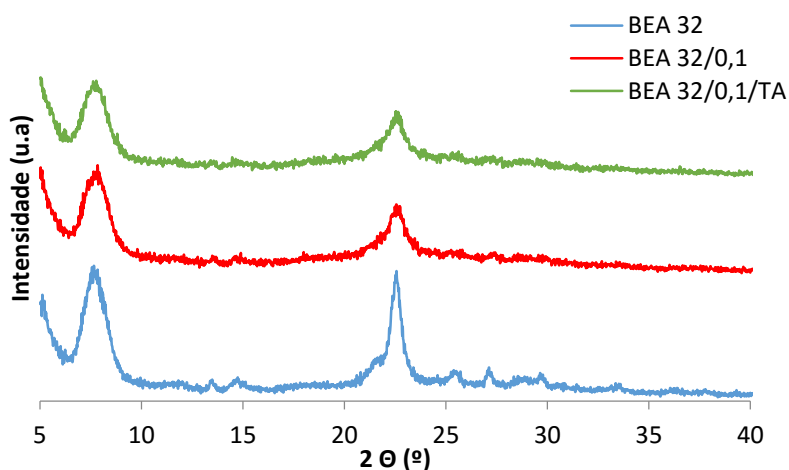


Figura 36 - Difractograma das amostras do zeólito BEA 32

Já em relação aos tratamentos químicos aplicados ao BEA 32, à semelhança do que se verifica para o MCM-22 e para o BEA 12.5, o material com tratamento ácido possui uma menor cristalinidade, quando comparado com o material que apenas sofreu a dessilicção, verificável pela tabela 18.

Tabela 18 - Dados da cristalinidade e perda de massa obtidos para as amostras BEA 32 preparadas

Material	Cristalinidade (%)	Perdas de massa após tratamentos (%)
BEA 32	100	-
BEA 32/0.1	94	28,4
BEA 32/0.1/TA	78	38,1

### iii. Caracterização dos materiais

Verifica-se que as perdas de massa relativas foram muito maiores para o BEA 32, do que para o BEA 12.5. Este facto corrobora o estudo de Groen *et al* [31], que apesar de ter estudado a estrutura MFI, relacionou a importância do maior teor de alumínio na menor sensibilidade a tratamentos alcalinos, como a dessilicação. Esta maior perda de massa, poderá dever-se a uma maior criação de porosidade hierárquica no BEA 32 quando comparado com o BEA 12.5. Este assunto será explorado na discussão dos resultados de adsorção de azoto mais adiante.

#### 3.1.2. Análise Química

A análise elementar, obtida por Absorção Atómica, após dissolução das amostras, permitiu quantificar os teores totais de silício e de alumínio. A razão Si/Al das várias amostras encontra-se na tabela 19.

Neste trabalho, só foram realizadas análises para as amostras do zeólito BEA, sendo que os restantes resultados já eram conhecidos de estudos prévios.

Tabela 19 - Razões Si/Al total dos materiais catalíticos testados

Amostras	Si/Al <sub>total</sub>
MOR [32]	9,5
MOR/0,5	8,6
MFI	n. d.
MFI/0,2	n. d.
MCM-22 [43]	13,8
MCM-22/0,05	12,9
MCM-22/0,05/TA	14,9
MCM-22/0,1	10,7
MCM-22/0,1/TA	13,2
BEA 12.5	20,0
BEA 12.5/0.1	8,3
BEA 12.5/0.1/TA	10,6
BEA 32	32,5
BEA 32/0.1	15,7
BEA 32/0.1/TA	25,7
BEA 75	27,2

Os dados da tabela anterior mostram que os zeólitos de partida com estrutura BEA (BEA 12.5 e BEA 75) apresentam razões Si/Al, determinadas com bases nas análises elementares, díspares relativamente aos valores enviados pelo fornecedor, o que indicia a elevada

sensibilidade desta estrutura. No entanto, optou-se por manter a nomenclatura das amostras de acordo com a razão Si/Al dada pelo fabricante.

A partir da tabela 19, verifica-se que em todas as estruturas analisadas observa-se uma redução do seu teor em silício, diminuindo desta forma a razão Si/Al, corroborando mais uma vez os estudos de Groen *et al.* [27, 31] que revela a função do tratamento alcalino como destruidor das ligações O-Si-O, o que comprova a ocorrência de dessilicação. Como referido por Machado *et al.* [34] a maior concentração de NaOH utilizada na estrutura MCM-22, aumenta o teor de silício removido, devido à sensibilidade da estrutura MCM-22 à agressividade das condições de dessilicação.

As amostras que foram sujeitas a tratamento ácido após o tratamento alcalino, viram as suas razões Si/Al serem aumentadas. Este efeito deve-se à remoção de alumínio que se encontra quer em posições extra-rede, na superfície externa dos cristais do zeólito como consequência do tratamento alcalino prévio, quer em algumas situações, na remoção de átomos de Al da estrutura do zeólito. Este último caso acontece principalmente em estruturas mais sensíveis como BEA ou MCM-22, sendo mais pronunciado nas situações em que os tratamentos de dessilicação foram mais agressivos. O efeito de aumento da razão Si/Al é mais evidente no zeólito BEA com Si/Al de 32, devido ao seu menor teor em Al, onde qualquer remoção de um átomo deste tipo é significativa.

### 3.1.3. Ressonância magnética nuclear

Com vista a obter-se uma informação mais qualitativa acerca da estrutura dos catalisadores preparados, procedeu-se à ressonância magnética nuclear do  $^{29}\text{Si}$  e do  $^{27}\text{Al}$ .

A figura 37 mostra os espectros do RMN do  $^{29}\text{Si}$  relativos às amostras do zeólito BEA.

iii. Caracterização dos materiais

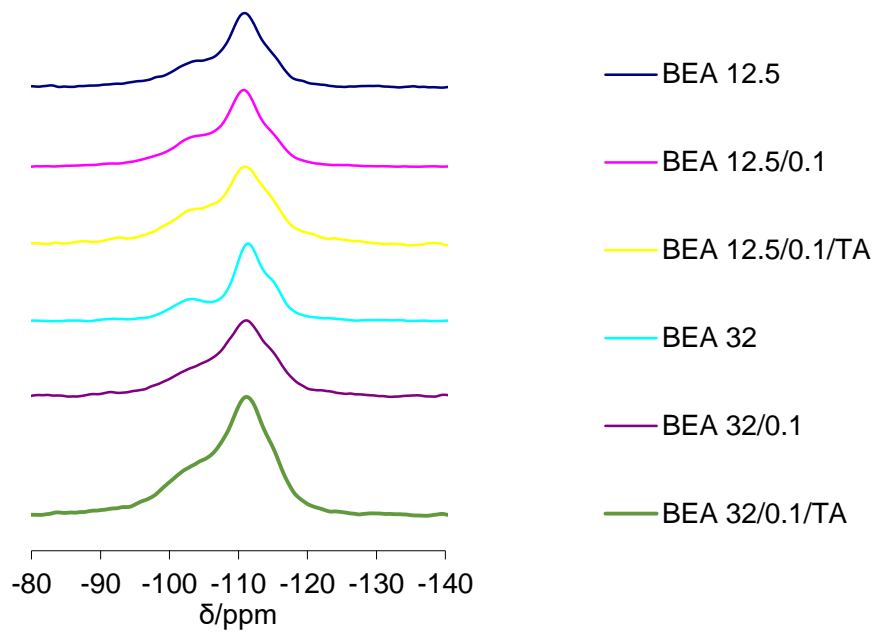


Figura 37 - Espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  das amostras do zeólito BEA

Wang *et al* [42], publicaram recentemente um estudo onde amostras de zeólito BEA foram sujeitas a tratamentos de dessilicação ou dessilicação + tratamento ácido, tal como no caso do presente trabalho. Estes autores identificaram 3 ressonâncias diferentes para um zeólito BEA, que depois se repetem em amostras dessilicadas e com tratamento ácido. Essas ressonâncias principais situam-se nos intervalos entre -94 e -100 ppm, que representa um centro Si-OH, entre -103 e -108 ppm que representa centros do tipo Si(3 Si, 1 Al) ou seja Si(1Al), e entre -111 e -116 ppm, representando Si(4Si). Seguindo esta recente análise, procedeu-se à desconvolução dos espectros e análise dos picos situados neste intervalo, tal como se encontram assinalados na figura 37, tendo-se obtido a tabela 20, cujos valores foram calculados a partir das alturas (h), baseando-se na seguinte expressão:

$$\% \text{SiOH} = \frac{h_{\text{pico SiOH}}}{h_{\text{pico SiOH}} + h_{\text{pico Si(3Si,1Al)}} + h_{\text{pico Si(4Si)}}} \times 100\% \quad (11)$$

As percentagens dos picos Si(3Si,1Al) e Si(4Si) foram calculadas de forma análoga à da percentagem do pico de SiOH.

iii. Caracterização dos materiais

Tabela 20 - Percentagem das alturas dos picos de SiOH e Si(3Si,1Al) e Si(4Si)

	% SiOH	% Si(3 Si,1 Al)	% Si(4 Si)
<b>BEA 12.5</b>	7,5	25,3	67,2
<b>BEA 12.5/0.1</b>	9,7	27,6	62,7
<b>BEA 12.5/0.1/TA</b>	6,9	27,7	65,4
<b>BEA 32</b>	8,3	20,1	71,6
<b>BEA 32/0.1</b>	9,1	27,8	63,1
<b>BEA 32/0.1/TA</b>	6,3	24,7	69,0

Tal como verificado por Wang *et al* [42], na amostra BEA 12.5/0.1, face a BEA 12.5, a proporção de SiOH aumentou em mais de 2%, devido à extensão criada de mesoporos na rede cristalina microporosa do zeólito e que ser terminada pelos grupos silanol nas paredes dos mesoporos. Também se observa, à semelhança do estudo anteriormente citado, que a proporção de Si(3Si,1 Al) subiu de 25,3% para 27,6% após a dessilicação. A percentagem de Si(4Si) desceu de 67,2% para 62,7%, provando a eficácia da dessilicação. Geralmente pensava-se que as espécies de Si como o Si(4Si) podiam ser facilmente lixiviadas durante a dessilicação, no entanto é difícil de remover as espécies de Si como Si(3Si,1Al), devido aos tetraedros  $AlO_4^-$  da estrutura carregados negativamente, que previnem a hidrólise das ligações Si-O-Al nas presença de  $^-OH$ [71]. Após o tratamento ácido, ao contrário do verificado por Wang *et al*[42], a percentagem de Si-OH voltou quase aos níveis da amostra original BEA 12.5, demonstrando a remoção dos detritos da dessilicação após o tratamento ácido. A proporção de Si(3Si,1Al) praticamente se manteve ao contrário do verificado por Wang *et al*, concluindo que o tratamento ácido não funcionou como mais do que uma lavagem ácida[31, 33]. No entanto, a proporção de Si(4Si) aumentou de 62,7% para 65,4%, sugerindo que a quantidade de ligações Si-OH que diminuíram pertenceriam a partículas provenientes da dessilicação.

A partir da figura 38, MAS RMN de  $^{27}Al$ , pode-se verificar a existência de 2 picos principais. Um situa-se por volta dos 54 ppm e significa a existência de  $Al_{tetra}$ , enquanto o outro pico também visível a cerca de 0 ppm representa o  $Al_{oct}$  [72].  $Al_{tetra}$  surge como designação dos átomos de alumínio que se encontram na estrutura zeolítica em coordenação tetraédrica com outros átomos, enquanto os  $Al_{oct}$  são designados de alumínio extra-rede ou EFAL, (do acrónimo inglês para *extra framework aluminium*) e são representados pelos átomos de alumínio que ficam em posições extra-rede, na superfície dos cristais, que não tendo a coordenação completa, são mais sensíveis a tratamentos químicos e térmicos [70].

### iii. Caracterização dos materiais

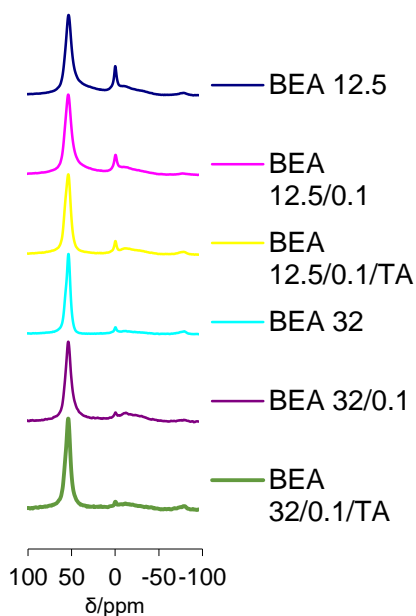


Figura 38 - Espectro de RMN do  $^{27}\text{Al}$  para as estruturas BEA 12.5, BEA 12.5/0.1, BEA 12.5/0.1/TA, BEA 32, BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA

O espectro de RMN do  $^{29}\text{Si}$  do BEA 32 apresenta uma melhor resolução, ou seja, picos mais bem definidos, o que sugere uma estrutura mais estável e ordenada quando comparado com o BEA 12.5, o que se verificará com os dados do RMN do  $^{27}\text{Al}$ . Para esta amostra, os resultados obtidos situaram-se todos na linha do obtido e concluído por Wang *et al* [42]. Desde a obtenção de BEA 32/0.1 desde BEA 32, a quantidade de Si-OH subiu quase 1%, a quantidade de Si(3Si,1Al) subiu mais de 7,5% e a quantidade de Si(4Si) desceu cerca de 8,5%. Estes valores foram muito mais acentuados do que para a amostra BEA 12.5, demonstrando mais uma vez que a maior quantidade de alumínio oferece maior resistência a tratamentos químicos de natureza alcalina, ou seja, a dessilicação ocorre de forma mais agressiva em amostras com maior razão Si/Al, atacando preferencialmente ligações Si-Si. Após o tratamento ácido, a amostra BEA 32/0.1/TA, a quantidade de Si-OH desceu quase 3%, a percentagem de Si(3Si,1Al) desceu quase de 3% e a percentagem de Si(4Si) subiu quase 6%. Estes valores, associados aos da tabela 19 da análise elementar, que diz que a razão de Si/Al subiu de 15.7 para 25.7, demonstra que ocorreu remoção de espécies de alumínio, que poderá ter sido menor que em BEA 12.5, mas mais significativa. Os valores obtidos indicam que as espécies de Si diminuem sempre após o tratamento básico assim como as espécies de Al diminuem após o tratamento ácido, sendo estas últimas, maioritariamente espécies extra-rede.

Na tabela 21, estão representadas as formas de coordenação dos átomos de alumínio nos zeólitos e as suas proporções, calculadas a partir das alturas dos picos.

iii. Caracterização dos materiais

Tabela 21 - Proporções da representação dos átomos de alumínio nas estruturas do tipo BEA estudadas

Material	Al <sub>tetra</sub> (%)	Al <sub>oct</sub> (%)	Al <sub>tetra</sub> /Al <sub>oct</sub>
<b>BEA 12.5</b>	75,6	24,4	3,1
<b>BEA 12.5/0.1</b>	82,1	17,9	4,6
<b>BEA 12.5/0.1/TA</b>	84,2	15,8	5,3
<b>BEA 32</b>	91,4	8,6	10,7
<b>BEA 32/0.1</b>	88,9	11,1	8,0
<b>BEA 32/0.1/TA</b>	92,1	7,9	11,7

Relativamente ao alumínio octaédrico, ou extra-rede, existe em maior quantidade no BEA 12.5 face ao BEA 32, devido ao maior teor em alumínio, comprovado também pelos resultados da análise elementar.

A dessilicação aplicada ao BEA 12.5 contribuiu para o aumento da proporção de átomos de alumínio coordenados tetraedricamente e para a diminuição de alumínios extra-rede, indicando que a dessilicação também actuou como agente de lavagem, para além da sua principal função. No entanto, a dessilicação aplicada ao BEA 32, teve um efeito adverso, aumentando o alumínio extra-rede. Este fenómeno traduz-se também na elevada perda de massa verificada pelo tratamento alcalino, cuja eliminação de átomos de silício, deixou expostos alguns átomos de alumínio.

O tratamento ácido, em ambas as estruturas, promoveu um aumento da razão Al<sub>tetra</sub>/Al<sub>oct</sub>, contribuindo desta forma para uma diminuição dos alumínios extra-rede. A análise elementar já tinha permitido concluir acerca da diminuição do teor de alumínio após o tratamento ácido efectuado a cada uma das estruturas, verificando-se o aumento da razão Si/Al. Mas com o RMN do <sup>27</sup>Al, é possível completar esta informação e concluir, que o alumínio removido era extra-rede, estando o tratamento ácido a funcionar quase exclusivamente como método de lavagem e não como técnica de desaluminação.

No estudo desenvolvido por Machado *et al*<sup>[34]</sup> foram realizados os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al do zeólito MCM-22 e respectivas amostras sujeitas a tratamentos de dessilicação e dessilicação + tratamento ácido. Considerando apenas o tratamento alcalino, amostras MCM-22/0,05 e MCM-22/0,1, observa-se que o aumento da concentração de NaOH leva a um aumento significativo da presença de espécies EFAL. O tratamento ácido tem efeito adicional sobre a estrutura, que se traduz também no aumento das intensidades dos picos correspondentes às espécies EFAL, o que é especialmente notado na amostra MCM-22/0,1/TA, indicando a ocorrência do processo de desaluminação, isto é, remoção de espécies de alumínio em posições estruturais da rede cristalina do zeólito, baseando-se no estudo de van Miltenburg *et al*<sup>[73]</sup>.

## 3.2. Caracterização textural

A caracterização textural das amostras foi feita recorrendo à adsorção de azoto à temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tendo por objectivo estudar a influência dos tratamentos ao nível da textura dos catalisadores. Após a análise das isotérmicas, determinaram-se os parâmetros texturais: volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ), volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ) e área externa ( $A_{\text{ext}}$ ). Estudou-se ainda a distribuição do tamanho de mesoporos para avaliar a influência dos tratamentos nas dimensões dos poros.

### 3.2.1. Isotérmicas de adsorção

- **BEA (Si/Al=12.5)**

As isotérmicas das amostras de partida e das amostras tratadas que se apresentam nas figuras 39 e 40 para o BEA 12.5 e BEA 32 respectivamente, são uma combinação de isotérmicas do tipo I e do tipo IV (de acordo com a classificação BDDT<sup>[48]</sup>), o que mostra a presença de microporosidade intrínseca do zeólito bem como a mesoporosidade desenvolvida durante os tratamentos.

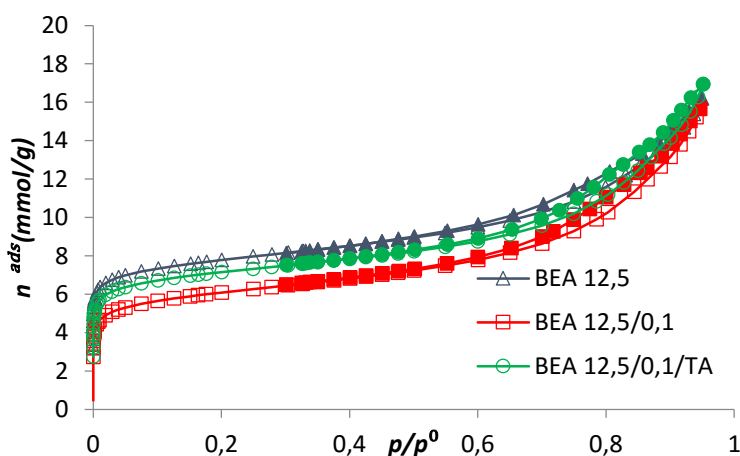


Figura 39 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0.1/TA. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

A histerese que mais se assemelha à obtida na figura 39 é a do tipo IV, em que os dois ramos da isotérmica se apresentam quase horizontais e paralelos durante um grande intervalo de valores no eixo das abcissas<sup>[48]</sup>. O decréscimo das quantidades adsorvidas para um mesmo valor de pressão relativa indica a destruição de parte do volume microporoso, sendo esta mais significativa para o BEA 12.5/0.1, existindo depois uma regeneração com a aplicação do tratamento ácido, visível a partir do aumento de quantidade adsorvida para os mesmos valores de pressão relativa, mantendo-se no entanto inferior ao material de partida, durante grande parte do início da curva. A pressões relativas mais altas ( $p/p_0$  próximo de 1), verifica-se que a amostra dessilicada apresenta uma quantidade de azoto adsorvida ligeiramente menor que a do material de partida, indicando uma ligeira diminuição do volume poroso total, volume esse que aumenta

após a aplicação do tratamento ácido, verificando-se o aumento da quantidade adsorvida máxima.

- **BEA (Si/Al=32)**

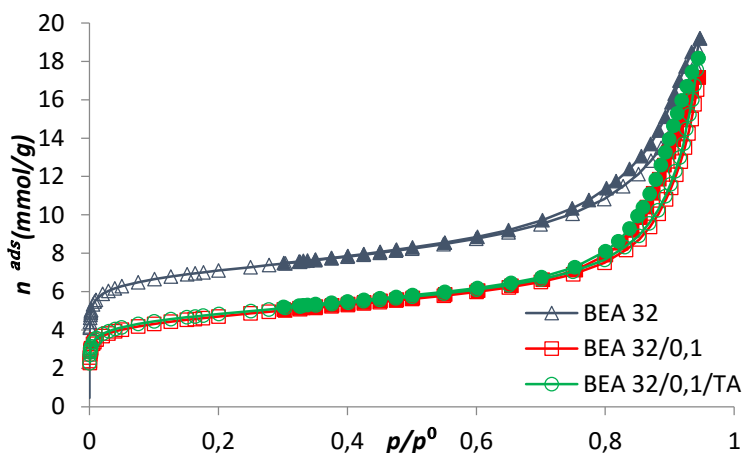


Figura 40 - Isotérmicas de adsorção e desadsorção do BEA 32, BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA. Os símbolos sem e com preenchimento correspondem a pontos de adsorção e desadsorção, respectivamente.

A histerese que mais se assemelha à obtida na figura 40 é a do tipo IV à semelhança do verificado para o BEA 12.5<sup>[48]</sup>. O decréscimo dos valores adsorvidos para um mesmo valor de pressão relativa indica a destruição de parte do volume microporoso, algo que acontece para o BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA, verificando-se que o tratamento ácido, ao contrário do que aconteceu para o BEA 12.5, não contribuiu para a regeneração da porosidade. O facto do tratamento ácido não ter aumentado a porosidade, suporta a hipótese avançada pela análise RMN do <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al, em que a dessilicação possa ter de alguma forma contribuído para uma leve lavagem e desobstrução da porosidade. A pressões relativas mais altas ( $p/p_0$  próximo de 1), verifica-se que a amostra dessilicada apresenta uma quantidade de azoto adsorvida ligeiramente menor que a do material de partida e do BEA 32/0.1/TA, indicando uma ligeira diminuição do volume poroso total, volume esse que aumenta após a aplicação do tratamento ácido, verificando-se o aumento da quantidade absorvida máxima.

### 3.2.2. Parâmetros texturais

#### Análise quantitativa das isotérmicas por aplicação do método $\alpha_s$ ou método de Sing

De forma a avaliar quantitativamente as propriedades texturais das amostras, os dados da adsorção de azoto a -196 °C foram analisados recorrendo ao método  $\alpha_s$ , usando como material de referência a isotérmica obtida a partir duma sílica hidroxilada<sup>[74]</sup>. A figura 41 apresenta um exemplo da aplicação do método  $\alpha_s$  aos dados de adsorção na amostra BEA 12.5.

iii. Caracterização dos materiais

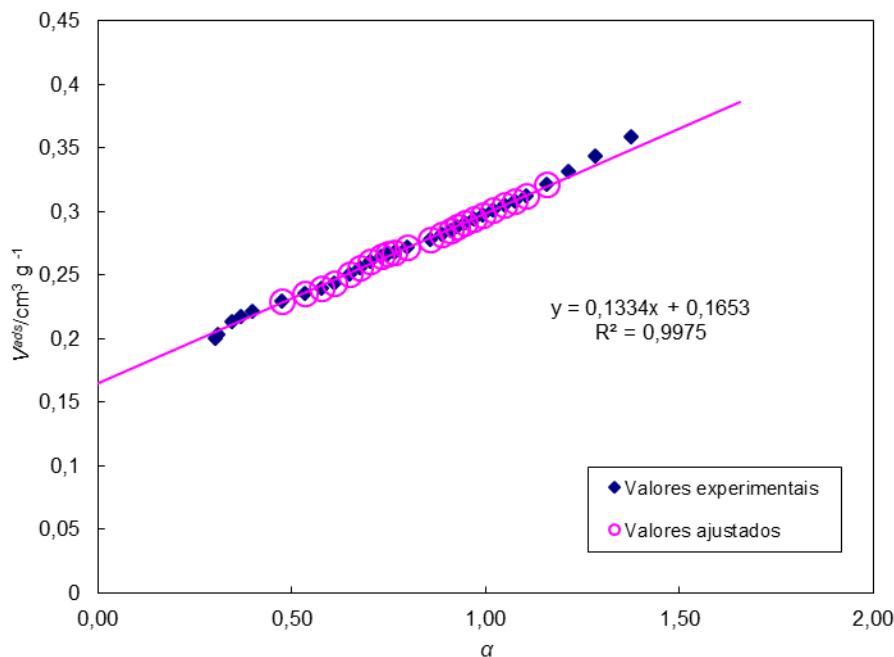


Figura 41 - Determinação do volume microporoso para a amostra BEA 12.5 pelo método  $\alpha_s$

Para se obter a figura 41, considerou-se os pontos no intervalo de  $p/p_0=0.02$  até  $p/p_0=0.55$  correspondentes a  $\alpha=0.47$  e  $\alpha=1.16$ , respectivamente. O facto de a recta não ter ordenada na origem igual a 0, sendo o valor da ordenada na origem positivo, é algo que seria expectável uma vez que estamos na presença de materiais microporosos. Esta ordenada na origem corresponde ao valor do  $V_{\text{micro}}$ . Este método permite estimar directamente o  $V_{\text{micro}}$  e a  $A_{\text{ext}}$ . O volume total é obtido a partir da quantidade de azoto adsorvida a  $p/p_0$  máximo (cerca de 0,94). Já o  $V_{\text{meso}}$  é obtido através da subtracção do  $V_{\text{micro}}$  ao  $V_{\text{total}}$ . Os parâmetros texturais obtidos encontram-se reunidos na tabela 22.

Tabela 22 - Parâmetros texturais para as amostras BEA 12.5 e BEA 32 e amostras obtidos a partir destes

	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
BEA 12.5	0,17	0,39	0,56	248
BEA 12.5/0.1	0,11	0,44	0,55	247
BEA 12.5/0.1/TA	0,15	0,44	0,59	236
BEA 32	0,14	0,51	0,65	256
BEA 32/0.1	0,08	0,52	0,60	205
BEA 32/0.1/TA	0,08	0,55	0,63	205

A tabela 22 mostra a presença expressiva de mesoporosidade intrínseca no zeólito BEA de partida (independentemente da razão Si/Al), visto o volume mesoporoso ser sempre superior ao

### iii. Caracterização dos materiais

microporoso, o que pode dever-se quer a defeitos de empilhamento da estrutura quer à agregação dos pequenos cristais característicos deste zeólito.

Relativamente às amostras dessilicadas do zeólito BEA 12.5, verifica-se um decréscimo do volume microporoso e um aumento do volume mesoporoso. Isto demonstra, mais uma vez, que a solução de NaOH actua como agente hidrolisante das ligações silanol, gerando mesoporosidade à custa da destruição dos microporos nativos da estrutura zeolítica. O facto do volume total ser ligeiramente menor poderá indicar a obstrução de alguns poros. A área externa também manteve-se quase igual, o que indicia que a mesoporosidade gerada é essencialmente intracristalina.

Após o tratamento ácido do zeólito BEA 12.5, nota-se o aumento do volume microporoso, fruto do efeito de lavagem que o zeólito sofreu. Esta lavagem desobstruiu alguns dos poros bloqueados durante a dessilicação. No entanto, os mesoporos não se alteraram, provando que o volume microporoso é totalmente compensado com o desenvolvimento de volume mesoporoso.

Na dessilicação do zeólito BEA 32, verifica-se um decréscimo do volume microporoso e a manutenção do volume mesoporoso. Isto indica-nos que a solução de NaOH, que actua como agente hidrolisante das ligações silanol, destruiu parte do volume microporoso reduzindo-o quase a 50%. No entanto, é de estranhar a preservação e intactabilidade do volume mesoporoso, levando-nos a crer, tal como os RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , que a dessilicação teve um ligeiro efeito de lavagem da estrutura obtida.

Da dessilicação para o tratamento ácido nota-se aumento do volume mesoporoso, fruto do efeito de lavagem que o zeólito sofreu, que afectou mais os mesoporos, pois o teor de silício era maior, ou seja, a estrutura com razão Si/Al de 32 é mais sensível à dessilicação que a estrutura com 12.5 [31, 33]. O facto do volume microporoso não ter sofrido alterações desta vez, indica-nos que a obstrução dos poros que ocorreu aquando da dessilicação deu-se nos mesoporos, ao contrário do ocorrido para a estrutura BEA 12.5, onde foram os microporos a ficar obstruídos.

Nota-se assim que a diferente razão de Si/Al assume uma importância crucial na forma como a estrutura reage a ataques químicos e na sensibilidade e comportamento da estrutura, consoante a composição atómica, apresentando-se as estruturas BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1 muito semelhantes nos parâmetros texturais, assim como se apresentam as estruturas BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA, nomeadamente na área externa.

Pela tabela 23, verifica-se que o tratamento alcalino aplicado às estruturas MOR, MFI e MCM-22, reduz sempre o volume microporoso, transformando-o em parte em volume mesoporoso, que sofre um aumento. A acompanhar estas alterações, verifica-se que o volume total específico do material também aumenta com a dessilicação, assim como a área externa específica.

### iii. Caracterização dos materiais

Tabela 23 – Áreas externas e volumes microporosos, mesoporosos e totais para as estruturas MOR<sup>[32]</sup>, MFI<sup>[69]</sup> e MCM-22<sup>[34, 43]</sup>

Amostras	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
MOR <sup>[32]</sup>	0,20	0,05	0,25	24
MOR/0,5	0,17	0,21	0,38	125
MFI <sup>[69]</sup>	0,15	0,08	0,23	65
MFI/0,2	0,15	0,14	0,29	81
MCM-22 <sup>[43]</sup>	0,18	0,15	0,33	97
MCM-22/0,05	0,15	0,22	0,37	145
MCM-22/0,05/TA	0,15	0,22	0,37	137
MCM-22/0,1	0,12	0,23	0,35	137
MCM-22/0,1/TA	0,08	0,23	0,31	143

As isotérmicas obtidas para as amostras não preparadas neste estudo, provenientes de estruturas MFI<sup>[69]</sup> e MCM-22<sup>[34]</sup>, também apresentaram isotérmicas combinadas do tipo I+IV, demonstrando a microporosidade intrínseca dos zeólitos de partida, assim como já algum volume mesoporoso, embora menos significativo para o MFI. A MOR<sup>[32]</sup> apresenta uma isotérmica do tipo I, sendo quase exclusivamente um material microporoso como se verifica pela tabela 23. Cada uma das amostras de MFI e MCM-22 analisadas apresenta histerese, assim como a MOR/0.5 que também apresenta isotérmica do tipo I+IV ao contrário do seu material de partida.

O tratamento ácido aplicado na obtenção da amostra MCM-22/0.1/TA aparenta ser responsável pelo decréscimo do volume microporoso, mantendo igual o volume mesoporoso porque a estrutura já se encontra bastante fragilizada pela severidade do tratamento alcalino prévio. No entanto, quando o tratamento ácido é aplicado na obtenção do MCM-22/0.05/TA não se verificou qualquer efeito nas propriedades texturais da estrutura zeolítica, actuando o tratamento ácido unicamente como agente de lavagem de espécies extra-rede<sup>[34]</sup>.

#### 3.2.3. Distribuição de tamanho de mesoporos

A partir das isotérmicas obtidas, é possível fazer uma distribuição quantitativa das dimensões dos mesoporos originais e formados. As isotérmicas permitiram fazer uma distribuição do intervalo de mesoporosidade entre 2 e 38 nm para as amostras de estrutura BEA, apresentadas nas figuras 42 e 43, obtidas pelo método de DFT (*Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory*), tendo os mesoporos dimensões situadas entre os 2-50 nm.

### iii. Caracterização dos materiais

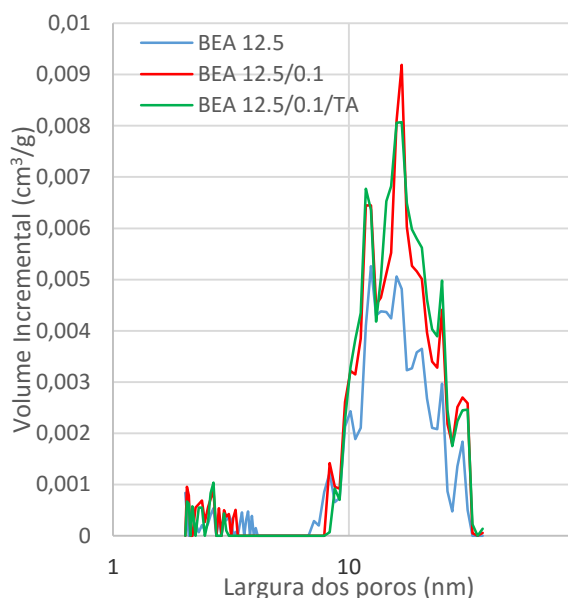


Figura 42 - Distribuição dos mesoporos nas amostras BEA 12.5 e tratadas

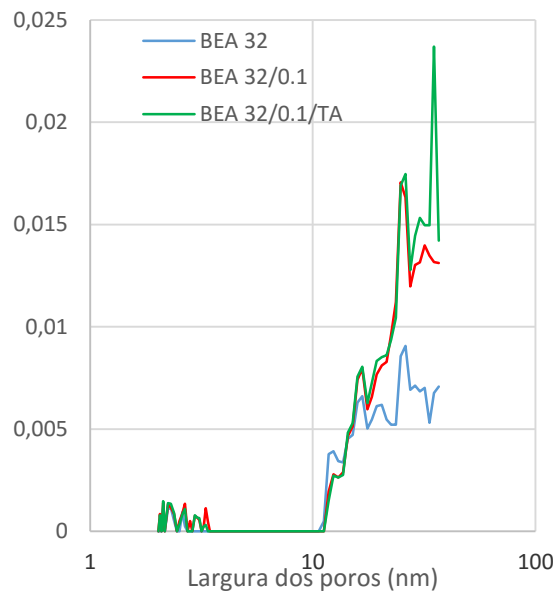


Figura 43 - Distribuição dos mesoporos nas amostras BEA 32 e tratadas

A dimensão mesoporosa mais significativa para as amostras de BEA 12.5 começa a cerca de 6-8 nm, apesar de haver alguma entre 2-4 nm. A amostra BEA 12.5 tem como dimensão mais comum dos mesoporos 13 e 16 nm com 0.005 cm<sup>3</sup>/g. Como esperado e verificado anteriormente, a amostra BEA 12.5/0.1 é mais mesoporosa que a de partida, tendo como dimensão mais comum dos mesoporos 12 e 17 nm com quase 0.007 cm<sup>3</sup>/g e 0.009 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. O pico de mesoporosidade mais comum desceu após o tratamento ácido para 0.008 cm<sup>3</sup>/g. No entanto, BEA 12.5/0.1/TA manteve não só o pico a 12 nm, como aumentou ligeiramente o volume incremental entre 18-25 nm. Cruzando estes resultados com os obtidos via RMN do <sup>27</sup>Al, verifica-se que o tratamento alcalino efectuado à amostra BEA 12.5/0.1 actuou não só como agente dessilicante, como também contribuiu para uma ligeira lavagem das espécies removidas.

A distribuição mesoporosa mais significativa para as amostras de BEA 32 começa a cerca de 10-12 nm, apesar de haver alguma entre 2-4 nm. Nota-se pela escala, que a mesoporosidade em BEA 32 chega a atingir volumes incrementais de 0.025 cm<sup>3</sup>/g, enquanto para o BEA 12.5 não chega aos 0.01 cm<sup>3</sup>/g, observando mais uma vez a fragilidade da amostra com maior razão Si/Al, já demonstrada anteriormente. O zeólito comercial BEA 32 possui um pico de distribuição mesopora a 25-26 nm com volume de 0.009 cm<sup>3</sup>/g, tendo no intervalo de 28-38 cerca de 0.007 cm<sup>3</sup>/g, sendo mais mesoporoso que as amostras de BEA 12.5 tratadas. À semelhança do verificado para o BEA 12.5/0.1, também o BEA 32/0.1 teve o seu volume incremental de mesoporos aumentado, passando o pico de 25-26 nm para 0.017 cm<sup>3</sup>/g e 28-38 nm para 0.013-0.014 cm<sup>3</sup>/g, apesar de não se reflectir muito no volume mesoporoso calculado pelo método  $\alpha_s$ . A amostra BEA 32/0.1/TA manteve o pico a 25-26 nm e aumentou ligeiramente o intervalo 29-38 nm para 0.014-0.015 cm<sup>3</sup>/g. De salientar o aparecimento dum pico de poros com diâmetro de 35 nm a 0.024 cm<sup>3</sup>/g.

Através da figura 44, verifica-se a distribuição dos mesoporos, desta feita para as amostras de MCM-22.

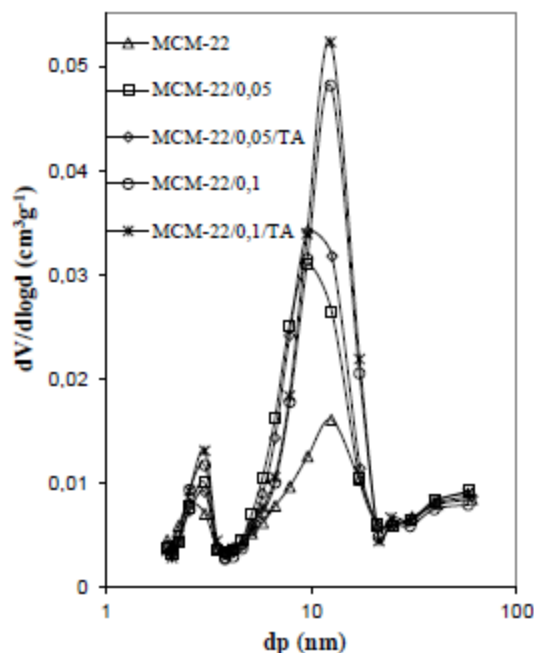


Figura 44 - Distribuição do tamanho de mesoporos para a amostra MCM-22 e amostras tratadas <sup>[43]</sup>

A amostra de partida MCM-22, assim como as amostras tratadas apresentam uma distribuição larga com dois máximos. Um dos máximos está centrado a 2,5 nm para a amostra MCM-22 e a 3,0 nm para as amostras tratadas, correspondendo a uma pequena fração de poros; o outro máximo perto de 9,6-12,0 nm, corresponde a uma elevada fração de mesoporos, onde não se observa qualquer influência dos tratamentos aplicados às amostras.<sup>[43]</sup>

### 3.3. Caracterização da acidez

#### 3.3.1. Espectros de adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho

A caracterização da acidez das amostras do zeólito BEA (Si/Al=12.5 e 32) por adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho foi planeada desde o início do trabalho. No entanto, devido ao equipamento ter estado grande parte do tempo avariado, apenas se conseguiu proceder à análise dos centros ácidos na amostra BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1/TA. O procedimento seguido para este tipo de caracterização está descrito no anexo II.5.

Os espectros obtidos para estas duas amostras BEA, encontram-se representados na figura 45, sendo que para tal teve de se normalizar a massa das pastilhas a 10 mg, face à massa real das pastilhas.

### iii. Caracterização dos materiais

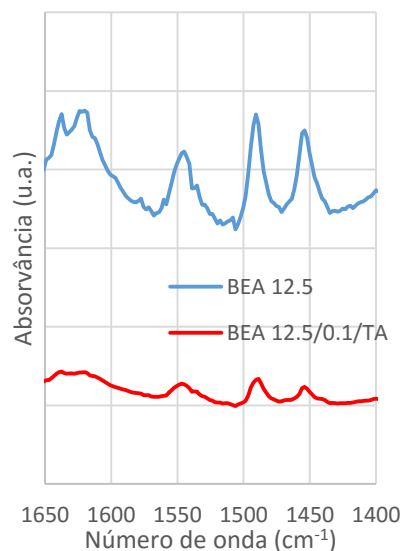


Figura 45 - Espectro de infravermelho das pastilhas de BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1/TA, após a adsorção de piridina

Comparando os espectros das duas amostras, verifica-se desde logo a maior intensidade dos picos correspondentes aos centros ácidos de Lewis (1454 cm<sup>-1</sup>) e aos centros ácidos de Brönsted (1545 cm<sup>-1</sup>), na amostra de partida, enquanto na amostra BEA 12.5/0.1/TA, estes picos são muito menos intensos. Contudo, sem os mesmos dados para a pastilha BEA 12./0.1, torna-se difícil sugerir explicações para esta diminuição de intensidades e em que tratamento se incluem, não desprezando ainda eventuais erros experimentais.

No ponto seguinte, para além do tratamento dos resultados obtidos para as amostras do tipo BEA, apresentam-se também a estimativa da concentração de centros ácidos das amostras do zeólito MCM-22, cujos espectros de IV foram realizados num trabalho anterior [34, 40].

#### 3.3.2. Estimativa da concentração de centros ácidos

A tabela 24 e 25 mostram a concentração relativa dos centros ácidos para a amostras de partida e as amostras modificadas, do BEA e MCM-22, respectivamente. Estas foram calculadas a partir da integração das áreas das bandas PyH<sup>+</sup> e PyL utilizando os valores de coeficiente de extinção molar das bandas a 1545 e 1455 cm<sup>-1</sup> (1,67 e 2,22 cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, respectivamente), determinado por Emeis [51]. As concentrações foram calculadas a partir da equação 6, descrita no estudo bibliográfico.

iii. Caracterização dos materiais

Tabela 24 - Centros ácidos de Brönsted, de Lewis, razões entre os dois tipos de centros ácidos e número total de centros ácidos para as amostras do BEA 12.5 e do BEA 12.5/0.1/TA

Material	Ácidos Brönsted ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )	Ácidos Lewis ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )	[B/L]	Centros ácidos totais ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )
BEA 12.5	65	53	1.22	118
BEA 12.5/0.1/TA	12	4	2.93	16

A tabela 24 mostra desde logo o decréscimo da concentração de ambos os tipos de centros ácidos após a dessilicação seguida de tratamento ácido. Este fenómeno já era esperado após a visualização dos espectros da figura 45. Contudo, a redução de cerca de 82% de centros ácidos de Brönsted e de cerca de 92% dos centros ácidos de Lewis, nunca seria esperada que fosse ocorrer, contrariando inclusivamente, os dados de Wang *et al*<sup>[42]</sup>. Nesse estudo, Wang *et al* viram a concentração de centros ácidos de Brönsted e de Lewis dum BEA com razão Si/Al=16, ser reduzido de 269 para 209  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  e de 313 para 236  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ , respectivamente, após dessilicação seguida de tratamento ácido.

A sensibilidade das amostras e dos ensaios, poderão estar na origem destes resultados inconclusivos, assim como maiores massas das pastilhas acompanhadas de maior espessura, o facto de haver quebra da pastilha, após a desgaseificação a 450°C, ficando apenas a certeza que o número de centros ácidos deve diminuir após a dessilicação seguida de tratamento ácido, como se verificou em comparação com os dados de Wang *et al*<sup>[42]</sup>.

Já Machado *et al*<sup>[34]</sup>, apesar de terem trabalhado com uma estrutura diferente, o MCM-22 ou MWW, viram a concentração de centros ácidos de Brönsted diminuir e a de ácidos de Lewis aumentar ligeiramente, após dessilicação+tratamento ácido igual aos aplicados para a amostra BEA. Esses dados encontram-se representados na tabela 25.

Tabela 25 - Centros ácidos de Brönsted, de Lewis, razões entre os dois tipos de centros ácidos e número total de centros ácidos para as amostras do zeólito MCM-22<sup>[43]</sup>

Material	Ácidos Brönsted ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )	Ácidos Lewis ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )	[B/L]	Centros ácidos totais ( $\mu\text{mol. g}^{-1}$ )
MCM-22	153	198	0.77	351
MCM-22/0.05	116	147	0.79	263
MCM-22/0.05/TA	174	201	0.87	375
MCM-22/0.1	105	97	1.08	202
MCM-22/0.1/TA	139	205	0.68	344

### iii. Caracterização dos materiais

Pela tabela 25, verifica-se que a dessilicação diminui sempre o número de centros ácidos total, provocando decréscimo nos dois tipos de centros ácidos, qualquer que seja a concentração usada de NaOH no tratamento alcalino. Esta diminuição é mais acentuada nos centros ácidos de Lewis, provocando sempre um aumento na razão B/L.

O tratamento ácido actua fundamentalmente como regenerador dos centros ácidos de Lewis e Brønsted, pois apesar de estes sempre terem estado presentes na amostra, após a dessilicação algum deles tiveram o seu acesso bloqueado devido aos detritos provenientes da dessilicação, que depois se verifica pelo MAS RMN do  $^{29}\text{Si}$  e pelos parâmetros estruturais que esses detritos foram removidos com o tratamento ácido. No caso dos centros de Bronsted, têm-se, para a amostra MCM-22/0.05/TA, uma concentração ainda superior ao do zeólito de partida, o que mostra que a piridina não consegue aceder a todos os centros ácidos do zeólito não tratado e onde este facto terá consequências na catálise. Apesar da razão [B/L] não seguir uma tendência, verifica-se sempre o aumento de número de centros ácidos totais após um tratamento ácido.

Mais adiante, neste estudo, ver-se-á a importância destes centros ácidos a nível catalítico.



**IV. Estudo das reacções de  
acilação de Friedel-Crafts  
com zeólitos**



## 4.1. Estudo da reacção de acilação de Friedel-Crafts usando zeólitos como catalisadores

Neste capítulo, apresentam-se os resultados da reacção de acilação de Friedel-Crafts de heteroaromáticos, usando zeólitos comerciais e hierárquicos como catalisadores heterogéneos. Tal como já foi referido no Capítulo 1, estes materiais apresentam a vantagem de serem menos poluentes e serem usados em menores quantidades do que os tradicionais ácidos de Lewis, como o  $\text{AlCl}_3$ , o de não usar agentes acilantes tão tóxicos como os halogenetos de acilo, mais propriamente o cloreto de acilo, e de operarem a temperaturas significativamente mais baixas<sup>[54]</sup>.

Tal como demonstrado no Capítulo 2, é importante referir que se considerou o factor de resposta do sinal dos compostos analisados no cromatógrafo face à real concentração dos mesmos como 1, de acordo com os resultados obtidos para o furano, 2-acetilfurano, anidrido acético e dodecano.

O cálculo do rendimento do produto acetilado foi calculado da seguinte forma:

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{A_{\text{produto acetilado}}}{A_{\text{substrato (reag.limit.)} + A_{\text{produto acetilado}}} \times 100\% \quad (12)$$

A área de outros compostos que participam na reacção, como o anidrido acético e o ácido acético, não foram considerados. O anidrido acético não foi considerado, porque sendo o solvente utilizado, está presente em proporções que impedem a sua quantificação fidedigna. O ácido acético também não foi considerado por a sua formação ocorrer independentemente da formação de produto acetilado, visto que para existir formação deste ácido bastar existir anidrido acético na presença de água para ocorrer hidrólise do mesmo<sup>[54]</sup>. Relativamente aos outros substratos usou-se a mesma metodologia de cálculo, considerando-se o factor de resposta sempre igual a 1.

### 4.1.1. Síntese do 2-acetilfurano a partir do furano

A reacção estudada envolvendo o furano e o anidrido acético, catalisada via zeólito, foi a seguinte:

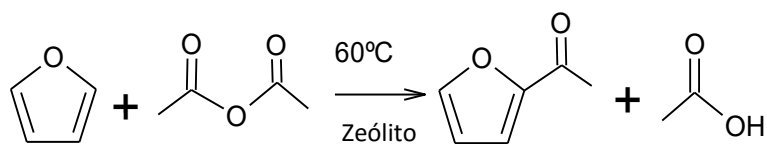


Figura 46 - Reacção de acilação do furano para obtenção do 2-acetilfurano <sup>[54]</sup>

O furano pode reagir numa posição adjacente ao oxigénio (posição 2) ou no carbono mais abaixo (posição 3). Devido à estabilização por ressonância do anel aromático com recurso aos pares de electrões não ligantes do oxigénio, a reacção em estudo dá-se na posição 2. A selectividade da reacção será de 100% nesta posição, não se tendo registado isómeros a partir de cromatografia gasosa. <sup>[54]</sup>

Com o objectivo de tornar esta síntese o mais padronizada possível, tendo em vista a racionalização dos recursos, testou-se em primeiro lugar, a importância da massa de catalisador usada no desempenho da reacção. Testou-se também a importância da razão Si/Al e posteriormente, a influência dos tratamentos a que os zeólitos foram sujeitos para a formação de mesoporos para verificar se contribuíram ou não para um melhor comportamento catalítico nesta reacção. No eixo das abcissas, encontra-se sempre o tempo em minutos, e no das ordenadas encontra-se o rendimento em percentagem.

#### 4.1.1.1. Estudo do efeito da quantidade de catalisador

Tendo como principal objectivo a optimização da reacção a estudar e o aproveitamento dos recursos disponíveis estudou-se o comportamento da reacção, usando diferentes quantidades de catalisador. Recorreu-se a um catalisador já estudado para esta reacção e com provas dadas de bons resultados, em termos de rendimentos e selectividades<sup>[54]</sup>, que foi o zeólito BEA 12.5, tendo-se testado as quantidades de catalisador de 0,050 g, 0,100 g, 0,150 g e 0,200 g.

Na figura 47, encontra-se uma representação gráfica da variação do rendimento ao longo do tempo de reacção correspondente às maiores massas testadas do zeólito BEA 12.5.

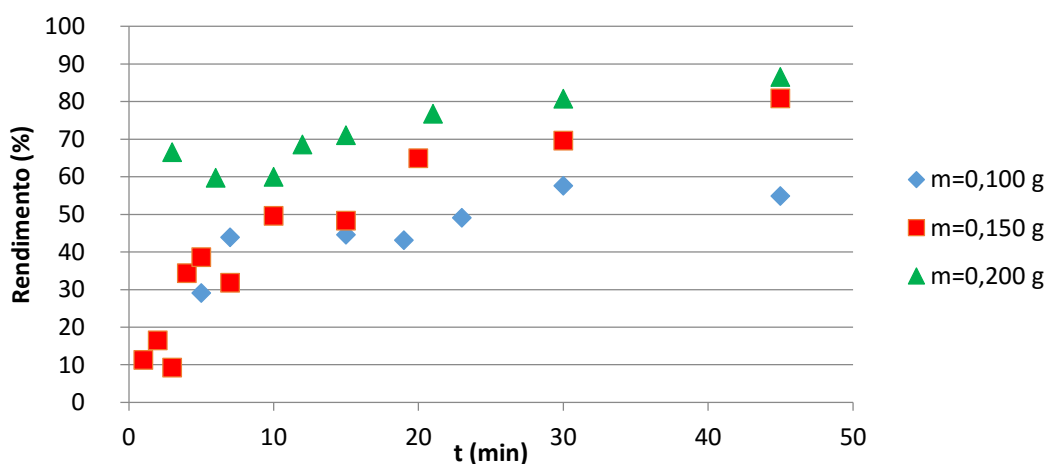


Figura 47 - Efeito da massa de catalisador na variação do rendimento em função do tempo para o zeólito BEA 12.5.

Os resultados anteriores mostram que o efeito da massa de catalisador não é muito relevante usando 0,150 ou 0,200 g, optou-se então por utilizar em todas as reacções e todos os catalisadores, uma massa de 0,150 g. A outra razão da escolha desta quantidade de catalisador a utilizar, é o comportamento descrito pela curva, notando-se claramente o avanço da reacção com o decorrer do tempo, visto que a quantidade de catalisador de 0,200 g encontra-se desde cedo praticamente estabilizado, atingindo a velocidade máxima da reacção a tempos muito baixos. As massas utilizadas foram as que se encontram na tabela 26 com os respectivos rendimentos ao fim de 45 minutos.

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

Tabela 26 – Rendimentos para cada valor de massa usada na optimização da síntese do 2-acetilfurano

m BEA 12.5 (g)	% Rendimento
0,050	51,2
0,100	54,9
0,150	80,9
0,200	86,6

Note-se que para esta quantidade de catalisador utilizada foi generalizada para todas as amostras, qualquer que fosse o tipo de estrutura. A mesma quantidade utilizada permite, não só comparar a funcionalidade de cada estrutura, como também gastar menos catalisadores e reagentes. Desta forma, seguiu-se desde cedo o sentido da menor poluição e consumo de reagentes desnecessários, como pretendido com este trabalho.

#### 4.1.1.2. Estudo do efeito da estrutura do catalisador

As quatro estruturas estudadas foram: MOR, MFI, MCM-22 e BEA. Desta forma, realizou-se um pequeno estudo, de forma a relacionar cada uma das diferentes estruturas com o rendimento obtido. Este estudo permitiu seleccionar as estruturas mais promissoras para serem posteriormente modificadas por dessilicação. Pela análise da figura 48, verifica-se que o catalisador que apresenta um maior rendimento ao longo de todo o tempo de reacção é a estrutura BEA.

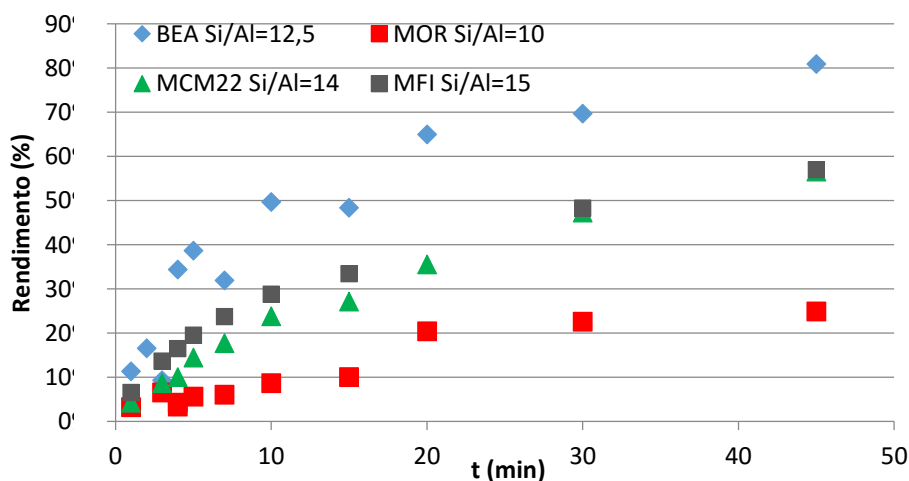


Figura 48 – Rendimentos em 2-acetilfurano dos quatro zeólitos de partida para a acilação do furano

É de realçar que os quatro tipos de estruturas possuem razões de Si/Al muito próximas, entre 10 a 15, tentando-se que esta variação de composição não fosse a principal razão para a diferença entre rendimentos. A principal diferença estará nas dimensões dos poros e cavidades dos materiais zeolíticos e do arranjo espacial dos mesmos. Nesta reacção, temos como reagentes o furano e o anidrido acético que têm dimensões de 5.02 e 5.54 Å, respectivamente<sup>[67]</sup>. Atendendo às dimensões médias dos poros de todos os catalisadores utilizados, referidas no capítulo 1 no ponto 2.4, pode concluir-se que as moléculas conseguem aceder aos centros

activos no interior dos poros dos catalisadores, embora não seja de excluir a ocorrência de reacções na superfície externa dos mesmos.

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com alguns estudos publicados, verifica-se por exemplo que Kamtan *et al*<sup>[7]</sup>, obteve 40% de conversão do furano e 88% de selectividade em 2-acetilfurano a 40°C ao fim de 8h, enquanto Kore *et al*<sup>[6]</sup>, obteve 51% de conversão do furano e 91% de selectividade de 2-acetilfurano, após 1h30, 60°C, já Álvaro *et al*<sup>[54]</sup>, obtiveram 91% de rendimento em 2-acetilfurano ao fim de 2h a 60°C. Todos estes estudos, utilizaram zeólitos BEA de razão Si/Al desconhecidas, excepto Kore *et al*<sup>[6]</sup> que usaram um BEA com Si/Al=17.5, não tecendo comparações para outro tipos de estruturas com este substrato. Neste trabalho, a estrutura do tipo BEA, observou-se, ao contrário das outras três estruturas testadas, rendimentos superiores a 60% chegando mesmo a ultrapassar os 80% na acilação do furano, que se pode dever às maiores dimensões dos canais tridimensionais da estrutura, face às demais<sup>[24,25]</sup>. Também se verifica que o sistema tridimensional associado aos canais compostos pelos anéis de 12 membros poderão favorecer a maior circulação e difusão de espécies e a desadsorção de produtos da acilação, minimizando assim o envenenamento do catalisador, associada a um maior volume mesoporoso de BEA 12.5 verificado na tabela 22, quando comparado com os restantes na tabela 23. As condições reaccionais escolhidas neste estudo, como diferentes temperaturas<sup>[7]</sup>, razões molares entre substrato e agente acilante<sup>[6]</sup>, razão Si/Al da amostra<sup>[6]</sup>, quantidade de reagentes<sup>[6]</sup> e catalisador<sup>[6]</sup> e tempo reaccional<sup>[54]</sup> estão na origem de diferenças de rendimentos e selectividades obtidas para estudos anteriormente publicados.

No entanto, Álvaro *et al*<sup>[54]</sup>, referem a semelhança entre os substratos furano e tiofeno, que se apresentam muito próximos em termos de rendimentos obtidos e propriedades físico-químicas, sendo ainda assim o furano ligeiramente menos reactivo que o tiofeno. Pode-se então extrapolar esta observação e comparar o estudo das estruturas BEA (Si/Al=20) e MFI (Si/Al=50) feito por Kore *et al*<sup>[6]</sup>, que verificaram que a conversão de tiofeno foi de 60% para o BEA e 30% para o MFI, sendo ambas as selectividades de 99%, era esperado o melhor rendimento pertencente à estrutura BEA. Este facto pode-se dever à estrutura MFI, que se trata de uma estrutura zeolítica de poros intermédios – anéis de 10 membros – ao contrário do BEA e da MOR que têm poros largos com anéis de 12 membros, a difusão das espécies reaccionais é mais lenta, relativamente ao BEA<sup>[48]</sup>.

Machado *et al*<sup>[34]</sup>, na isomerização do m-xileno usando MCM-22, verificou que os produtos de isomerização se formavam nos três sistemas de poros, ou seja, dentro das supercavidades, nos canais sinusoidais e nas meias cavidades externas, observando que o pequeno tamanho dos poros, poros esses constituídos por anéis de 10 membros, favorecia a selectividade de forma ao produto. À semelhança do verificado neste caso, e apesar de se estar a trabalhar com uma molécula menor que o m-xileno como o furano, é expectável que as reacções de acilação ocorram nos mesmos locais, não se colocando de parte o aprisionamento de produtos acilados no interior das supercavidades. Já acerca da selectividade do produto 2-acetilfurano não se

poderá concluir nada, pois qualquer que seja a estrutura zeolítica utilizada, verifica-se sempre selectividades de 100%, não dependendo este parâmetro do tipo de estrutura usado.

A estrutura MOR apresentou o pior comportamento catalítico destas quatro estruturas. Como tal, as expectativas nesta estrutura para estudar este tipo de reacção não é grande. Contudo, manteve-se a aposta nesta estrutura e ainda foram feitos alguns estudos adicionais. Esta estrutura que possui um sistema de poros monodimensionais, fez com que se obtivesse os menores rendimentos em 2-acetilfurano. Uma possível explicação para este comportamento poderá ser o facto de esta estrutura apresentar o menor volume mesoporoso e área externa, relativamente aos outros zeólitos estudados. Por outro lado, ao ser uma estrutura monodimensional, é mais susceptível à ocorrência de eventuais fenómenos de envenenamento e consequente desactivação, não trazendo vantagem a maior largura dos seus poros de anéis de 12 membros <sup>[48]</sup>.

Os rendimentos obtidos para MCM-22 e MFI, são bastante semelhantes, com uma ligeira diferença no rendimento inicial. Como tal, entre estes dois, escolheu-se para a acompanhar o BEA num estudo mais aprofundado, o zeólito MCM-22, contribuindo para esta escolha o facto de esta estrutura ser muito pouco explorada como catalisador neste tipo de reacções. Por outro lado, já existe um conhecimento aprofundado das características desta estrutura por parte do Grupo de Investigação onde foi realizado este trabalho.

#### 4.1.1.3. Estudo do efeito da razão Si/Al

Estudou-se a influência da razão Si/Al na estrutura BEA uma vez que foi este o catalisador onde se verificaram rendimentos superiores. Como já se tinha estudado a razão Si/Al=12,5, comparou-se agora os rendimentos, usando razões Si/Al igual a 32 e a 75, presentes na figura 49.

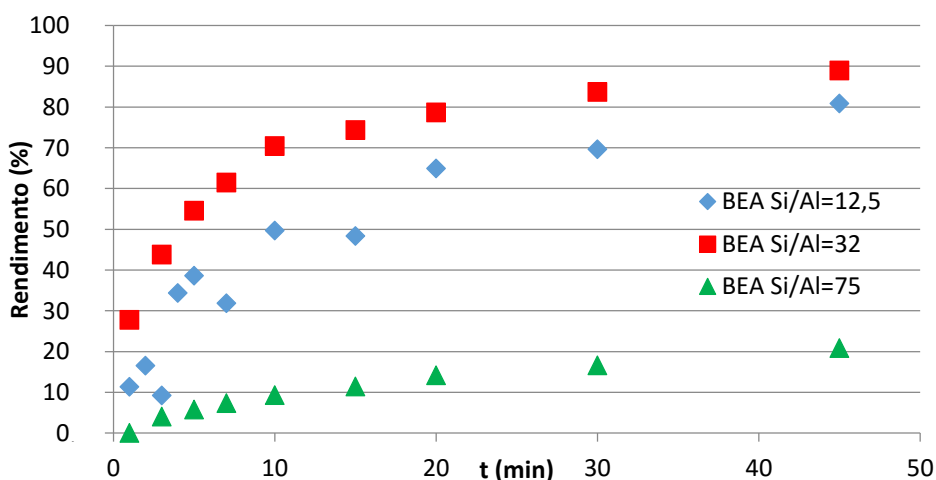


Figura 49 - Importância da razão Si/Al na síntese do 2-acetilfurano, usando zeólitos do tipo BEA

#### iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

A influência da razão Si/Al foi já estudada por outros autores, por exemplo por Sreedhar *et al*<sup>[75]</sup>. Apesar de este autor ter estudado o substrato anisol, teceu algumas considerações sobre a fraca influência das alterações da razão Si/Al (Si/Al de 15 e 25) nos rendimentos obtidos, baseado no estudo de Corma *et al*<sup>[76]</sup> que ainda assim prefere maiores razões Si/Al devido às maiores hidrofobicidades adquiridas. No entanto, outros autores parecem estar em desacordo relativamente a este assunto. Por exemplo, Richard *et al*<sup>[56]</sup> para o benzofurano, Gaare *et al*<sup>[57]</sup> e Derouane *et al*<sup>[62]</sup> para o anisol, já tinham concluído acerca da importância da razão Si/Al, como factor influenciador do turnover frequency (TOF), nomeadamente do aumento do teor de alumínio como causador do aumento de polaridade e efeitos de adsorção competitiva<sup>[62]</sup>.

Através da figura anterior, corrobora-se a importância da razão Si/Al no rendimento da reacção de acilação de Friedel-Crafts do furano. Verifica-se que o comportamento catalítico dos zeólitos para esta reacção depende significativamente da razão Si/Al, isto é, depende da acidez do catalisador. Sendo os átomos de alumínio a fonte dos centros ácidos que catalisam a reacção, verifica-se que um teor em alumínio mais moderado, como no caso do BEA 32, proporciona melhores rendimentos face a um maior teor que corresponderá a uma maior acidez, como no BEA 12.5. No entanto, esta moderação tem limites, ao ponto de se verificar que quando se diminui este teor em alumínio ainda mais, para cerca de metade, como no BEA 75, o rendimento de 2-acetilfurano diminui quase 70%.

Pelas figuras 42 e 43, representativas da distribuição da mesoporosidade, apresentados no capítulo 3, verifica-se também que os mesoporos tem diâmetros maiores na amostra BEA 32 e existem também em maiores quantidades. Portanto, esta diferença de rendimentos não está só dependente das razões de Si/Al, mas sim também da distribuição de tamanho e quantidade de mesoporos.

#### 4.1.1.4. Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos

Após estudar o comportamento dos zeólitos de partida, foi-se estudar a influência dos tratamentos de dessilicação para assim se concluir qual a importância destes tratamentos nas reacções de acilação.

- **MOR 10**

Na figura 50, apresenta-se os resultados relativos à acilação do furano usando como catalisadores a amostra do zeólito MOR dessilicada e a de partida de acordo com o que se encontra descrito no capítulo 2.

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

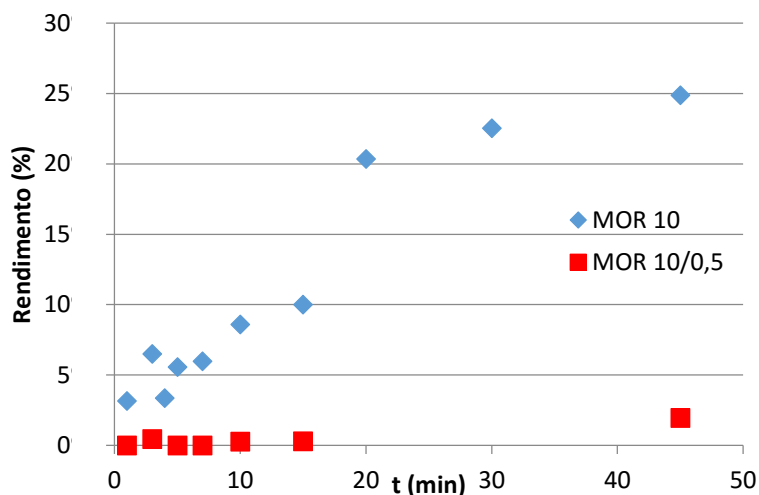


Figura 50 - Rendimento do 2-acetilfurano usando MOR e MOR dessilicada

Verifica-se que a reacção catalisada com recurso à mordenite dessilicada reduziu em muito a produção do heteroaromático acetilado. As razões para este comportamento podem ficar a dever-se a uma fraca interacção do reagente com o catalisador devido à fraca acidez do mesmo. Na verdade, a utilização da elevada concentração de NaOH durante o tratamento de dessilicção levou a uma perda acentuada de acidez, tal como já foi verificado em estudos anteriores [77]. Por outro lado, não será de excluir a oclusão dos microporos com detritos de espécies extra-rede formadas como consequência da dessilicção e que causam a obstrução parcial da porosidade do catalisador.

- **MFI 15**

Na figura 51, apresenta-se os resultados relativos à acilação do furano usando como catalisadores a amostra do zeólito MFI dessilicado e a de partida, de acordo com o que se encontra descrito no capítulo 2.

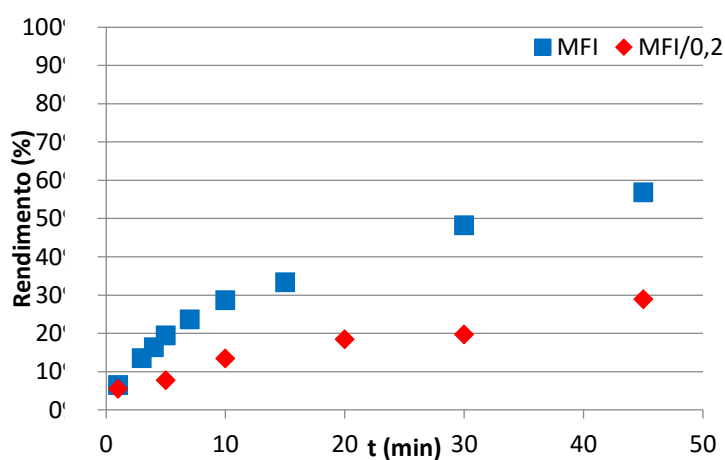


Figura 51 - Rendimento do furano em 2-acetilfurano usando MFI e MFI dessilicado

Pelos dados obtidos na figura anterior, verifica-se, à semelhança do ocorrido para a estrutura MOR, que a dessilicação aplicada à estrutura MFI, não beneficiou a formação de produto acilado, não obstante o incremento de volume mesoporoso como se verifica na tabela 23 do capítulo 3. Pode-se apontar como uma das causas prováveis do decréscimo de rendimento verificado, a acumulação de detritos provenientes da dessilicação nas entradas dos poros que dificultam o acesso aos centros ácidos. No entanto, seriam precisas mais análises de caracterização a estas estruturas para se comprovar a ocorrência deste fenómeno, como adsorção de piridina seguida de FTIR ou RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ .

Kore *et al* <sup>[6]</sup> testaram dois zeólitos MFI hierárquicos obtidos a partir de modificações realizadas durante a síntese. Não houve comparação face ao material de partida para o substrato furano, pelo que se utilizará uma vez mais, o substrato tiofeno. Os rendimentos em 2-acetiltiofeno subiram de 30 para 71 e 94%, ou seja, o aumento de volume mesoporoso aumentou em muito o rendimento, sendo que uma das amostras de MFI hierárquico é quase exclusivamente mesoporoso ( $V_{\text{meso}}=1.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Como tal, a diminuição de rendimento observado no presente estudo contrariou o verificado no artigo citado, o que estará certamente relacionado com o modo de preparação do zeólito hierárquico que foi substancialmente diferente.

- **MCM-22**

Relativamente ao zeólito MCM-22 foi realizado um estudo mais aprofundado dos efeitos do tratamento de dessilicação, tendo-se variado a concentração de NaOH, uma vez que se trata de uma estrutura zeolítica muito pouco explorada neste tipo de reacções. Algumas amostras foram ainda sujeitas a um tratamento ácido posterior, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2. Os resultados obtidos na acilação do furano mostram-se nas figuras 52 e 53.

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

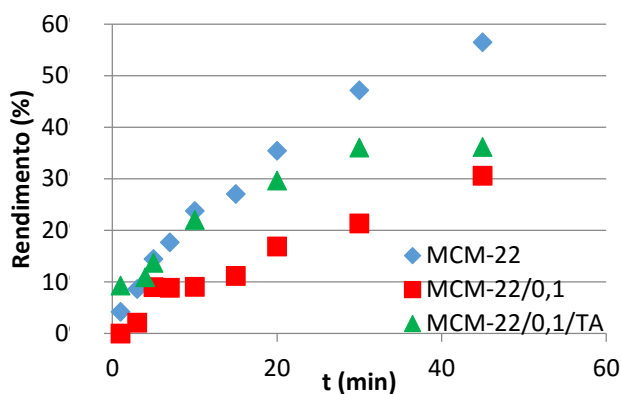


Figura 52 – Rendimento de 2-acetilfurano usando MCM-22 e MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA

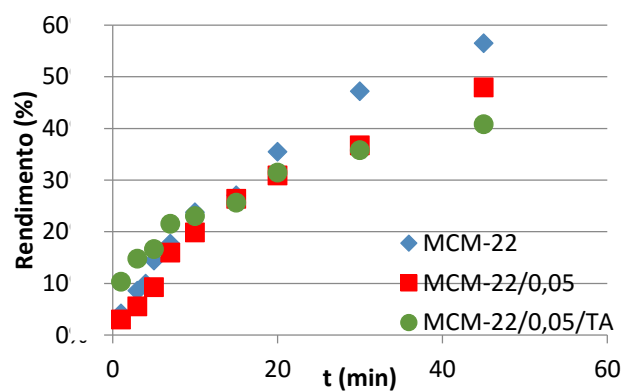


Figura 53 – Rendimento de 2-acetilfurano usando MCM-22, MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA

Verifica-se que o zeólito de partida continua a apresentar melhores rendimentos finais que os tratados, tal como observado para a MOR e o MFI. A partir da figura 53, verifica-se que o rendimento inicial do MCM-22/0.05 foi muito próximo ao do MCM-22. Posteriormente, testando o MCM-22/0.05/TA, verificou-se apenas maiores rendimentos iniciais fruto da geração de mesoporosidade obtida após a dessilicação e da regeneração de centros ácidos de Brönsted e Lewis após o tratamento ácido<sup>[34]</sup>. Esta regeneração que ocorreu terá sido fruto da extracção de alumínio da estrutura da rede cristalina seguida de reposição do alumínio como espécies extra-rede nas entradas das supercavidades devido à maior dificuldade de remoção dessas espécies EFAL dos poros, causando também um incremento na concentração de ácidos de Brönsted, que se tornaram acessíveis após o tratamento ácido <sup>[34]</sup>.

Apesar de se ter verificado quase não existir diferenças nos volumes porosos do MCM-22/0.05 e MCM-22/0.1, tabela 23, a verdade é que a diferença é grande nos resultados da acilação do furano. Machado *et al* <sup>[34]</sup> referem como causa da redução do comportamento catalítico da amostra MCM-22/0.1 para a isomerização do *m*-xileno, a extracção de alumínio e silício que impôs uma perda significativa de cristalinidade e redução do volume microporoso. A aplicação do tratamento ácido a uma estrutura, já de si danificada como o MCM-22/0.1, e a extracção de alumínio do acesso às supercavidades e dos canais sinusoidais, provocou um decréscimo no volume microporoso e uma grande perda de massa, transformando a estrutura de 2D em 3D favorecendo o maior e mais fácil movimento difusional das moléculas<sup>[34]</sup>, traduzindo-se num maior rendimento para a amostra MCM-22/0.1/TA, como verificado na figura 52.

Já os maiores rendimentos finais obtidos, que foram para o MCM-22, MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA, surgem associadas aos maiores volumes microporosos e aos mesoporos de menores dimensões, como se verifica pela figura 44 (distribuição poros MCM-22). Estes factos, sugerem a utilização destes menores poros pelos reagentes para se difundirem aos centros ácidos das amostras.

- **BEA**

De seguida, foi-se estudar a estrutura com maior potencial para este tipo de reacção das quatro estruturas em estudo, o zeólito BEA. Foi estudado o efeito do tratamento de dessilicação e de dessilicação + tratamento ácido em amostras do zeólito BEA com razões Si/Al de 12.5 e 32.

### BEA 12.5

Para o BEA 12.5, testou-se para além deste, o dessilicado e o material correspondente com tratamento ácido, tendo-se comparado de seguida o rendimento destes. Pela figura 54, verifica-se ao longo de todo o intervalo de tempo considerado, um melhor rendimento para o zeólito com tratamento ácido. Já a amostra dessilicada é favorável ao comercial apenas na parte inicial da reacção (até aos 5 min), visto que depois o rendimento diminui.

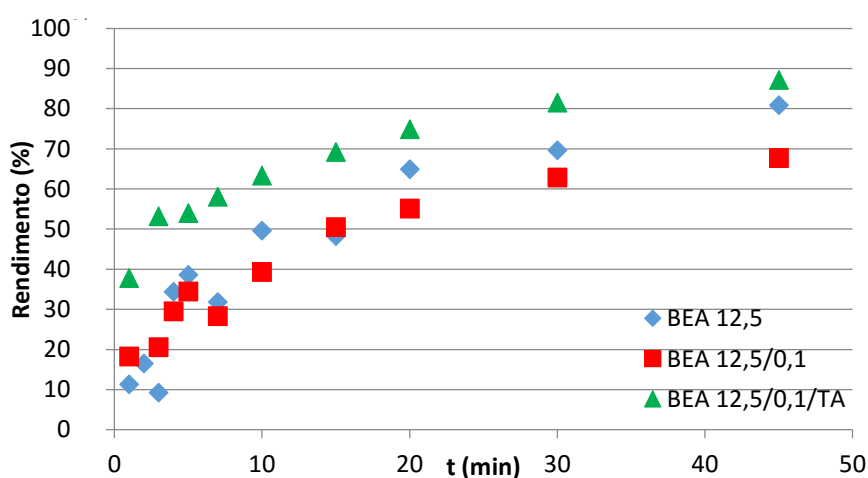


Figura 54 - Rendimentos do furano em 2-acetilfurano usando BEA 12.5, BEA 12.5 dessilicado e BEA 12.5/0.1/TA

Kore *et al*<sup>[6]</sup> testou duas amostras diferentes de zeólito BEA, um de partida e outro hierárquico tratado durante a síntese, à reacção de acilação do furano. Os volumes microporosos praticamente se mantiveram iguais, já o volume mesoporoso passou de 0.21 para 0.48 cm<sup>3</sup>/g. Associado a este incremento na porosidade, está também o aumento de rendimento de 2-acetilfurano passando de 51 para 79% e a praticamente igual selectividade situada nos 91-92%. Concluíram que a acessibilidade das moléculas de reagentes aos centros ácidos localizados na entrada dos poros ou ligeiramente dentro dos canais e a difusão aumentada dos reagentes/produzidos através dos mesoporos inter-cristalinos são responsáveis pela alta actividade catalítica.

Verifica-se, à semelhança do que aconteceu para o MCM-22, a importância da microporosidade no rendimento final, apesar dos diferentes tipos de estrutura, em que o BEA possui uma estrutura tridimensional de canais e em que o MCM-22 tem uma estrutura constituída por canais e cavidades. A maior mesoporosidade do BEA 12.5/0.1 face ao BEA 12.5 contribui para maiores rendimentos iniciais, no entanto, a partir de certo instante, quando se prevê que já

muitos mesoporos estão bloqueados por produtos da reacção que não foram desadsorvidos, associado ao bloqueamento dos poros por detritos da dessilicação<sup>[42]</sup>. Como já referido anteriormente, a realidade deste trabalho foi ligeiramente diferente do artigo anteriormente citado, pois o método de obtenção de mesoporosidade foi diferente, acarretando problemas adicionais, como a acumulação de detritos de dessilicação que terá ocorrido à entrada dos poros da amostra BEA 12.5/0.1, contribuindo para o mais rápido envenenamento e menor rendimento final.

Wang *et al* <sup>[42]</sup>, apesar de ter feito alquilações de Friedel-Crafts do benzeno e do mesitileno, verificou que os tratamentos pós-síntese promotores da obtenção de zeólitos hierárquicos facilitou o acesso aos centros ácidos de Brønsted, devido à introdução de mesoporos adicionais, o que poderá explicar o melhor rendimento verificado para o BEA 12.5/0.1/TA.

Pelo simples facto dos resultados da caracterização da acidez, terem sido algo inconclusivos e estarem incompletos para esta estrutura, optou-se por não incluir a sua discussão na justificação dos resultados catalíticos da síntese do 2-acetilfurano.

## BEA 32

Finalmente, estudou-se o zeólito BEA com razão de Si/Al igual a 32. Como verificado no ponto 4.1.3 deste capítulo, este foi o BEA cuja razão Si/Al proporcionou melhores rendimentos em 2-acetilfurano, além de que, de todos os zeólitos de partida, também foi o que deu melhores resultados. Começou-se por fazer a comparação do zeólito de partida com o respectivo dessilicado, com o intuito de se retirar conclusões acerca do tratamento básico no comportamento catalítico do material, fazendo de seguida, a reacção utilizando o material com tratamento ácido, tendo-se obtido a figura 55.

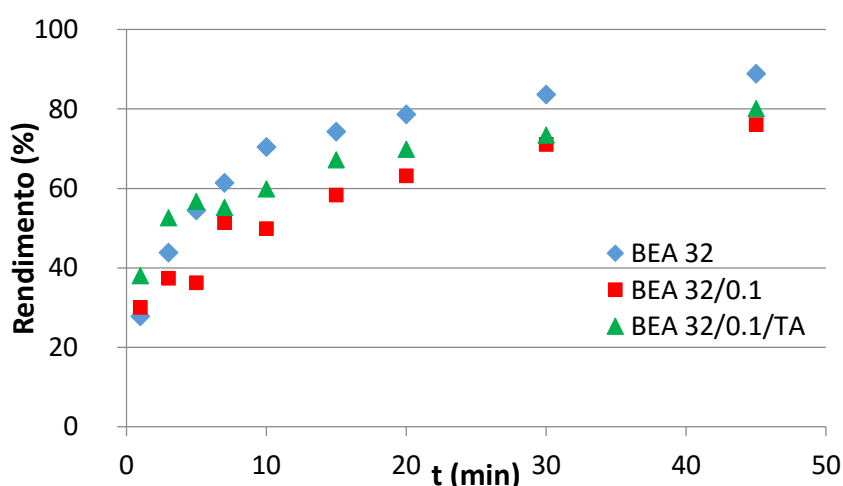


Figura 55 – Rendimento de 2-acetilfurano usando BEA 32, BEA 32 dessilicado e BEA 32/0,1/TA

De acordo com a figura 55, verifica-se que a dessilicação não trouxe qualquer vantagem na melhoria do catalisador face ao seu material de partida. Verifica-se que a mesma concentração

de NaOH aplicada na dessilicação de uma estrutura com maior razão Si/Al, na obtenção no BEA 32/0.1, podendo-se equiparar este efeito ao posterior rendimento catalítico que uma maior concentração de NaOH aplicada na dessilicação de uma mesma estrutura, MCM-22/0.1 face a MCM-22/0.05, onde se obtém igualmente uma grande perda de massa<sup>[34]</sup> e decréscimo de rendimento observado.

Porém, o BEA 32/0.1/TA oferece um maior rendimento à reacção nos instantes iniciais face à amostra inicial, podendo contribuir para isso a maior dimensões dos mesoporos verificados na figura 43. Esta amostra foi posteriormente ultrapassada a partir do tempo reaccional 5-7 min pelo BEA 32, podendo para isso contribuir a maior área externa e volume poroso total desta última, visto que a diferença entre volumes mesoporosos não foram assim tão grandes. Note-se que o rendimento final de BEA 32/0.1 e BEA 32/0.1/TA é praticamente igual a partir dos 30 min, o que muda é o rendimento verificado até se chegar a este tempo, em que é sempre maior no BEA 32/0.1/TA. Este facto é sustentado por Wang *et al* <sup>[42]</sup>, em que a maior existência de mesoporos facilita o acesso aos centros ácidos de Brönsted, oferecendo ao material com tratamento ácido uma maior actividade catalítica face ao material apenas dessilicado.

Apesar destas três amostras não terem sido analisadas relativamente à sua acidez, é expectável que de certa forma o comportamento para a acidez do BEA 32 seja idêntico ao do MCM-22, ligeiramente semelhante ao que aconteceu no BEA 12.5, quanto mais não seja o efeito de cada tipo de tratamento na concentração de centros ácidos na amostra.

#### 4.1.2. Síntese da *p*-metoxiacetofenona a partir do anisol

O anisol é, provavelmente, o substrato mais usado no estudo de reacções de substituição electrofílica aromática. Trata-se de um composto simples que, em termos de reactividade, pouco difere do benzeno, pois os efeitos electrónicos do grupo metóxido são pequenos e os efeitos estéreos pouco significativos. Sendo assim, para fins comparativos, foi introduzido neste estudo. A acilação do anisol consistiu numa reacção a 60°C, de anisol com anidrido acético, numa razão molar de 1:5, usando como zeólitos como catalisadores. O anisol pode reagir com o anidrido acético em três posições, na posição *orto*, *meta* ou *para*. No entanto, o grupo metóxi-, para além de ser activador do anel, é *orto/para* director. Quer isto dizer, que a próxima reacção em que o anisol participar, o ataque do electrófilo dar-se-á na posição *orto* ou *para* pelo que poderão surgir problemas de selectividade. No entanto, devido ao impedimento estéreo, a reacção tenderá a dar-se com maior facilidade na posição *para* (menos impedida). A selectividade da *p*-metoxiacetofenona ultrapassa os 98%<sup>[61]</sup>. A reacção estudada foi a seguinte:

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

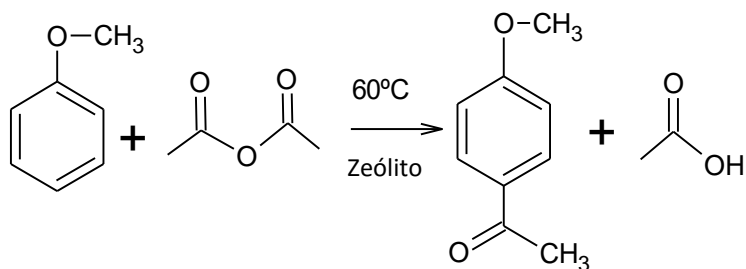


Figura 56 - Esquema reaccional da obtenção do principal produto da acilação do anisol, *p*-metoxiacetofenona

Com as duas principais estruturas a estudar mais aprofundadamente já seleccionadas, a partir dos testes catalíticos para a síntese do 2-acetilfurano, procedeu-se agora à acilação do anisol usando como catalisadores as estruturas do tipo BEA e MCM-22.

#### 4.1.2.1. Estudo do efeito da estrutura do catalisador

Para a realização deste estudo foram seleccionadas as estruturas MCM-22 e BEA, tendo-se optado nesta última pela razão Si/Al=12.5, de modo a que a acidez dos dois zeólitos fosse mais próxima, tendo-se obtido a figura 57

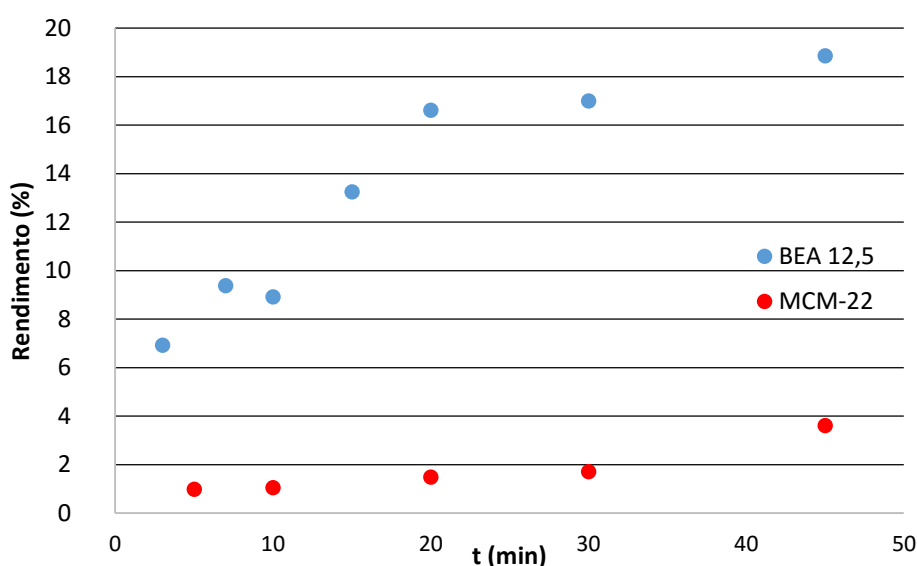


Figura 57 - Variação do rendimento em função do tempo para a acilação do anisol com os catalisadores BEA 12.5 e MCM-22

Guidotti *et al* [55] já tinham realizado um estudo entre BEA (Si/Al=15) e MCM-22 (Si/Al=17) na acilação do anisol, apesar de ter utilizado diferentes condições reaccionais, tendo verificado que o rendimento a partir de MCM-22 aumenta continuamente, como se o catalisador não sofresse desactivação. Contudo, concluiu que este comportamento é uma confirmação de que o processo de acilação ocorre essencialmente nos centros ácidos protónicos de Brönsted das cavidades externas onde a desactivação pela adsorção irreversível de produtos de reacção são menos prováveis face aos centros internos que são fortemente desactivados. Já o catalisador BEA permitiu obter melhores rendimentos, mas o rendimento estabilizou, estando o material sujeito a

#### iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

uma drástica desactivação que causa perda de actividade catalítica, pois os centros activos desta estrutura situam-se no interior dos sistemas de canais de microporos.

Dadas as proximidades dos valores das razões Si/Al, a utilização de diferentes condições reaccionais é a mais provável causa de diferentes resultados obtidos. Mais uma vez, prevê-se que o sistema poroso, cujo volume microporoso é quase igual ao mesoporoso para o MCM-22, mas que para o BEA o volume mesoporoso é mais do dobro do seu volume microporoso, tenha alguma relevância no comportamento catalítico verificado. Nota-se também, que a diferença entre a microporosidade nas duas estruturas é praticamente nula, pelo que a presença de mesoporosidade no BEA 12.5 também é o dobro face ao mesmo tipo de volume existente no MCM-22. À semelhança do verificado por Guidotti *et al* [55], o material MCM-22 parece ainda não ter estabilizado a sua actividade catalítica ao invés do material BEA 12.5 que parece mais próximo de um rendimento constante, podendo a reacção estar próxima do equilíbrio.

#### 4.1.2.2. Estudo do efeito da razão Si/Al

Tal como foi feito para a acilação do furano, foi-se fazer uma comparação entre duas razões de Si/Al diferentes para uma mesma estrutura, mais uma vez para o BEA, que tinha sido a mais promissora no estudo atrás realizado (ponto 4.1.1.3.). Os resultados apresentam-se na figura 58.

Desta vez, não se incluiu o zeólito BEA 75, pois esta amostra apresentou rendimentos muito baixos ao longo de todo o tempo de reacção na acilação do furano.

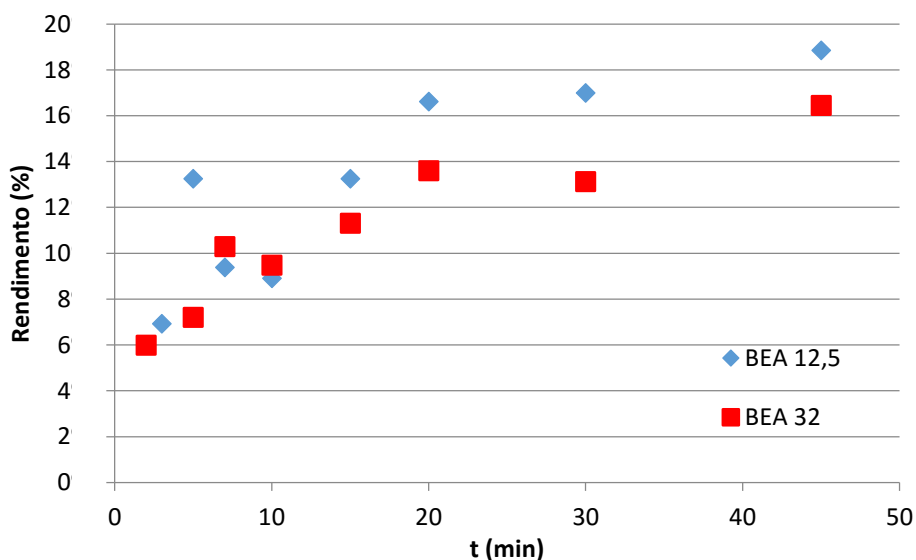


Figura 58 - Comparação entre diferentes razões Si/Al para uma mesma estrutura, BEA, na acilação do anisol

Sreedhar *et al* [75], obteve rendimentos de 17.6 e 17.2 para zeólitos BEA com razões Si/Al de 15 e 25, respectivamente, concluindo de seguida a não grande importância da razão Si/Al. No entanto, neste trabalho, verificou-se que o BEA 12.5 teve rendimento no final da reacção de

quase 19% e o BEA 32 de 16.5%, sendo que esta diferença de rendimento parece indicar um melhor desempenho do catalisador mais ácido.

Ao contrário do que se registou no caso do furano, uma menor razão Si/Al favorece o rendimento da reacção, principalmente na sua fase final. Além da diferença de razão Si/Al, sendo os átomos de alumínio os que contribuem para o maior número de centros ácidos, também as diferenças de porosidade podem estar na génese desta ligeira diferença, tendo o BEA 12.5 mais microporos (+0.03 cm<sup>3</sup>/g) e o BEA 32 mais mesoporosos (+0.12 cm<sup>3</sup>/g). Aparentemente, neste caso, a maior quantidade de mesoporos não contribui para uma melhor actividade catalítica

Os baixos rendimentos obtidas estarão relacionadas com o facto do produto da acilação do anisol ser fortemente inibidor da reacção<sup>[55]</sup>, muito devido ao maior volume do anisol (62.4 cm<sup>3</sup>/mol) que é quase o dobro face ao do furano (36.4 cm<sup>3</sup>/mol) <sup>[67]</sup>.

#### 4.1.2.3. Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos

Apresenta-se de seguida o estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos na reacção de acilação do anisol bem como a comparação com os zeólitos de partida. Como já referido anteriormente, as estruturas seleccionadas para este estudo foram o MCM-22 e BEA.

- **MCM-22**

Face ao baixo rendimento demonstrado pelo MCM-22 na acilação do anisol, considerou-se o intervalo de tempo reaccional até às 4 horas (240 min), para estudar a evolução do rendimento num maior intervalo de tempo, tendo-se obtido a figura 59.

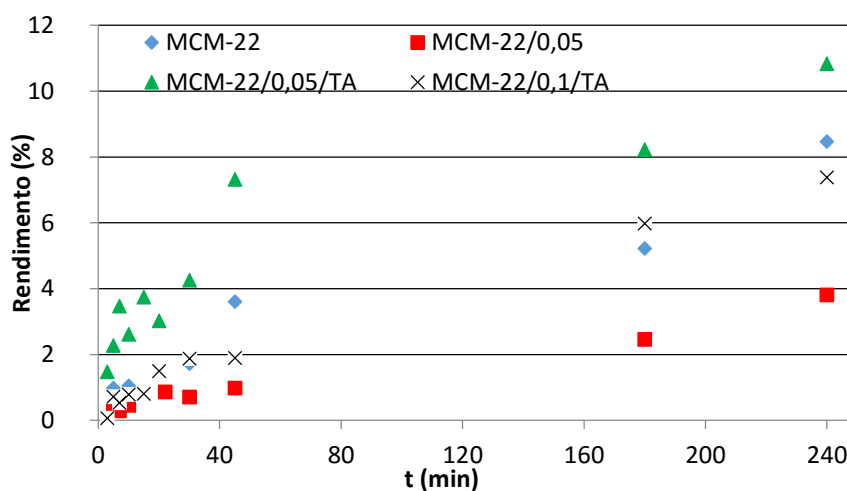


Figura 59 – Rendimento de *p*-metoxiacetofenona usando MCM-22, MCM-22/0,05 e MCM-22/0,05/TA e ainda MCM-22/0,1/TA

Nota-se pela figura 59, um decréscimo no rendimento para a estrutura dessilicada testada. No entanto, após ser sujeita a tratamento ácido, a amostra MCM-22/0.05/TA melhorou o rendimento face ao dessilicado e inclusivamente face ao material de partida. Tendo o

MCM-22/0.05/TA e o MCM-22/0.05 o mesmo volume micro e mesoporoso, assim como distribuição de porosidades semelhantes, concluiu-se que desta vez não são os volumes porosos que têm maior relevância, mas sim a razão Si/Al e os centros ácidos da amostra catalítica.

Para além de ter uma razão Si/Al superior, o MCM-22/0.05/TA (14.9 contra 12.9 do MCM-22/0.05), também possui uma maior quantidade de centros ácidos, quer de Brönsted, quer de Lewis, centros esses tornados mais acessíveis após o tratamento ácido. Aliás, verifica-se que quanto maior o número total de centros ácidos, maior o rendimento para esta reacção com este tipo de estrutura, apresentando o MCM-22 e o MCM-22/0.1/TA valores muito semelhantes a este nível. No entanto, como já referido estes centros ácidos não são criados, apenas são desobstruídos com recurso à lavagem ácida que os torna acessíveis aos reagentes que vêm assim aumentada a sua difusão, através da remoção dos detritos produzidos durante a dessilicação [34].

- **BEA**

Passando à estrutura cujos resultados se demonstraram ser mais promissores para a obtenção da *p*-metoxiacetofenona, testaram-se algumas amostras com estrutura BEA.

### BEA 12.5

À semelhança do estudo realizado em 4.1.4, testaram-se as amostras BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0.1/TA, obtendo-se os resultados da figura 60.

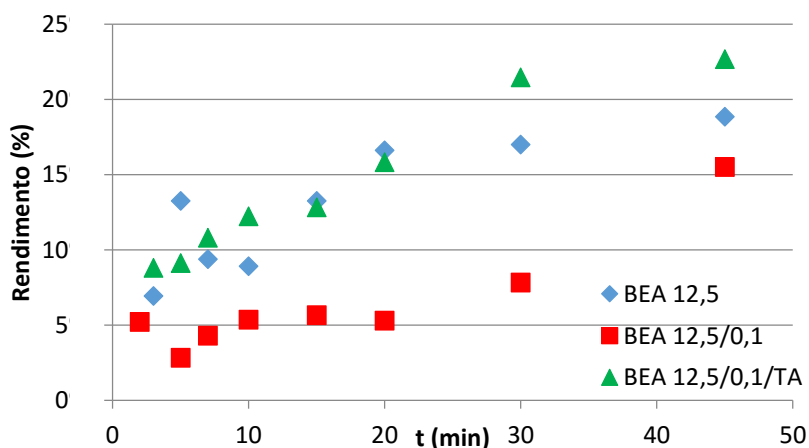


Figura 60 – Rendimento de *p*-metoxiacetofenona usando BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0.1/TA

Os resultados catalíticos obtidos com esta estrutura para este substrato, tiveram ordens semelhantes aos obtidos para o furano, apesar das diferenças nos rendimentos. Para não se cair em repetições, e mesmo na ausência de dados de caracterização de acidez a partir da adsorção de piridina para esta estrutura, verifica-se à semelhança do que acontece para o furano que a maior mesoporosidade contribui para os maiores rendimentos e mais rápidas difusões das espécies reaccionais, apesar de a partir de certo instante, quando se prevê que já muitos

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

mesoporos estejam bloqueados por produtos da reacção que não foram desadsorvidos adequadamente, os centros ácidos mais à superfície da mesma é que determinam o rendimento final da reacção, cuja actividade torna-se mais representativa na boca dos poros [55]. Já Rohan *et al* [61], tinham concluído acerca do papel desactivador da *p*-metoxiacetofenona que inibe a sua própria produção, tendo concluído que a utilização de excesso de anisol diminuía a ocorrência deste fenómeno, assim como possíveis poli-acilações. Mais uma vez, verifica-se que os detritos da dessilicação prejudicam a difusão dos reagentes [42], e conseqüentemente o rendimento da reacção de acilação de Friedel-Crafts.

Pelo simples facto dos resultados da caracterização da acidez, terem sido algo inconclusivos e estarem incompletos para esta estrutura, optou-se por não incluir a sua discussão na justificação dos resultados catalíticos da síntese do *p*-metoxiacetofenona.

### BEA 32

Relativamente à amostra BEA 32, cuja razão Si/Al mostrou um comportamento catalítico menos promissor, apresenta-se na figura 61, o desempenho catalítico da amostra de partida e da amostra BEA 32/0.1/TA, isto é após ser sujeita a tratamento ácido após a dessilicação, podendo observar-se um comportamento idêntico ao que se verificou anteriormente para o zeólito BEA 12.5.

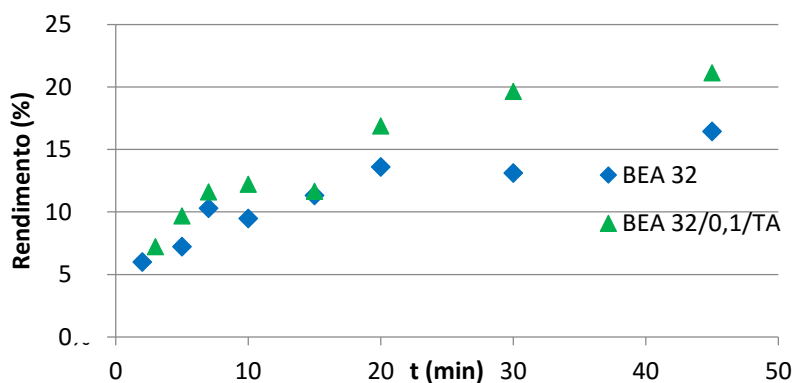


Figura 61 – Rendimento de *p*-metoxiacetofenona usando BEA 32 e BEA 32/0,1/TA

À semelhança do verificado para as amostras BEA 12.5 e seus sucedâneos, a amostra BEA 32/0.1/TA apresentou melhores rendimentos. Esta última amostra apresentava uma elevada quantidade de mesoporos de maiores dimensões, assim como um maior volume mesoporoso. Este maior volume mesoporoso e maiores mesoporos facilita a difusão das espécies reaccionais e contribuem para diminuição do envenenamento do catalisador, que é desactivado pela adsorção competitiva das moléculas de produto que bloqueiam os centros activos e não permite aos reagentes alcançá-los[6].

Apesar de diferentes condições reaccionais, Sreedhar *et al* [75] obteve 17.6% para um BEA com Si/Al=15 e 17.2% para um BEA com Si/Al=25. Neste trabalho, o BEA 12.5 teve 18.9% e o

BEA 32 teve 16.5%, alertando para a importância do maior teor de alumínio para um maior rendimento, mas estando o rendimento quase sempre na mesma gama de valores.

Apesar destas três amostras não terem sido analisadas relativamente à sua acidez, é expectável que de certa forma o comportamento para a acidez do BEA 32 seja idêntico ao do MCM-22, ligeiramente semelhante ao que aconteceu no BEA 12.5, quanto mais não seja o efeito de cada tipo de tratamento na concentração de centros ácidos na amostra.

#### 4.1.3. Síntese da 2-acetilpirrole a partir do pirrole

A acilação do pirrole consistiu numa reacção, a 60°C, tendo como agente acilante o anidrido acético, numa razão molar de 1:5, usando zeólitos como catalisadores. A escolha deste substrato veio no âmbito de se prosseguir a acilação de Friedel-Crafts usando zeólitos num substrato heteroaromático e monocíclico. A escolha do pirrole face ao tiofeno, deveu-se à menor selectividade do pirrole o que seria sempre um desafio e ao comportamento semelhante do tiofeno e do furano, em termos de rendimentos e reactividades, verificado por Álvaro *et al.*<sup>[54]</sup>

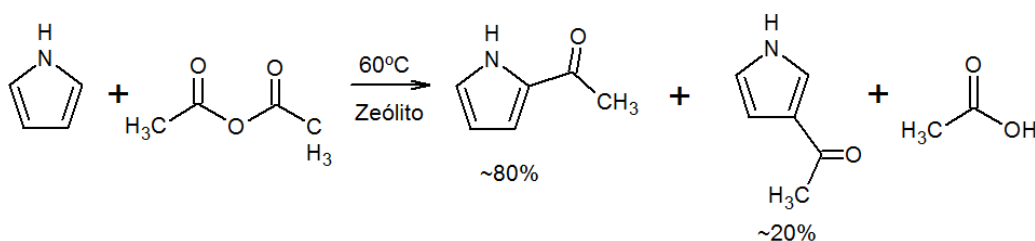


Figura 62 - Esquema reaccional da obtenção do principal produto da acilação do anisol, 2-acetilpirrole e 3-acetilpirrole

O pirrole pode reagir numa posição adjacente ao azoto (posição 2) ou no carbono mais abaixo (posição 3). Devido à estabilização por ressonância do anel aromático com recurso ao par de electrões não ligantes do azoto, a respectiva acilação dá-se maioritariamente na posição 2, com aproximadamente 80% de selectividade<sup>[54]</sup>. Esta diferença de selectividade face à mesma reacção com o furano, deve-se à maior aromaticidade e basicidade do pirrole.<sup>[66]</sup>

À semelhança do que foi feito para os substratos furano e anisol, sendo que cada substrato é único e tem propriedades únicas, procedeu-se agora à acilação do pirrole, seguindo os mesmos estudos feitos anteriormente, com intuito de verificar a existência de alterações a nível catalítico, recorrendo a estruturas do tipo BEA e MCM-22, a estruturas BEA com diferentes rácios Si/Al e estruturas do tipo MCM-22 e BEA sujeitas a tratamentos químicos.

#### 4.1.3.1. Estudo do efeito da estrutura do catalisador

A nível de estrutura, verifica-se mais uma vez que a do tipo BEA favorece a reacção, como se pode ver na figura 63, quando se usa razões Si/Al de valores muito próximos. Mais uma vez, o maior volume poroso, em particular o mesoporoso, favorece a acilação do pirrole em 2-acetilpirrole. Tal como aconteceu para o furano que possui um diâmetro semelhante ao do pirrole, verifica-se que ambas as acilações ocorrem favoravelmente na estrutura BEA, sendo que o BEA possui um sistema tridimensional de canais interligados e que o MCM-22 possui um conjunto de sistema de canais e cavidades característicos da estrutura.

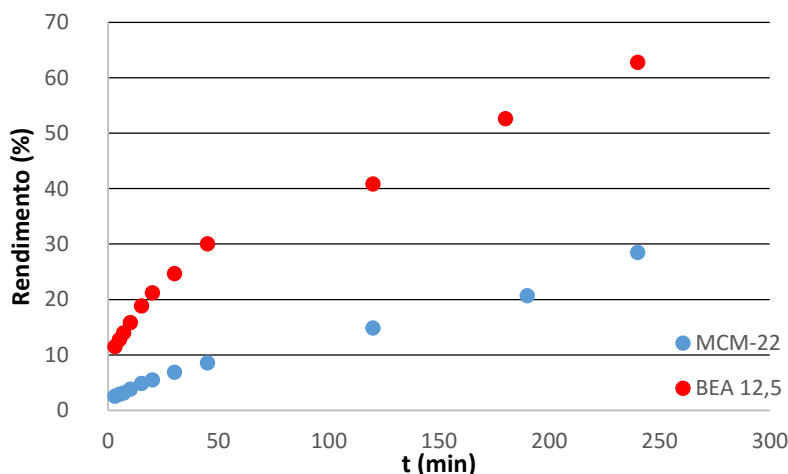


Figura 63 - Importância do tipo de estrutura na acilação do pirrole

Álvaro *et al* <sup>[54]</sup> obteve rendimentos de 28% em 2-acetilpirrole e 7% em 3-acetilpirrole ao fim de 10 minutos, traduzindo-se em selectividades de 80% do 2-acetilpirrole que se manteve ao fim de 8 horas, obtendo-se 72% de 2-acetilpirrole e 17% de 3-acetilpirrole, a 60°C, utilizando um BEA com Si/Al=12.

Já os rendimentos verificados, independentemente das estruturas utilizadas, foram inferiores aos obtidos por Álvaro *et al* <sup>[54]</sup>. Estes resultados foram também inferiores à acilação do furano que é bem mais rápida e selectiva, pois no pirrole dá a acilação na posição  $\alpha$  e  $\beta$ . Verificaram também que o pirrole é mais adsorvido que o tiofeno, o que pode significar envenenamento parcial do catalisador, tendo verificado que para este substrato, a utilização de excesso de heteroaromático em nada beneficia difusão das espécies reaccionais e os rendimentos, ao contrário do avançado por alguns autores para o substrato anisol <sup>[54]</sup>.

Álvaro *et al* <sup>[54]</sup> avançam ainda que o pirrole é mais  $\pi$ -excessivo que o tiofeno, devido à maior densidade electrónica do anel heteroaromático, ficando os carbonos do anel mais electronegativos, desta forma, o pirrole reagiria mais facilmente com electrófilos. Apesar da maior estabilidade da estrutura intermediária do 2-acetilfurano, a selectividade também resulta da alta susceptibilidade electrofílica do carbono na posição 3, relativamente ao carbono da posição 2. Desde outra perspectiva, a diferença na dificuldade de activação dos carbonos 2 e 3 é maior no tiofeno e furano em que a reacção ocorre essencialmente no carbono mais favorável, o da

posição 2, enquanto no pirrole esta diferença é menos acentuada e ocorre a reacção no carbono 2 e 3. No entanto, também verificaram que esta acilação só ocorre uma vez, independentemente da posição, pois após a primeira acilação, o anel aromático sofre grande decréscimo na reactividade. Kore *et al* [6] avançam também a explicação do facto da molécula de pirrole ser básica, para explicar a maior inibição dos centros activos ácidos catalíticos face ao outro substrato heteroaromático estudado, o furano.

Apesar de não se ter encontrado na literatura, estudos realizados com a estrutura MCM-22 aplicada ao pirrole, o mesmo Kore *et al* [6], compararam a conversão do pirrole numa estrutura BEA (Si/Al=20) e numa estrutura MFI (Si/Al=50), tendo conversões de 41% e 13%, respectivamente e selectividades de 76-77% face ao 2-acetilpirrole, ao fim de 30 min, a 60°C, com razões molares de 4 pirrole:5 anidrido acético. Os maiores volumes porosos e áreas externas, a maior largura dos poros característica da estrutura e a típica circulação tridimensional, associadas à menor razão Si/Al poderão estar na génese deste melhor comportamento catalítico por parte do BEA para este substrato, à semelhança do que acontece para os substratos anteriormente apresentados.

#### 4.1.3.2. Estudo do efeito da razão Si/Al

Testou-se à semelhança dos substratos anteriores qual seria a melhor razão Si/Al para o zeólito BEA, considerando a pirrole como substrato heteroaromático, tendo-se obtido os dados da figura 64.

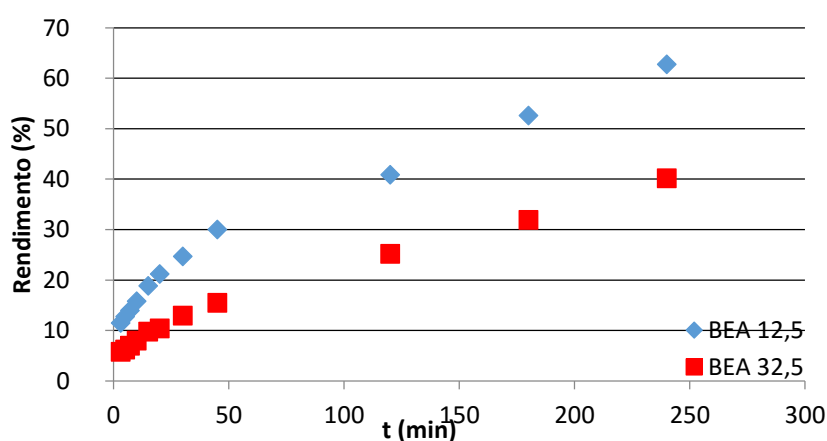


Figura 64 - Importância da razão Si/Al na síntese do 2-acetilpirrole, usando zeólitos do tipo BEA

Na linha do que sucedeu para o anisol, mas de forma mais evidente, verificou-se que maiores teores em alumínio favorecem o andamento da reacção, ao contrário do que se verificou para o furano, que prefere menores teores de alumínio para atingir maiores rendimentos. Neste caso explícito para o pirrole, é onde esta diferença é mais relevante e em que o aumento de Si/Al de 12.5 para 32, reduz o rendimento em cerca de 20%. Que seja do nosso conhecimento, nenhum

estudo publicado refere a importância da razão Si/Al aplicada nesta reacção de acilação para uma mesma estrutura zeolítica.

A maior polaridade do pirrole face aos outros dois substratos [67], poderá estar relacionada com a necessidade de um maior número de átomos de alumínio e de centros ácidos de Lewis, contribuído dessa forma para o aumento da ocorrência de interações pirrole-zeólito (centros ácidos). Desta forma, são explicados o menor rendimento e selectividade, já atrás referida, face ao furano e anisol. No entanto, aparentemente, o diâmetro das moléculas de substrato e o volume das mesmas assumem uma maior importância no rendimento final como se verifica pelo anisol e agora pelo pirrole.

#### 4.1.3.3. Estudo do comportamento dos zeólitos hierárquicos

Finalmente, foi-se comparar as amostras de partidas com as amostras hierárquicas seleccionadas do tipo BEA e MCM-22, para agora se ver o efeito dos tratamentos químicos nas reacções de acilação do pirrole.

- **MCM-22**

Para este tipo de estrutura, testaram-se apenas as amostras dessilicada com maior concentração de NaOH e respectiva amostra com tratamento ácido, verificando-se a obtenção da figura 65.

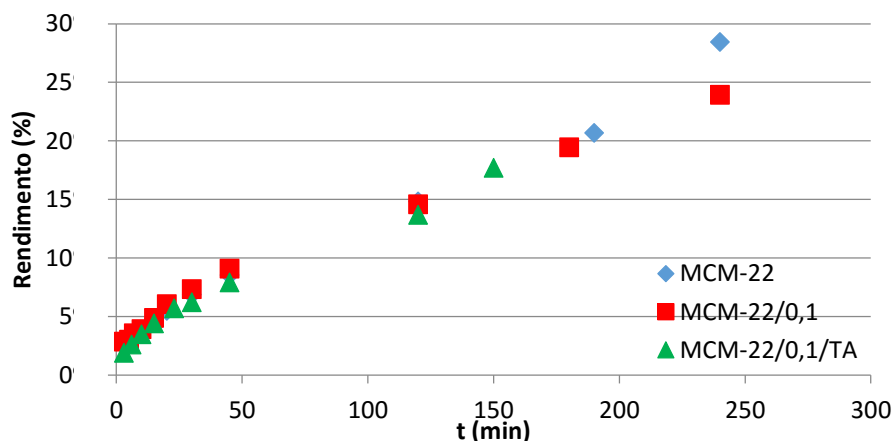


Figura 65 – Rendimento de 2-acetipirrole usando MCM-22, MCM-22/0,1 e MCM-22/0,1/TA

A primeira novidade face a estudos anteriores é a quase total sobreposição das curvas de rendimento usando o MCM-22, MCM-22/0.1 e MCM-22/0.1/TA até pelo menos às 2 horas de reacção. Isto significa que o rendimento do principal produto em nada foi afectado, pelos tratamentos químicos, assim como, as alterações de porosidade também não influenciaram o resultado.

Estes resultados não permitem concluir nada acerca do que está a ocorrer com a reacção, no entanto, o mais provável é que os tratamentos químicos efectuados, não consigam causar

um incremento de interacções entre substrato e centros activos do catalisador. Além disso, a própria insensibilidade demonstrada nos rendimentos obtidos à variação dos parâmetros físicos de porosidade da estrutura, comprova a não utilização destes, levando a crer que grande parte da reacção ocorre na superfície dos materiais catalíticos.

No entanto, embora ligeiras, já se verificam diferenças a nível da selectividade dos produtos. Sendo que o rendimento em produto principal é praticamente igual, verifica-se que a conversão total de pirrole seria de facto maior para o MCM-22/0.1, com selectividade de 73,1% e menos para o MCM-22/0.1/TA, com selectividade de 78,0%. No entanto, neste caso, pretende-se o mais próximo possível de um único produto que favorece a diminuição dos custos em técnicas e unidades de separação.

Já o MCM-22/0.1 é destes três, o material com menor razão Si/Al, ou seja, com maior densidade de centros ácidos por partícula, no entanto é o material onde o número destes acessíveis seja menor, possuindo também a maior razão ácidos de Brønsted/ácidos de Lewis, sendo também o material com maior volume poroso total. Assim sendo, sendo dos três o material mais ácido, verifica-se que todos estes factores privilegiam a maior reactividade dos reagentes, negligenciando dessa forma, a selectividade reaccional. O material MCM-22/0.1/TA com menor razão ácidos de Brønsted/ácidos de Lewis, tendo número total de centros ácidos e razão Si/Al muito próximas, embora menores, que os do MCM-22 (que tem selectividade de 76,9%), verificando-se assim, mais uma vez a relação directa entre estes dois últimos parâmetros estruturais. O material com tratamento ácido é também o que possui menor volume microporoso e maior área externa, levando a crer que o produto maioritário se forma nos centros ácidos superficiais, daí a maior selectividade. (Ver tabela 23 e 25 dos volumes porosos e centros ácidos).

- **BEA**

Surge finalmente a altura, de analisar com maior detalhe os resultados catalíticos obtidos para a aplicação da estrutura BEA à acilação do pirrole.

### **BEA 12.5**

Para a acilação do pirrole, verifica-se pela figura 66, o material que proporcionou melhor rendimento foi o BEA 12.5 de partida.

iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

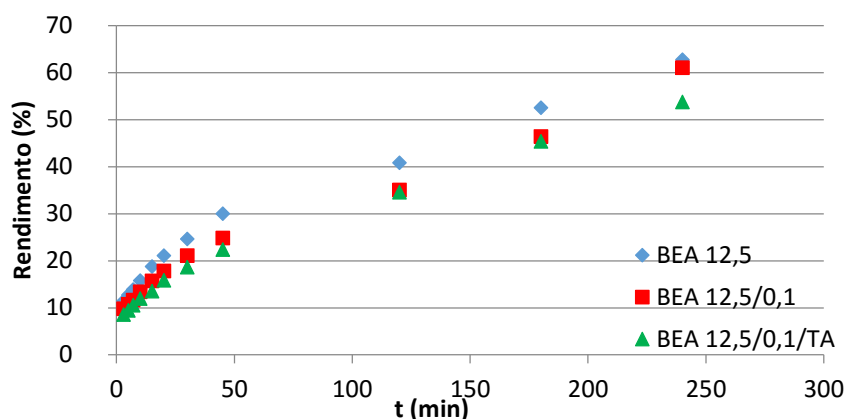


Figura 66 – Rendimento de 2-acetilpirrole usando BEA 12.5, BEA 12.5/0.1 e BEA 12.5/0,1/TA

Dos três materiais estudados agora, o BEA 12.5 era a amostra com maior volume microporoso, maior área externa e menor volume mesoporoso e aquela que apresentou rendimentos ligeiramente mais elevados.

Ao contrário do verificado para o furano, o BEA 12.5/0.1/TA foi o que apresentou um menor rendimento, não tendo a acilação do pirrole beneficiado com qualquer tipo de tratamento aplicado à estrutura zeolítica.

A selectividade face ao produto 2-acetilpirrole desceu no material BEA 12.5 de 82,9% para 81,8% na amostra BEA 12.5/0.1 e que desceu para 81,4% após o tratamento ácido. Verifica-se que a selectividade se apresentou maior para o uso do material de partida, o que contraria as conclusões obtidas para a estrutura MCM-22, levando desde logo a crer, que o comportamento de cada estrutura para cada substrato pode ser diferente devido às características únicas de cada tipo de estrutura, em associação com as diferentes características de cada substrato. Para além dos tratamentos químicos terem contribuído para a redução do rendimento em 2-acetilpirrole, também contribuíram para o decréscimo da selectividade, não demonstrando qualquer vantagem da aplicação desta estrutura com tratamentos químicos à reacção acilação do pirrole.

As diferenças de selectividade e de rendimentos não sofreram qualquer melhoria, ao contrário do verificado por Kore *et al*<sup>[6]</sup> cuja utilização dum BEA hierárquico, preparado com estas características durante a síntese, subiu a conversão de pirrole de 41 para 64%, mantendo no entanto, a selectividade de 2-acetilpirrole nos 77-78%. A maior diferença entre as conversões das suas amostras BEA testadas em relação aos volumes porosos, com o volume mesoporoso a mais do que duplicar de 0.21 para 0.48 cm<sup>3</sup>/g e o microporoso a manter-se, poderá estar relacionada com o aumento do rendimento, pois as variações dos volumes mesoporosos de BEA 12.5 para BEA 12.5/0.1 e para BEA 12.5/0.1/TA testados não foram tão significativos.

Pelo simples facto dos resultados da caracterização da acidez, terem sido algo inconclusivos e estarem incompletos para esta estrutura, optou-se por não incluir a sua discussão na análise dos resultados catalíticos da síntese do 2-acetilpirrole.

## BEA 32

Em semelhança ao que ocorreu para o BEA 12.5, a estrutura BEA 32 também apresentou melhor rendimento em 2-acetilpirrole do que o material com tratamentos químicos, como se verifica na figura 67.

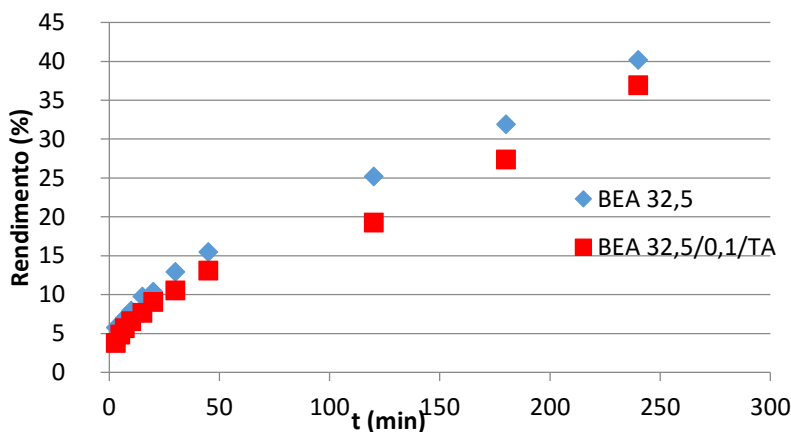


Figura 67 - Conversão do pirrole em 2-acetilpirrole usando BEA 32 e BEA 32/0.1/TA

Contrariamente ao verificado para o BEA 12.5, o BEA 32 vê a selectividade da reacção aumentar ligeiramente de 79,8% para 81,2% quando se recorre ao uso da estrutura BEA 32/0.1/TA. A possível perda de centros ácidos como consequência do tratamento de dessilicação poderá estar na origem da transformação mais selectiva do pirrole em 2-acetilpirrole. Segundo o verificado por Kore *et al* <sup>[6]</sup>, a selectividade também aumentou ligeiramente após a utilização de uma amostra de BEA hierárquico. A explicação para a não alteração significativa dos rendimentos de 2-acetilpirrole desde o BEA 32 até BEA 32/0.1/TA poderá estar uma vez mais na também não significativa alteração dos volumes porosos, ver tabela 22, face aos estudados por Kore *et al* <sup>[6]</sup>.

Apesar destas três amostras não terem sido analisadas relativamente à sua acidez, é expectável que de certa forma o comportamento para a acidez do BEA 32 seja idêntico ao do MCM-22, ligeiramente semelhante ao que aconteceu no BEA 12.5, quanto mais não seja o efeito de cada tipo de tratamento na concentração de centros ácidos na amostra.

### 4.1.4. Carbazole

No seguimento dos substratos apresentados anteriormente e testados, decidiu-se testar agora um heteroaromático tricíclico, de forma a poder-se avaliar a influência do tamanho da molécula com maior número de opções de posições de ataque, bem como a influência dos zeólitos (estrutura, porosidade e acidez) na selectividade e rendimento.

#### iv. Estudo das reacções de acilação de Friedel-Crafts com zeólitos

A ausência de estudos para este substrato não substituído e conseqüentemente de referências bibliográficas para esta reacção não permite, à partida, a assumpção de um esquema reaccional que permita prever qual o produto principal expectável.

Os resultados obtidos com recurso a amostras do tipo BEA, mais promissoras até então, foram dúbios e inconclusivos, apresentando grandes incoerências, não permitindo pois a identificação dos produtos obtidos via cromatografia gasosa. A alta insolubilidade do carbazole, que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido e dos produtos de reacção também dificultaram a análise dos produtos, através do equipamento de identificação recorrentemente utilizado. Com a colaboração da Universidade do Algarve, testou-se ainda a reacção de Friedel-Crafts clássica, onde se verificou a obtenção de 3 produtos que foram separados via TLC, mas não se conseguiram identificar todos os compostos obtidos. De qualquer forma, a possibilidade de obter um número elevado de produtos aumenta substancialmente, pois a acilação pode ocorrer com facilidade semelhante em duas posições de cada anel benzénico, podendo ainda ocorrer múltipla acilação. Este problema não era esperado nos heteroaromáticos monocíclicos, pois a entrada de um grupo acilo desactivava suficientemente o anel para que a di-acilação se tornasse improvável. No caso do carbazole, as posições reactivas dos dois anéis benzénicos estão suficientemente afastadas para que possam ocorrer acilações múltiplas na mesma molécula. Este estudo teve um carácter meramente exploratório, mas importante por ter demonstrado, pela primeira vez, que é possível acilar de forma eficaz moléculas do tamanho da do carbazole.



## **V. Estudo da cinética reaccional**



## 5.1. Cinética Reaccional

Embora o modelo de Langmuir-Hinshelwood consiga descrever o comportamento cinético da reacção, ter-se-á que fazer as seguintes assumpcões:

- os centros activos são considerados iguais, não distinguindo entre centros ácidos de Lewis e ácidos de Brönsted
- os reagentes e produtos competem pela ocupação do volume intracristalino do zeólito, sabendo-se que apenas um dos reagentes pode ser activado pelos centros catalíticos, sendo óbvio que o outro reagente e produtos bloqueiam o acesso aos centros catalíticos, considerando a dimensão dos poros, canais e cavidades dos zeólitos. [78]

Portanto, terá de ser considerado o produto P<sub>1</sub> na equação de velocidade, pois também adsorve após a sua reacção, assim como a sua constante de adsorção. No entanto, para se ser totalmente correcto dever-se-ia incluir também a concentração de ácido acético, ou seja, de P<sub>2</sub> e sua constante de adsorção, ficando a equação 8 da seguinte forma: [79]

$$r = \frac{k.K_A.K_B.[A].[B]}{(1+K_A.[A]+K_B.[B]+K_{P_1}.[P_1]+K_{P_2}.[P_2])^2} \quad (13)$$

Contudo, considera-se que a adsorção competitiva do ácido acético (P<sub>2</sub>) é negligenciada, visto que é mais improvável de ocorrer a baixos rendimentos e a sua constante de adsorção de equilíbrio é provavelmente muito menor que as dos reagentes e do(s) produto(s) acetilado(s), pelo que K<sub>P2</sub> será considerado 0 ficando-se então com: [78]

$$r = \frac{k.K_A.K_B.[A].[B]}{(1+K_A.[A]+K_B.[B]+K_{P_1}.[P_1])^2} \quad (14)$$

Como o volume intracristalino do zeólito está mais sujeito a ser saturado pelos reagentes e produtos quando a reacção é operada no estado líquido a baixas temperaturas, o factor “1” presente no denominador pode ser negligenciado relativamente aos outros termos, sendo também insignificante a sua presença em termos matemáticos [78]. Ficamos com a equação da velocidade na seguinte forma:

$$r = \frac{k.K_A.K_B.[A].[B]}{(K_A.[A]+K_B.[B]+K_{P_1}.[P_1])^2} \quad (15)$$

As espécies A e B são adsorvidas competitivamente pelos centros ácidos dos zeólitos. Derouane *et al* [78, 79], obteve valores para a razão entre K<sub>A</sub> e K<sub>B</sub>, sendo A o anisol e B o anidrido acético, situados entre 1,4 e 1,7. Portanto, de forma a simplificar a equação de velocidade de reacção e diminuir os graus de liberdade da mesma, considerou-se que qualquer que fosse A, K<sub>A</sub>≈K<sub>B</sub>=1 [78, 79]. Apesar de Derouane *et al* [62] terem obtido constantes de adsorção do produto de acilação do anisol de cerca de 11.8 para o zeólito BEA, em comparação com a do anisol que se situa nos 1.7 e verificado a tendência de envenenamento dos centros ácidos do catalisador através da adsorção do produto de reacção, Serrano *et al* [60], adicionando diferentes quantidades de produto acilado no início da reacção, verificou um maior grau de envenenamento do

catalisador, sugerindo a ocorrência de adsorção competitiva entre produtos e reagentes verificado por Derouane *et al* [79]. No entanto, verificou que esta adsorção dos produtos que causa obstrução na porosidade não é totalmente irreversível, concluindo acerca da importância das altas temperaturas reaccionais na desadsorção do produto dos centros activos. Desta forma, consegue-se simplificar o modelo de Langmuir-Hinshelwood à seguinte equação:

$$r = \frac{k \cdot [A] \cdot [B]}{([A] + [B] + K_{P_1} \cdot [P_1])^2} \quad (16)$$

Tendo-se o número de moles iniciais, calculado a partir da massa inicial, com base no rendimento em cada instante foi-se calcular o número de moles de P<sub>1</sub> formados até ao instante de recolha de cada amostra.

$$n_{P_1} (mol) = \frac{n_A (g)}{M_A (\frac{g}{mol})} \times \frac{\% \eta_{P_1}}{100\%} \quad (17)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, calcula-se facilmente o número de moles de A e B. De seguida, passou-se o número de moles de P<sub>1</sub>, A e B para mmoles/g<sub>cat</sub>.

$$P_1 (\frac{mmol}{g_{cat}}) = \frac{P_1 (mol)}{g_{cat}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \quad (18)$$

Traçando a curva, P<sub>1</sub> (mmol/g<sub>cat</sub>) vs t (min), consegue-se ajustar uma equação com a ajuda da ferramenta *TableCurve 2D*®.

Tabela 27 - Dados para fazer a obtenção do ajuste para a recta t vs P para o catalisador BEA 32 e substrato furano

t (min)	P <sub>1</sub> (mmol/g <sub>cat</sub> )
0	0
1	19,47
3	30,70
5	38,20
7	43,03
10	49,35
15	52,08
20	55,12
30	58,60
45	62,30

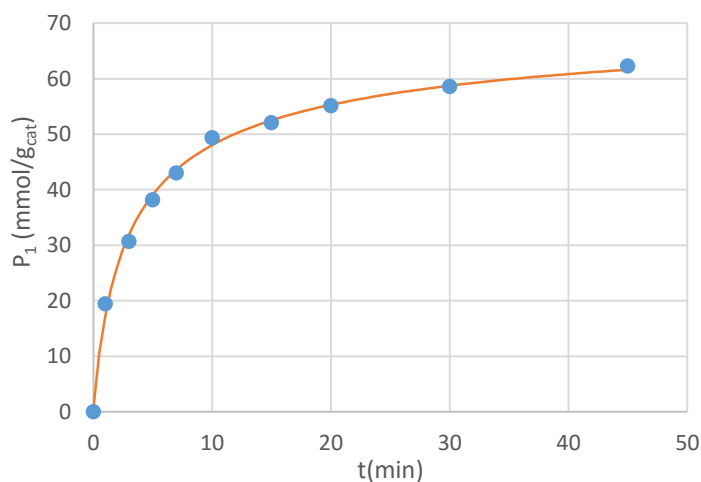


Figura 68 - Gráfico P<sub>1</sub> vs t para o BEA 32, sendo o furano o substrato

## v. Estudo da cinética reaccional

A derivada de 1ª ordem desta equação permite obter a curva da velocidade experimental. Foi depois feita uma comparação com a velocidade teórica calculada a partir da simplificação feita para o modelo de Langmuir-Hinshelwood, ajustando  $k$  e  $K_{P1}$ , com recurso à ferramenta *Solver* do *Excel*® para se minimizar os erros.

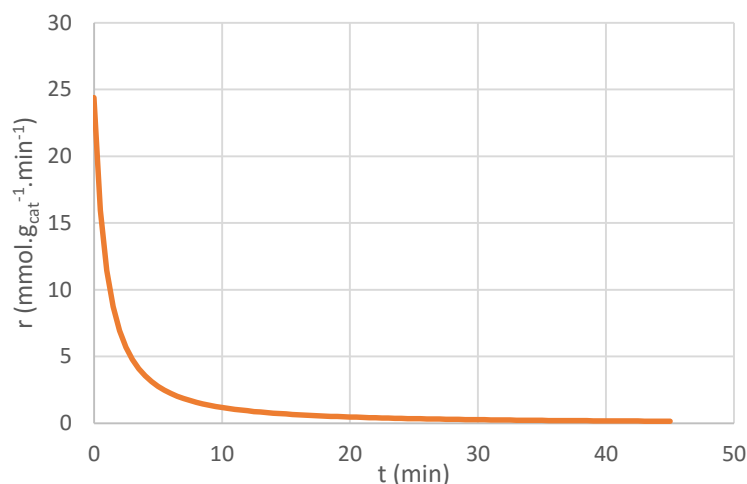


Figura 69 - Velocidade reaccional experimental para o catalisador BEA 32 e para o substrato furano

Utilizando os dados experimentais da velocidade, traçou-se a curva  $P_1$  (mmol/g<sub>cat</sub>) vs  $r$  (mmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>), ajustando a equação teórica para achar os erros dos parâmetros.

A partir das constantes de velocidade obtidas,  $k$ , foram-se calcular a *turnover frequency* para cada combinação catalisador/substrato. A *turnover frequency* também conhecido por TOF, devido à sua denominação inglesa, consiste no número de moléculas de substrato transformadas por centro activo por unidade de tempo, tendo sido calculado a partir do método seguido por Derouane *et al* [62].

$$TOF (min^{-1}) = \frac{k \times 60}{\frac{Al}{Al + Si}} (=)$$

$$(=) TOF (min^{-1}) = \frac{k \times 60}{\frac{1}{1 + \frac{Si}{Al}}} \quad (19)$$

No entanto, Guidotti *et al* [55] assume que o valor de TOF é obtido, admitindo que a acilação ocorre nos centros ácidos de Brönsted e sem participação directa dos centros ácidos de Lewis. Independentemente da designação atribuída, maiores TOF tenderão a traduzir-se em maiores rendimentos, nem que seja apenas na fase inicial, dependendo de  $k$  e da razão Si/Al. Maiores  $K_P$  serão fruto de maior envenenamento do catalisador, a partir da retenção dos produtos da reacção nos seus centros activos. Maiores  $k$ , traduzir-se-ão em maiores rendimentos iniciais, que poderão atingir maiores rendimentos finais ou estabilizar mais cedo, sendo que qualquer uma destas duas opções que ocorra, é cineticamente favorável.

De seguida, apresentam-se os dados para a cinética do furano, anisol e pirrole, respectivamente.

### 5.1.1. Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do furano

Seguindo o raciocínio atrás apresentado, obtiveram-se as tabelas 28 e 29 com os parâmetros cinéticos e de adsorção do produto proveniente da acilação do furano. A tabela 26 diz respeito à utilização do MCM-22, enquanto a tabela 29 se refere à utilização do BEA.

*Tabela 28 - Resumo dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade ( $k$ ), turnover frequency (TOF) e constante de adsorção do produto principal ( $K_P$ ) para a acilação do furano utilizando amostras do tipo MCM-22*

	MCM-22	MCM-22/0.05	MCM-22/0.05/TA	MCM22/0.1	MCM-22/0.1/TA
<b>k</b> (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	14,3	13,6	178,8	5,1	23,8
<b>K<sub>P</sub></b>	5,3	8,8	113,9	5,8	12,6
<b>TOF (min<sup>-1</sup>)</b>	12,7	11,4	170,6	3,5	20,3

Os valores obtidos para os TOF do MCM-22 e MCM-22/0.05 são muito próximos. O que altera os seus rendimentos finais é o maior  $K_P$ , ocorrendo essa adsorção nas entradas dos poros obstruídas após a dessilicação. A diferença de TOF para o MCM-22/0.1 desceu quase 75%, sendo o menor rendimento em 2-acetilfurano causado pelo menor número de ciclos catalíticos sobre os centros ácidos, visto  $K_P$  praticamente se manter. As amostras com tratamento ácido viram todos os parâmetros aumentados face à amostra de partida, demonstrando que o tratamento ácido tem vantagens e desvantagens, por um lado, aumenta o número de ciclos catalíticos, mas também facilita a adsorção do produto acilado. Estes maiores TOF explicam os mais altos rendimentos face ao material de partida (ver figuras 52 e 53 da acilação do furano com MCM-22 cap 4).

*Tabela 29 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade,  $k$  e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do furano utilizando amostras do tipo BEA*

	BEA 12.5	BEA 12.5/0.1	BEA 12.5/0.1/TA	BEA 32	BEA 32/0.1	BEA 32/0.1/TA
<b>k</b> (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	43,0	35,5	367,8	179,0	161,2	356,3
<b>K<sub>P</sub></b>	5,8	9,6	17,7	9,5	15,8	17,8
<b>TOF (min<sup>-1</sup>)</b>	54,1	19,7	254,8	360,1	161,9	571,1

À semelhança do ocorrido para a estrutura MCM-22, a dessilicação aplicada aos BEA 12.5 e BEA 32 contribui para o aumento da constante de adsorção do produto. Este fenómeno deriva

do facto de a dessilicação ter causado um acumular de espécies extra-rede à entrada dos poros. Esta subida é menos significativa para o BEA 12.5, que se poderá dever à menor dessilicação que ocorreu para este zeólito com maior teor em alumínio, originando menos detritos. Esta constante sobe também após o tratamento ácido. No entanto, esta subida é compensada pelo aumento da constante de velocidade e conseqüente elevado aumento de TOF, que também tinha descido após a dessilicação. Esta compensação foi suficiente para se verificar um incremento no rendimento de 2-acetilfurano, face ao oferecido pelo BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1, como se vê na figura 54 do capítulo IV. Verifica-se então que a dessilicação não só contribui para a maior retenção dos produtos de acilação, como contribui para o bloqueamento do acesso aos centros ácidos, causada pelos detritos à entrada dos poros e produtos retidos.

O comportamento dos parâmetros cinéticos e de adsorção é semelhante para o BEA 12.5 e BEA 32 após os tratamentos aplicados. No entanto, a constante de velocidade do BEA 32 e TOF é significativamente maior do que para o BEA 12.5, indicando que a acilação do furano não só beneficia com um menor teor de alumínio, como também aumenta o número de ciclos catalíticos sobre os centros ácidos. Verifica-se assim, que a dessilicação teve a mesma influência em BEA 12.5/0.1 e BEA 32/0.1, assim como o tratamento ácido teve em BEA 12.5/0.1/TA e em BEA 32/0.1/TA. Aliás, o  $k$  e  $K_P$  destas duas últimas amostras foram praticamente iguais, sendo que não fosse a razão Si/Al diferentes, os próprios TOFs seriam iguais. O  $K_P$  de BEA 32/0.1 e de BEA 32/0.1/TA foram praticamente iguais, levando a crer que este valor poderá ser o valor máximo de constante de adsorção para a estrutura BEA e substrato furano. No entanto, é evidente que constantes de velocidades iguais, obriga a maior número de ciclos catalíticos sobre os centros ácidos para zeólitos com maior razão Si/Al, originando principalmente melhorias em termos da formação inicial de produto acilado, como se vê na figura 55 do capítulo IV.

### 5.1.2. Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do anisol

Seguindo o raciocínio apresentado no ponto 5.1, apresentam-se as tabelas 30 e 31 com os parâmetros cinéticos e de adsorção do produto proveniente da acilação do anisol. A tabela 30 diz respeito à utilização do MCM-22, enquanto a tabela 31 se refere à utilização do BEA.

*Tabela 30 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade,  $k$  e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do anisol utilizando amostras do tipo MCM-22*

	MCM-22	MCM-22/0.05	MCM-22/0.05/TA	MCM-22/0.1/TA
$k$ (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,5	0,1	1,9	0,7
$K_P$	61,1	76,1	102,0	57,1
TOF (min <sup>-1</sup> )	0,4	0,1	1,8	0,6

Guidotti *et al* [55] obteve para um MCM-22 de razão Si/Al=17, um TOF de 1.92 para a acilação do anisol, valor superior face ao agora obtido, o que pode ser explicado pela diferença de temperaturas e quantidade de reagentes e catalisador utilizado, que favoreceram a sua reacção.

Nota-se que face à tabela 28 (MCM-22 furano), a constante de velocidade e valor de TOF desceram bastante. Este facto é indicador da dificuldade dos reagentes em alcançar os centros ácidos dos catalisadores associado à maior adsorção de produto de acilação que ocorre, pois os produtos ficam retidos ainda mais facilmente dentro das supercavidades [34], que vem comprovar o papel desactivador da *p*-metoxiacetofenona, avançado por Rohan *et al* [61]. A melhoria de constante de velocidade do MCM-22/0.05/TA associado ao aumento do TOF, foram os responsáveis pelo aumento de rendimento verificado por esta amostra na figura 59. A dessilicação como tratamento isolado apenas dificultou ainda mais o acesso aos centros activos do MCM-22/0.05, minimizando também o alcance destes.

Tabela 31 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade,  $k$  e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do anisol utilizando amostras do tipo BEA

	BEA 12.5	BEA 12.5/0.1	BEA 12.5/0.1/TA	BEA 32	BEA 32/0.1/TA
$k$ (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	18,1	2,1	16,5	15,8	19,2
$K_p$	73,0	31,5	54,2	84,1	67,6
TOF (min <sup>-1</sup> )	22,7	1,2	11,4	31,9	30,7

Guidotti *et al* [55] obteve para um BEA de razão Si/Al=15, um TOF de 6.18 para a acilação do anisol. Desta vez, e ao contrário do verificado para a estrutura do tipo MCM-22, os valores obtidos no presente trabalho foram superiores aos obtidos por Guidotti *et al* [55]. Isto poderá querer dizer que cada estrutura poderá ter o seu comportamento catalítico favorecido para certo substrato a partir de condições reaccionais estudadas e optimizadas, previamente.

Tal como ocorrido para o substrato furano, como se vê na tabela 29, verifica-se que a dessilicação reduz todos os parâmetros cinéticos. A redução da adsorção de produto vem associada à redução brusca do número de passagens dos reagentes pelos centros ácidos e menor constante de velocidade reaccional, pois se os reagentes não formam produto, este também não é adsorvido. A aplicação do tratamento ácido para obter BEA 12.5/0.1/TA devolveu o valor da constante de velocidade próximo ao do BEA 12.5, no entanto face a este material a constante de adsorção do produto diminuiu, contribuindo para isso a criação de mesoporos. A redução do TOFs poderá estar relacionada com o desaparecimento de centros ácidos como consequência dos tratamentos, não obstante se ter observado incremento de *p*-metoxifenona produzida.

Um pouco à imagem do verificado para a amostra BEA 12.5 e BEA 12.5/0.1/TA, também o mesmo ocorreu para as amostras BEA 32 e BEA 32/0.1/TA, ou seja,  $K_p$  foi reduzido, constantes de velocidade próximas, apesar de maior para a amostra tratada e TOF com valores próximos

também. Uma vez mais, a amostra com tratamento ácido mostrou-se favorável à sua aplicação face à amostra de partida.

### 5.1.3. Cinética reaccional da acilação de Friedel-Crafts do pirrole

Seguindo o raciocínio apresentado no ponto 5.1, obteve-se as tabelas 32 e 33 com os parâmetros cinéticos e de adsorção do produto proveniente da acilação do pirrole. A tabela 32 diz respeito à utilização do MCM-22, enquanto a tabela 33 se refere à utilização do BEA.

Tabela 32 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade,  $k$  e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do pirrole utilizando amostras do tipo MCM-22

	MCM-22	MCM-22/0.1	MCM-22/0.1/TA
$k$ (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	12,0	7,5	6,1
$K_P$	213,9	103,2	127,9
TOF (min <sup>-1</sup> )	10,6	5,3	5,2

Os rendimentos verificados para estes materiais e substrato, presentes na figura 65 do ponto 4.1.3.3, que mostra uma quase sobreposição das curvas. A maior constante de velocidade para a amostra de partida é contrariada pela alta adsorção dos produtos da acilação, devido à retenção de produtos dentro das supercavidades [34]. No entanto, a dessilicação reduziu a constante de velocidade reaccional e número de passagens pelos centros ácidos, mas contribuiu para a redução para metade da constante de adsorção. De acordo com Machado *et al* [34], a extracção de Si/Al existente na obtenção do MCM-22/0.1 é responsável pela perda de cristalinidade e volume microporoso, que estará na origem da limitação de número ciclos catalíticos. A aplicação do tratamento ácido na estrutura já de si danificada, de praticamente nada resultou, ao contrário do verificado para substratos como o anisol e furano. A maior polaridade do pirrole, poderá estar associada a este facto [67].

Tabela 33 - Resumo dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade,  $k$  e turnover frequency, TOF) e de adsorção para a acilação do pirrole utilizando amostras do tipo BEA

	BEA 12.5	BEA 12.5/0.1	BEA 12.5/0.1/TA	BEA 32	BEA 32/0.1/TA
$k$ (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	21,3	38,1	30,0	19,2	9,0
$K_P$	24,4	66,9	66,3	93,0	66,2
TOF (min <sup>-1</sup> )	26,7	21,2	20,8	38,7	14,4

A aplicação de dessilicação seguida de tratamento ácido às amostras BEA 12.5 e BEA 32, reduziu o número de TOF, traduzindo-se esta ocorrência numa previsível redução dos rendimentos verificados nas figuras 66 e 67, respectivamente. Apesar de constante de velocidade ter subido para BEA 12.5/0.1/TA e descido para BEA 32/0.1/TA, mas o  $K_P$  ter subido

#### v. Estudo da cinética reaccional

para o BEA 12.5/0.1/TA e descido para o BEA 32/0.1/TA, duas amostras com tratamento ácido não verificaram qualquer melhoria em termos catalíticos nem cinéticos.

Mais uma vez, a alta polaridade do pirrole que dificulta a interação com os centros ácidos do zeólito <sup>[67]</sup>, poderá ter impedido a obtenção de resultados mais promissores. No entanto, a nítida maior quantidade de alumínio na estrutura intracristalina do zeólito, mostra-se promissora para obtenção de rendimentos maiores, obtidos mais rapidamente e com menor adsorção de produto obtido associado, como se verifica na figura 64 do ponto 4.1.3.2.

**VI. Conclusões e perspectivas**  
**futuras**



## 6.1. Conclusões

As quatro estruturas zeolíticas estudadas funcionam como promotores da acilação de Friedel-Crafts, apresentando no entanto, diferentes comportamentos. A estrutura BEA foi a que melhores resultados proporcionou e conseqüentemente a mais estudada, independentemente do substrato considerado, prevendo-se que este comportamento estivesse associado ao tipo de estrutura, isto é, aos poros mais largos e circulação tridimensional das espécies reaccionais. A estrutura MFI, que tem poros médios, e a estrutura MCM-22, que tem grandes cavidades acedidas a partir de poros médios, apresentam rendimentos semelhantes. O facto da estrutura MOR permitir apenas a circulação monodimensional de reagentes e produtos, ao contrário das restantes três que são tridimensionais, reduz os caminhos de acesso aos centros ácidos, diminuindo desde logo o rendimento, não sendo vantajoso o facto de possuir poros largos.

A dessilicação como tratamento isolado, com recurso a soluções de NaOH, aplicado às amostras contribui para a destruição de ligações silanol, acumulando espécies extra-rede à entrada dos poros verificado pelo RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ . Para uma mesma estrutura, verificou-se uma maior sensibilidade aos tratamentos alcalinos em amostras com maior razão Si/Al, demonstrando a importância do alumínio como parte essencial da estabilidade da rede cristalina. Por norma, razões de Si/Al mais baixas e concentrações mais baixas, MCM-22/0.05 e BEA 12.5/0.1, conduziram à posterior obtenção de amostras mais promissoras. Apesar do aumento de mesoporosidade, o comportamento catalítico das amostras não viu reduzida a sua constante de adsorção de produto e nunca viu o seu TOF melhorado, devido ao bloqueamento de centros activos do catalisador como consequência da retenção dos produtos da acilação.

Baseado nos resultados do RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , verificou-se que o tratamento ácido contribuiu para a remoção das espécies extra-rede provenientes da dessilicação, contribuindo assim para a melhoria na acessibilidade aos centros activos no interior dos poros, facilitando a difusão das espécies reaccionais. Estas vantagens foram mais notadas para o substrato anisol, cujo maior diâmetro da molécula e elevada capacidade desactivadora do seu produto acilado, originava menores rendimentos, assistindo-se sempre a melhorias nas amostras com tratamento ácido face aos materiais comerciais, em termos de redução de constante de adsorção de produto ou melhoria do valor de TOF ou constante de velocidade reaccional, que se traduzem em melhorias de rendimentos finais ou apenas iniciais. Em zeólitos do tipo BEA verificou-se que a aplicação do tratamento ácido, regenerou alguma da porosidade que associado ao aumento dos rendimentos verificados, leva a concluir que as reacções catalíticas ocorrem dentro dos microporos. Nos zeólitos do tipo MCM-22 verifica-se que a rápida difusão e acesso ao maior número de centros activos após a dessilicação seguida de tratamento ácido, conduz a um aumento da concentração de reagentes dentro do volume intracristalino das amostras.

A acilação do pirrole originou menores rendimentos e selectividades do que a acilação do furano, causada essencialmente pela maior polaridade do pirrole que reduz as interacções com o zeólito, verificado pela redução dos valores de TOFs.

É claro que também existem desvantagens do uso dos zeólitos, como o envenenamento do catalisador associado à dificuldade de desadsorção dos produtos da reacção, cuja adsorção competitiva de reagentes e produtos, vê associada uma desactivação do catalisador e redução do rendimento da reacção. A aplicação destes materiais a reacções em fase líquida, que não é tão estudada, proporciona menores velocidades de transporte moleculares comparativamente à fase gasosa.

Como observação final, os resultados obtidos permitem concluir acerca das vantagens da utilização de zeólitos em acilações de Friedel-Crafts, oferecendo boas selectividades (furano e anisol) e bons rendimentos (furano e pirrole). Apesar das vantagens verificadas no comportamento reaccional, a utilização dos zeólitos encontram-se aliados também a processos mais ecológicos, em termos ambientais e económicos. A utilização de zeólitos alterados pós-síntese de dessilicação sucedida de tratamento ácido, proporciona muitas vezes melhores rendimentos ou parâmetros cinéticos mais favoráveis, muito promissores para a exploração destes catalisadores na indústria. A vantagem dos zeólitos alterados pós-síntese, relativamente aos zeólitos com mesoporosidade gerada durante a síntese reside no baixo custo bem como a facilidade de produção destes materiais em larga escala.

Apesar de todas estas conclusões verificadas e resultados obtidos, muitas direcções podiam ser seguidas na continuação deste trabalho, como por exemplo:

- Reciclagem do catalisador, através de calcinação e verificar a alteração ou não de actividade do mesmo.
- Estudos com moléculas heteroaromáticas de maiores dimensões, como por exemplo, índole, benzofurano, benzotiofeno, dibenzofurano, carbazole, dibenzotiofeno e substâncias substituídas.
- Desenvolvimento da reacção em modo contínuo para a acilação dos heteroaromáticos estudados, para se acelerar a extracção de produtos e assim evitar o fenómeno de desactivação do catalisador.
- Acilações de heteroaromáticos com zeólitos com estruturas do tipo FAU e Y, já estudadas para a acilação de substratos como o anisol e outros aromáticos.
- Impregnação das estruturas estudadas com terras raras, que poderá melhorar o comportamento catalítico das estruturas estudadas.
- Estudo da utilização de líquidos iónicos ou solventes eutéticos como solventes para a acilação de Friedel-Crafts, podendo diminuir eventuais problemas de poliacilações ou reduzir a desactivação do zeólito causada pelo substrato, como acontece em maior escala para o anisol.
- Dessilicação com recurso a micro-ondas em vez de aquecimento convencional, tendo vantagens em termos da quantidade de tempo necessário de aquecimento e consequentemente energia despendida.

## **VII. Bibliografia**



## vii. Bibliografia

- [1] – G. Sartori and R. Maggi, *Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions: Catalytic and Green Processes*, 1<sup>st</sup> Ed., CRC Press, 2009
- [2] – M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007
- [3] – F. A. Carey, *Organic Chemistry*, 7<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill International Edition, 2008.
- [4] - G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Volume 5 of *Handbook of heterogeneous catalysis*, 1<sup>st</sup> Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1997
- [5] - U Freese, F Heinrich, F Roessner, *Catal. Today*, 49, (1999), 237-244
- [6] - R. Kore, R Srivastava, B Satpati, *Appl. Catal. A: Gen.*, 493, (2015), 129-141.
- [7] – M.L. Kantam, K.V.S. Ranganath, M. Sateesh, K.B.S. Kumar, B.M. Choudary, *Jour. of Molec. Catal. A: Chem*, 225, (2005), 15-20.
- [8] – A. Padmanabhan, R. Selvin, H-L. Hsu and L-W. Xiao, *Chem. Eng. Technol.* 33, N<sup>o</sup>6, (2010), 998-1002
- [9] - E. M. Flanigen, Chapter 2 – *Zeolites and molecular sieves. An historical perspective in Introduction to zeolite science and practice*, Studies in surface Science and Catalysis edited by H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J.C. Jansen, No. 58, Elsevier, 1991
- [10] –L. Moscou, Chapter 1 – *The zeolite scene in Introduction to zeolite science and practice*, Studies in surface Science and Catalysis edited by H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J.C. Jansen, No. 58, Elsevier, 1991
- [11] - [www.imaginezeolite.com](http://www.imaginezeolite.com), Consultado no dia 30 de Maio de 2015
- [12] - [http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/stilbite-\(Ca\).pdf](http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/stilbite-(Ca).pdf), consultado no dia 30 de Maio de 2015
- [13] - <http://zoxtsx.de/>, consultado no dia 30 de Maio de 2015
- [14] - R. Selvin, LS Roselin, SA Khayyat, A Umar, *J. of Nanosc. and Nanotech*, 12, (2013), 1-6
- [15] - A Corma, *Jour. of Catal.*, 216, (2003), 298-312
- [16] - J. L. Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 1<sup>a</sup> Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 1989
- [17] – E. G. Derouane, *Jour. of Catal.*, 100, (1986), 541-544
- [18] – E. G. Derouane, J.-M. Andre and A. A. Lucas, *Jour. of Catal.* 110, (1988), 58-73
- [19] - A.P. Carvalho, N. Nunes, A. Martins, *Chapter 7 –Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications* in *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials*, Vol.3: Properties and Development edited by M. Aliofkhazraei, Nova Publishers, 2015
- [20] - K. Li, J. Valla, and J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem*, 6, (2014), 46–66

- [21] - O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- [22] – J. Mortier, in: *Proceedings 6<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, 1984.
- [23] - W. O. Haag –*Catalysis by zeolites – science and technology*, in *Zeolites and related Microporous Materials: State of Art, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 84, edited by J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich, Elsevier, 1994
- [24] - <http://www.iza-online.org/>, consultado no dia 30 de Maio de 2015
- [25] – C. Baerlocher, L. B. McCusker and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6<sup>th</sup> edition, Elsevier, 2007
- [26] – A. Corma, C. Corell and J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15, (1995), 2-8
- [27] - J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, *Chem. Europ. Jour.* 11, (2005), 4983 – 4994
- [28] – R. Le Van Mao, S. T. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, G. Denes, *Zeolites*, 19, (1997), 270-278
- [29] – M. Ogura, S.-Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.*, 29, (2000), 882-883
- [30] - M. Ogura, S.-Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gen.*, 219, (2001), 33–43
- [31] - J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, *Jour. Phys. Chem. B* 108, (2004), 13062-13065
- [32] – V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Microp. and Mesop. Mat.*, 131(1-3), (2010), 350-357.
- [33] – J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J.A-Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Microp. and Mesop. Mat.*, 69(1-2), (2004), 29-34.
- [34] – V. Machado, J. Rocha, A. P. Carvalho, A. Martins, *Appl. Catal. A: Gen.*, 445, (2012), 329-338.
- [35] – A. Cizmek, B. Subotic, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, *Microp. Mat.*, 4(2-3), (1995), 159-168.
- [36] – J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 46(12), (2007), 4193-4201.
- [37] – J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Adv. Funct. Mat.*, 19(24), (2009), 3972-3979.
- [38] – M. S. Holm, M. K. Hansen, C. H. Christensen, *Europ. Jour. of Inorg. Chem.*, 9, (2009), 1194-1198.

- [39] – S. Abelló, J. Pérez-Ramírez, *Phys. Chemis. Chemic. Physics*, 11 (16), (2009), 2959-2963.
- [40] – V. Paixão, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A. P. Carvalho, A. Martins, *Appl. Catal. A: Gen.*, 402(1-2), (2011), 59-68.
- [41] - D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, and Javier Pérez-Ramírez, *Jour. Of Phys. Chem. C*, 115, (2011), 14193–14203
- [42] – Y. Wang, Y. Sun, C. Lancelot, C. Lamonier, J.-C. Morin, B. Revel, L. Delevoye, A. Rives, *Microp. and Mesop. Mat.* 206, (2015), 42–51
- [43] - V. Machado, “Estudo das alterações no comportamento catalítico do zeólito MCM-22 por modificação controlada da porosidade”, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2012
- [44] - J. A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R. A. van Santen, *Catalysis: An Integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Science and Catalysis 79, Elsevier 1993
- [45] – K. Dittrich, R. Wennrich, *Chapter 5 – Laser Vaporization in Atomic Spectrometry* of Vol. 4, Sample Introduction in Atomic Spectroscopy from Analytical Spectroscopy Library Edited By J. Sneddon, 1990
- [46] – M.E. Tatro, V.M. Giampa, R.J. Collins, *Spectroscopy*, 4, (1989), 18;20;22
- [47] - M. Stöcker, *Chapter 5 – Characterization of Zeolitic Materials by Solid State NMR – State of the Art in Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology from Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 102, edited by H. Chon, S. I. Woo and S.-E. Park, Elsevier Science B. V., 1996
- [48] – J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterógenea*, 2ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, 2007
- [49] - S.L. Upstone, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, edited by R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [50] – P.A. Weyrich, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.*, 158, (1997), 145-162
- [51] - C.A. Emeis, *Jour. of Catal.* 121, (1993), 347.
- [52]-M. Spagnol, L. Gilbert, E. Benazzi, C. Marcilly, Patent PCT, Int. Appl. WO 9635656 A1 (1996)
- [53]-M. Spagnol, L. Gilbert, D. Alby, *Ind. Chem. Libr.* 8, (1996), 29
- [54] - V.F.D. Álvaro, A.F. Brigas, E.G. Derouane, J.P. Lourenço, B.S. Santos, *Jour. of Molec. Catal. A: Chem.* 305, (2009), 100–103
- [55] - M. Guidotti, J-M. Coustard, P.Magnoux, M. Guisnet, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 79, Nº11, (2007), 1833-1838
- [56] – F. Richard, H. Carreyre, G. Pérot, *Jour. of Molec. Catal. A: Chem.*, 103, (1995), 51-61
- [57] - K. Gaare, D. Akporiaye, *Jour. of Molec. Catal. A: Chem.*, 109, (1996), 177-187

- [58] - G. Sartori, R. Maggi, Chem. Rev. 106, (2006), 1077-1104
- [59] - H. Wei, K. Liu, S. Xie, W. Xin, X. Li, S. Liu, L. Xu, Jour. Of Catal. 307, (2013), 103-110
- [60] - D.P. Serrano, R.A. García, D.Otero, Appl. Catal. A: Gen., 359, (2009), 69-78
- [61] - D Rohan, C Canaff, E Fromentin and M Guisnet, Jour. of Catal., 177, (1998), 296-305.
- [62] - E.G. Derouane, I. Schmidt, H. Lachas, C.J.H. Christensen, Catal. Lett. 95, (2004), 13-17
- [63] - Z Chen, W Chen, T Tong, A Zeng, Jour. of Molec. Catal. A: Chem., 396, (2015), 231-238.
- [64] – D.P. Serrano, R.A. Garcia, M. Linares, B. Gil, Catal. Today, 179, (2012), 91-101
- [65] – R. Kore, R. Sridharkrishna and R. Srivastava, RSC Adv., 3, (2013), 1317–1322
- [66] – M.V. Sargent and T.M. Cresp, Chapter *Furans* in Heterocyclic compounds edited by P.G.Sammes, Comprehensive Organic Chemistry, vol. 4, Pergamon Press, 1979
- [67] - Y.Marcus, The properties of Solvents, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [68] – L. Wang, Y. Wang, A. Wang, X. Li, F. Zhou, Y. Hu, Microp. and Mesop. Mat. 180, (2013), 242–249
- [69] - V. Carvalho “Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação. Caracterização da porosidade e acidez por técnicas de adsorção e catálise”, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008.
- [70] - T.I. Korányi e J. B. Nagy, Jour. Phys. Chem. B, 110, (2006), 14728-14735
- [71] – A. Bonilla, D. Baudouin, J.Pérez-Ramírez, Jour. of Catal., 265, (2009), 170–180
- [72] - R. Hajjar, Y. Millot, P.P.Man, M.Che e S.Dzwigaj, Jour. Phys. Chem C, 112, (2008), 20167-20175
- [73] – A. van Miltenburg, J. Pawlesa, A. M. Bouzga, N. Zilková, J. Cejka, M. Stöcker, Top. Catal. 52, (2009), 1190.
- [74] - S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1<sup>st</sup> Ed., 1982.
- [75] – I. Sreedhar, H. Kantamneni, K. Reddy, K. Raghavan, Kinet. and Catal. 55, (2014), 239-242
- [76] – A. Corma, M. Climent, H. Garcia, J. Primo, Appl. Catal., 49, (1989), 109-123
- [77] - R. Monteiro, C.O. Ania, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Appl. Catal. A: Gen. 476, (2014), 148–157
- [78] – E. G. Derouane, C. J. Dillon, D. Bethell, S. B. Derouane-Abd Hamid, Jour. of Catal., 187, (1999), 209-218
- [79] – E. G. Derouane, G. Crehan, C. J. Dillon, D. Bethell, H. He, S. B. Derouane-Abd Hamid, Jour. of Catal., 194, (2000), 410-423
- [80] - Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4<sup>th</sup> Ed, Edited by M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Elsevier, 2001

## **Anexos**



## Anexo I - Calcinação

A calcinação foi feita com recurso a ar comprimido ou reconstituído—tendo por objectivo remover a água e outros resíduos dos zeólitos. A temperaturas elevadas ocorre também a transformação dos centros ácidos de Brønsted em Lewis. Este procedimento pode ser efectuado em três fases do zeólito:

- Comercial/De partida: para evaporar eventuais moléculas de água existentes;
- Após dessilicação + permuta iónica: para transformar os iões  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{H}^+$ , removendo água e  $\text{NH}_3$ ;
- Após tratamento ácido: para remover água e cloreto de hidrogénio da estrutura zeolítica.

### Procedimento da calcinação

Ajustou-se o caudal de ar comprimido para 6 L/h.g<sub>cat</sub>, utilizando um fluxímetro e um cronómetro para medir o fluxo (Nota: Caso se esteja a efectuar a 2ª calcinação, aumentar o caudal de 6 para 8 L/h.g<sub>cat</sub>). Inseriu-se a massa de catalisador dentro do reactor, em concordância com o fluxo de ar comprimido calculado e medido, anteriormente. Fixou-se o termopar dentro da cânula do reactor, colocando-se de seguida o reactor dentro do forno, prendendo-o com a garra inferior e isolando-se o topo e a base do reactor com lã de vidro envolta em papel de alumínio, para minimizar as perdas de calor. Inseriu-se a rampa de aquecimento pretendida e ligou-se a resistência do forno.

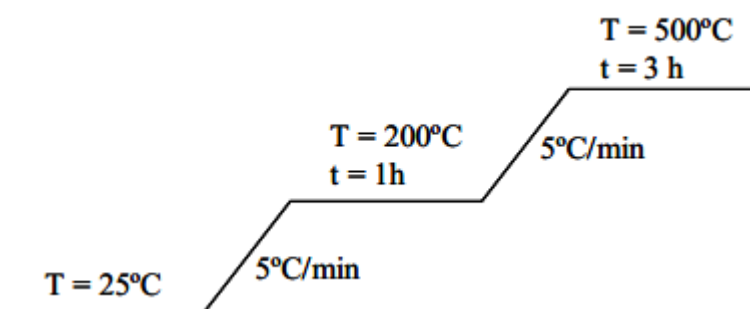


Figura 70 - Rampa de aquecimento padrão para a realização das calcinações <sup>[43]</sup>

## Anexo II - Métodos de Caracterização

### II.1. Difrração de raios-X

Preparou-se a amostra num porta-amostras de alumínio. Compactou-se a amostra o máximo possível, com o cuidado de evitar deixar grãos de amostra soltos. Adicionou-se e compactou-se amostra até a superfície da mesma se manter uniforme com a superfície do porta-amostras metálico. Levou-se o porta-amostras contendo a amostra para o difractómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator (figura 71) e procedeu-se ao difractograma com um varrimento angular na gama dos  $20 \leq 2\theta \leq 70$ , um passo de  $0,017^\circ$  e um tempo por passo de 20 s.



*Figura 71 – Diffractómetro difractómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator utilizado*

### II.2. Adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C

Pesou-se rigorosamente 65 mg do zeólito a analisar. Para ter a certeza do valor, repetiu-se a pesagem mais 2 vezes no mínimo, até obter valores coincidentes. Colocou-se a célula no equipamento Micromeritics ASAP 2010 (figura 72), para fazer o pré-tratamento de degaseificação, até atingir o valor de pressão de 605  $\mu\text{mHg}$ . De seguida, iniciou-se o aquecimento da célula até 150°C, depois até 200, 250 e 300, de forma gradual e crescente. Manteve-se a temperatura a 300°C durante 2 horas. Usando azoto líquido no dewar para manter a temperatura constante de -196°C, traçou-se a isotérmica de adsorção de azoto gasoso, usando o programa pré-definido (“MCM isotérmica completa”).



Figura 72 - Micromeritics ASAP 2010 utilizado para a adsorção de azoto a baixas temperaturas

### II.3. Absorção atômica de Silício e de Alumínio

**Objectivo:** Determinar a razão de Si/Al total existente em cada catalisador, recorrendo ao uso da espectroscopia de absorção atômica.

#### Procedimento da solubilização das amostras de zeólito

Como se tratava de amostras sólidas, foi necessário proceder à sua solubilização, o que se realiza de acordo com os procedimentos descritos na literatura para este tipo de sólidos. Primeiro, fez-se reagir cerca de 20 mg de amostra, previamente seca a 100°C, com 2 mL de água régia (1 ácido clorídrico:3 ácido nítrico) e 3 mL de ácido fluorídrico, durante duas horas a 120°C. Esta solubilização efectuou-se num copo de polietileno, com tampa de polietileno, o qual foi encerrado numa autoclave de aço inoxidável, ILC B240. Após se atingir novamente a temperatura ambiente, adicionou-se cerca de 2 g de ácido bórico sólido, de modo a consumir todo o HF que não reagiu com o zeólito (formando  $\text{BFO}_3$  e água). A solução obtida foi ajustada a um volume conhecido e analisada, tal como se referiu anteriormente, por espectroscopia de absorção atômica. O espectrómetro usado era da marca Analytikjena novAA 350 (figura 73), resumindo-se na tabela 34 as condições usadas na análise dos elementos doseados, assim como as curvas de calibração obtidas para cada elemento.<sup>[46]</sup>

Após ter sido ligado o aparelho e se ter garantido a limpeza exterior do capilar, inseriu-se o capilar, dentro de um copo com água desionizada tipo II para garantir a limpeza interna do espectroscópio de absorção atômica. Iniciou-se então as leituras das soluções-padrão de silício com a lâmpada própria para o silício, de concentração conhecida, do menos para o mais concentrado, intercalando com lavagens com a água desionizada tipo II e analisou-se o teor de silício em cada solução. De seguida, repetiu-se o procedimento para as soluções-padrão de alumínio, mas usando a lâmpada própria do alumínio. A partir destas leituras obteve-se as curvas de calibração do silício e do alumínio que foram usadas para relacionar com os valores lidos e calcular a razão Si/Al total.

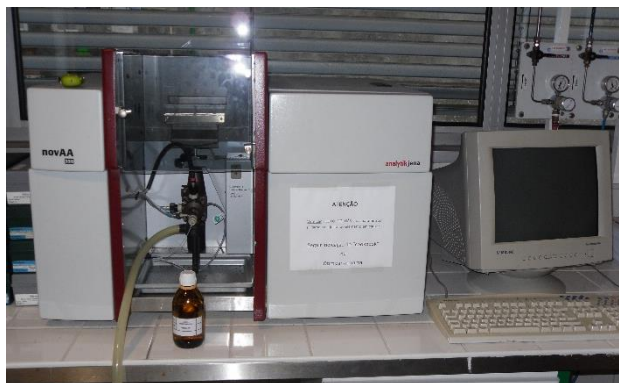


Figura 73 - Espectrómetro de absorção atômica Analytikjena novAA 350 utilizado na análise elementar do sílcio e do alumínio

Tabela 34 - Tipo de chama, gama de comprimento de onda e concentração das soluções padrão para cada uma das análises elementares

	Si	Al
<b>Chama</b>	NO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>λ (nm)</b>	309,3	251,6
<b>Gama de concentrações das soluções padrão (ppm)</b>	25-200	10-75

Para tal, teve de se preparar soluções padrão de forma a traçar as curvas de calibração:

Tabela 35 - Soluções padrão de Silício e Alumínio e Factores de diluição necessário para a correcta leitura do sinal

	Silício (ppm)	Alumínio (ppm)
	0	0
	20	2,5
	30	5
	40	7,5
	50	10
<b>Factor de Diluição</b>	10	Entre 2,5 e 5

As curvas de calibração obtidas e mais tarde utilizadas para os cálculos foram as seguintes:

## Anexos

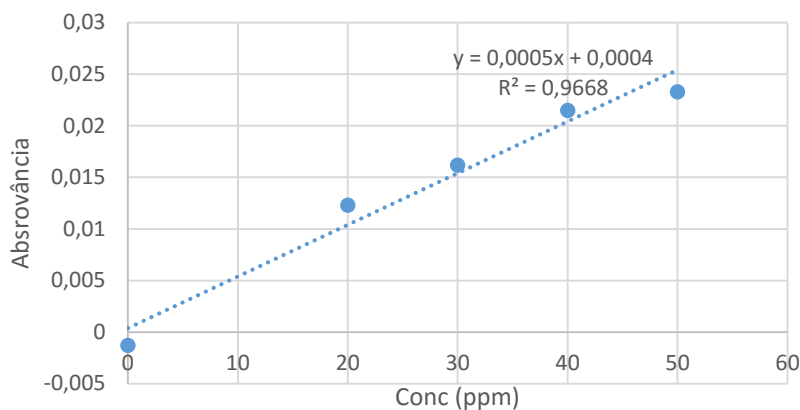


Figura 74 - Curva de calibração obtida por absorção atômica para o cálculo da concentração de silício no zeólito

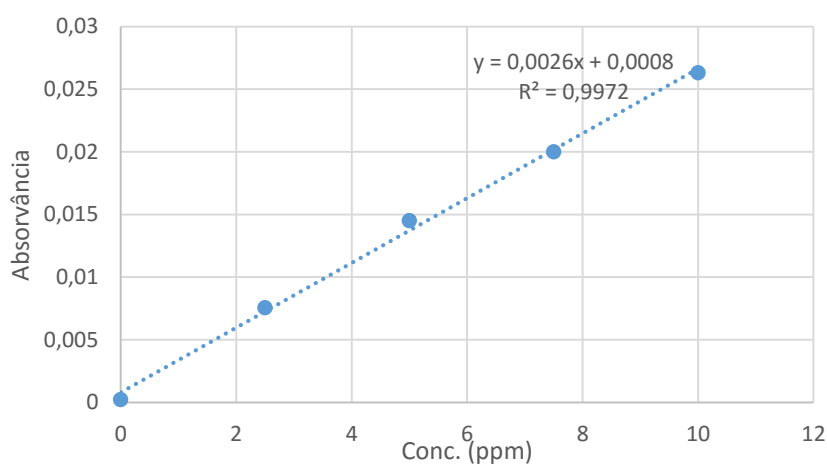


Figura 75 - Curva de calibração obtida por absorção atômica para o cálculo da concentração de alumínio no zeólito

### II.4. Ressonância magnética nuclear do MAS do $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  foram realizados no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro, com o qual existe colaboração. Os espectros foram registados num espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400.

### II.5. Adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As amostras foram pulverizadas num almofariz de ágata, comprimidas depois a uma pressão de 6 toneladas sob a forma de pastilhas auto-suportadas, com massa de aproximadamente 10 mg e diâmetro de 13 mm, colocadas depois num porta-amostras metálico e de seguida dentro da célula. A célula é constituída por duas partes de vidro, uma superior e outra inferior, sendo aberta para colocar o porta-amostras. A parte inferior da célula contém uma dupla janela de

fluoreto de cálcio, de modo a realizar ensaios no espectrofotómetro de absorção de infravermelho.

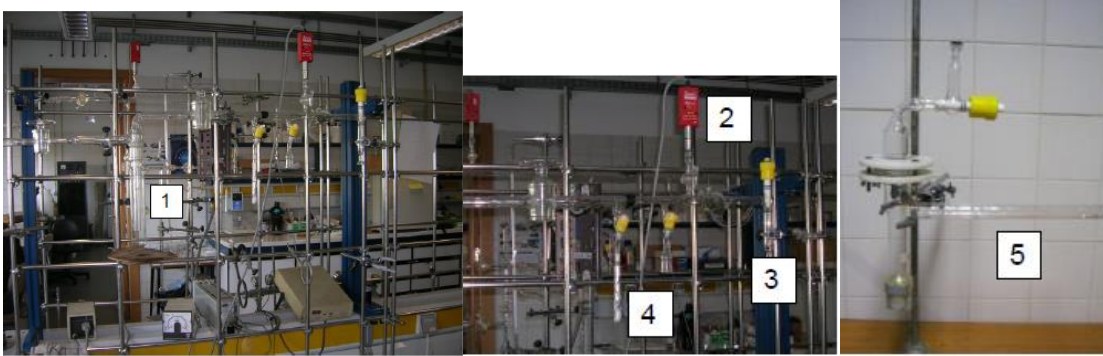
Para se realizar os aquecimentos, colocou-se a amostra no tubo localizado na parte lateral da célula, de modo a permitir a utilização de um forno tubular que é ligado a um sistema controlador – programador (Eurotherm 3226 L), que controla a temperatura e o tempo de aquecimento. Para se realizar o ensaio, começou-se por ligar a bomba rotatória (Pfeiffer D – 35614) de modo a fazer vácuo, até se atingir uma pressão de cerca de  $10^{-2}$  mbar, sendo este controlado por um medidor tipo Pirani (Edwards PR 10 –C). Após a colocação da amostra na célula, esta foi colocada na linha, fechando-se através de o-rings e pinças.

De seguida, iniciou-se o processo de desgaseificação da amostra durante 2 horas à temperatura de 450°C, de modo a eliminar água ou algumas impurezas adsorvidas. Após a calcinação, realizou-se um espectro de infravermelho, retirando a célula da instalação e deslocando o porta-amostras para as janelas de fluoreto de cálcio. No espectrofotómetro de absorção no infravermelho, o background foi realizado na zona das janelas de fluoreto de cálcio sem o porta-amostras, seguindo-se a realização do espectro da amostra nas janelas de fluoreto de cálcio. O número de scans utilizado para o background foi 64 e para a amostra 128. Na figura 76, encontra-se o espectrofotómetro utilizado no presente trabalho, da marca Nicolet 6700 com transformada de Fourier (FTIR).



*Figura 76 - Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier*

Procedeu-se finalmente à adsorção de piridina na amostra, abrindo-se a torneira do reservatório de piridina que deve estar imerso num banho de gelo, mantendo-se o contacto com a célula durante 20 min. As torneiras de ligação ao medidor tipo Pirani e à trap devem estar fechadas, figura 77. Após a admissão de piridina mudou-se a trap. Após 2 h aqueceu-se a amostra, a 150 °C durante 1h 30m, de modo a permitir a desadsorção da piridina fisicamente adsorvida. Realizou-se depois o espectro de infravermelho, após o arrefecimento da célula até à temperatura ambiente.



*Figura 77 - Trap utilizada na linha de vácuo (1); Medidor tipo pirani (2), Local onde se junta a célula (3) e recipiente com piridina (4); Célula com dupla janela de fluoreto de cálcio (5)*

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

## Anexo III – Funcionamento do GC

A reacção de Friedel-Crafts foi realizada, recorrendo à montagem representada na figura 78. De seguida, recorrendo aos componentes do sistema de filtração apresentados na figura 79, montou-se o mesmo, obtendo a montagem presente na figura 80, para que desta forma, fosse possível separar o zeólito dos produtos reaccionais.



Figura 78 - Montagem experimental utilizada para a reacção de Friedel-Crafts



Figura 79 - Componentes do sistema de filtração utilizado



Figura 80 - Montagem do sistema de filtração utilizado

### Análise de amostras

Abriu-se as torneiras dos gases,  $N_2$  e  $H_2$ , ligou-se o cromatógrafo e o computador de seguida. Passados 5 minutos, ligou-se o detector de chama, abrindo o hidrogénio primeiro, seguido do uso do isqueiro e da válvula de ar reconstituído em simultâneo. Fez-se pelo menos um ensaio em branco, de modo a limpar os eventuais restos de análises anteriores. Lavou-se a microseringa com anidrido acético, pelo menos 3 vezes, antes da primeira análise. Lavou-se novamente a micro-seringa, desta vez com a solução de amostra a injectar, e injectou-se depois no cromatógrafo, entre 0.1-0.2  $\mu$ L da mesma. Seguiu-se a rampa de aquecimento e condições de funcionamento do GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS, descrita abaixo para cada substrato. Integrou-se os picos e interpretou-se os resultados.



Figura 81 - GC (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS

## Anexos

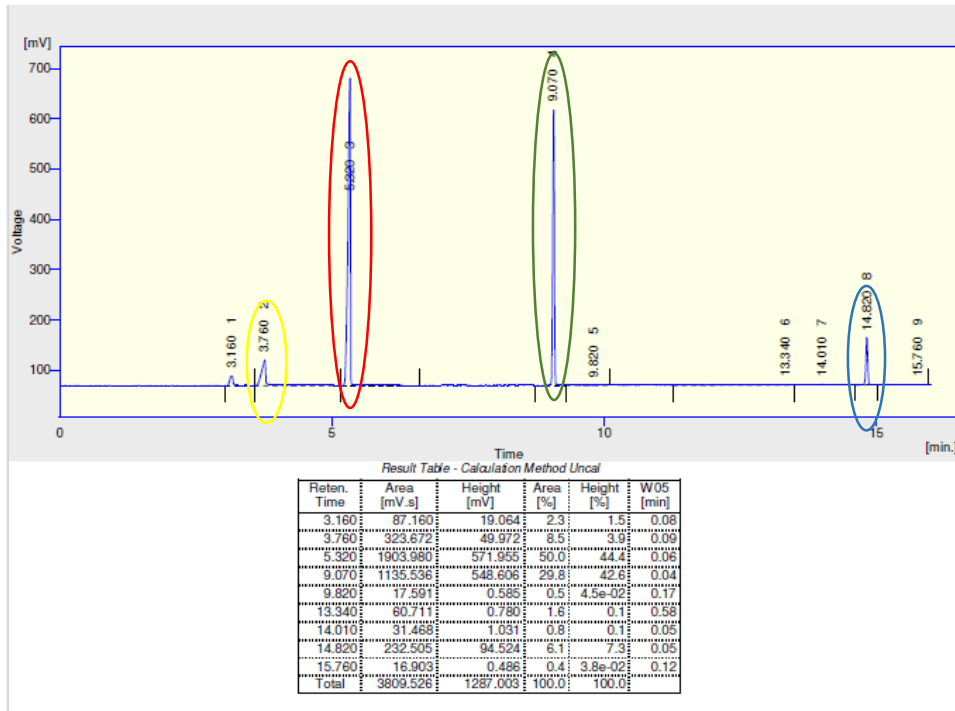


Figura 82 - Cromatograma-tipo da acilação do anisol (Zeólito BEA 12.5, ponto 7, dia 27 de Janeiro), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do anisol e a azul o pico do *p*-metoxiacetofenona.

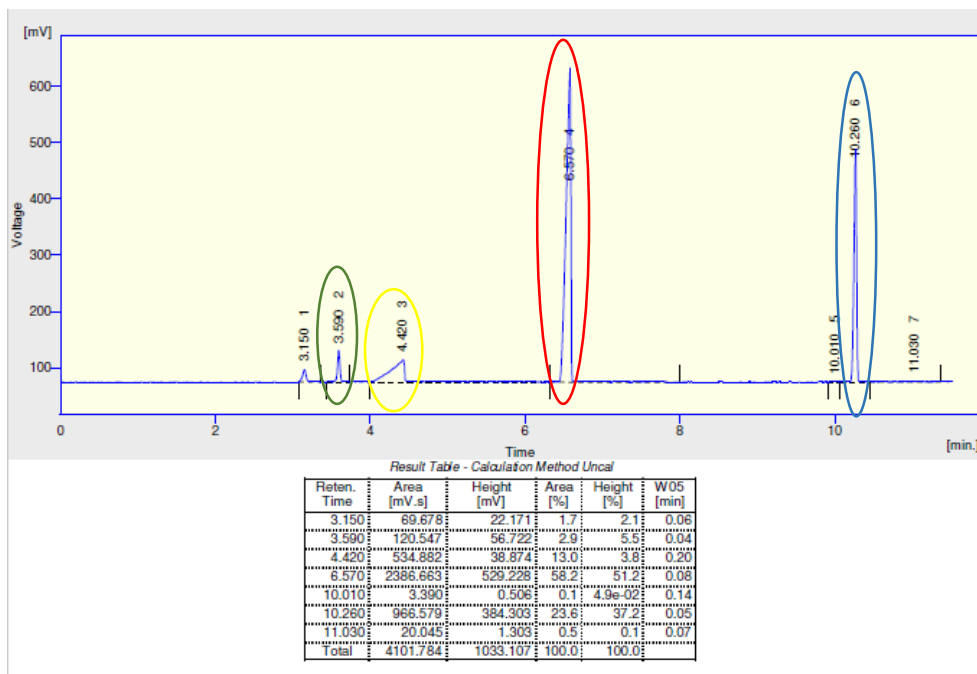


Figura 83 - Cromatograma-tipo da acilação do furano (Zeólito BEA 32, ponto 9, dia 17 de Dezembro), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do furano e a azul o pico do 2-acetilfurano.

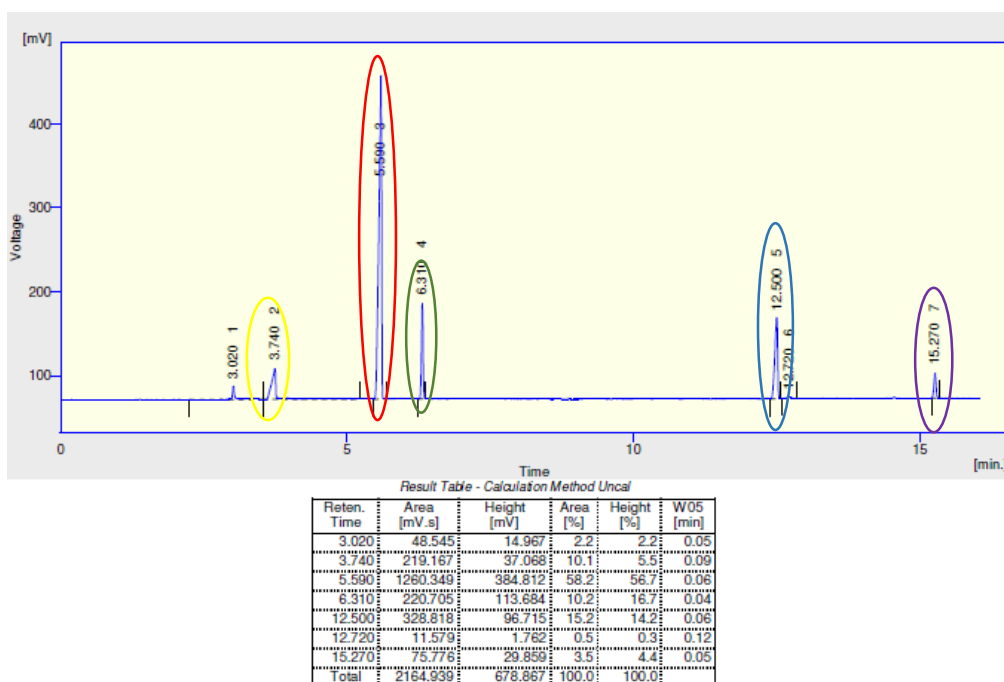


Figura 84 - Cromatograma-tipo da acilação do pirrole (Zeólito BEA 12.5, ponto 10, dia 18 de Março), a amarelo o pico do ácido acético, a vermelho o pico do anidrido acético, a verde o pico do pirrole, a azul o pico do 2-acetilpirrole e a roxo o pico do 3-acetilpirrole.

### Condições do GC

As condições utilizadas no GC foram:

Tabela 36 - Condições do GC para a análise da acilação de cada substrato (parâmetros fixos)

Condições	
Temperatura do detector FID	320°C
Temperatura do injetor	250°C
Atenuação	1

Como rampa de aquecimento da análise dos produtos da reacção do anisol, utilizou-se a seguinte:

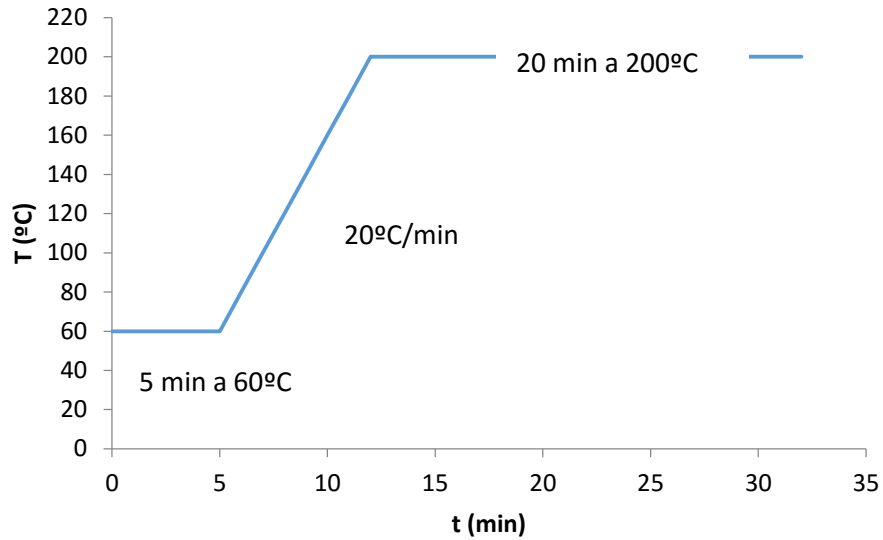


Figura 85 - Rampa de aquecimento do GC para a análise da reação do anisol com anidrido acético

Como rampa de aquecimento da análise dos produtos da reação do furano, usou-se a seguinte:

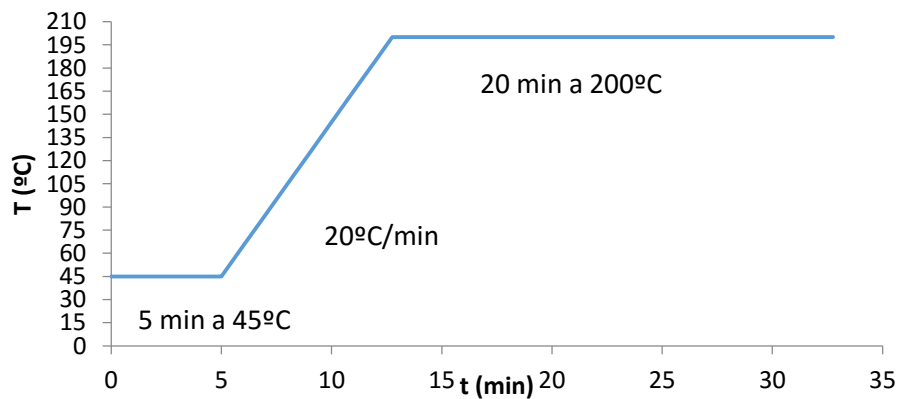


Figura 86 - Rampa de aquecimento do GC para a análise da reação do furano com anidrido acético

Como rampa de aquecimento da análise dos produtos da reação do pirrole, usou-se a seguinte:

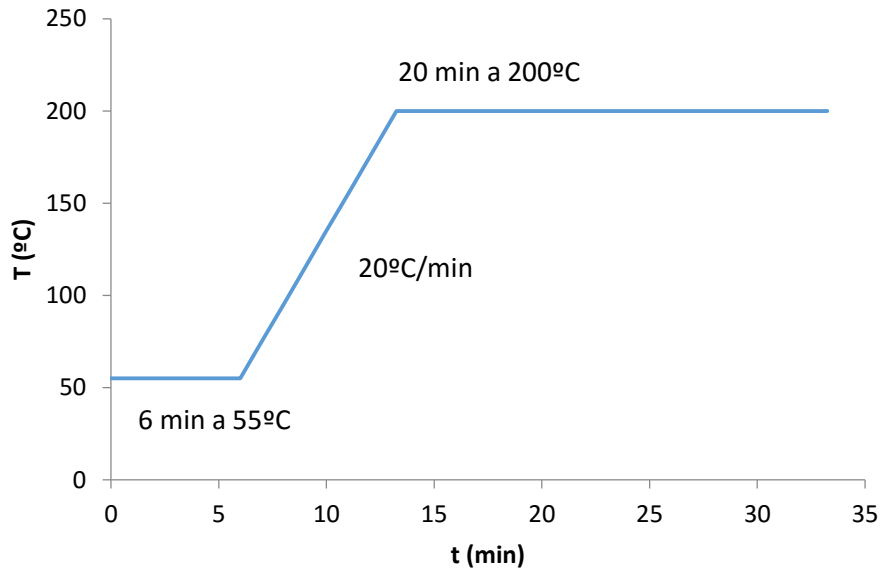


Figura 87 - Rampa de aquecimento do GC para a análise da acilação do pirrole com anidrido acético

Como rampa de aquecimento da análise dos produtos da reacção do carbazole, usou-se a seguinte:

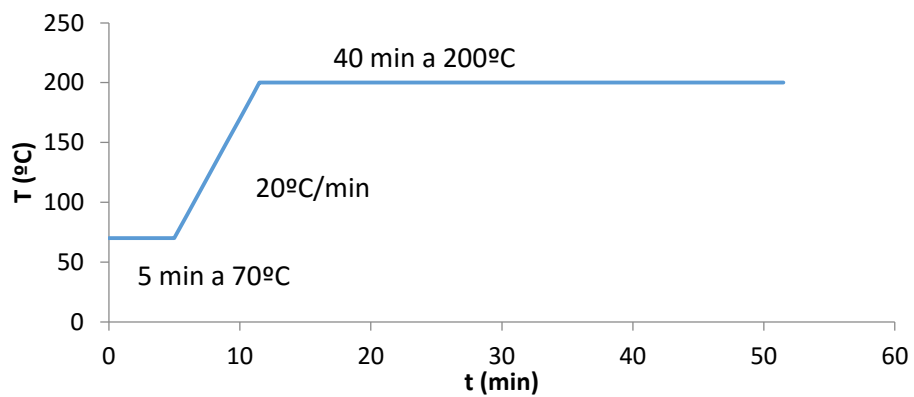


Figura 88 Rampa de aquecimento do GC para a análise da acilação do carbazole com anidrido acético

Anexo IV – Difractogramas da literatura [80]

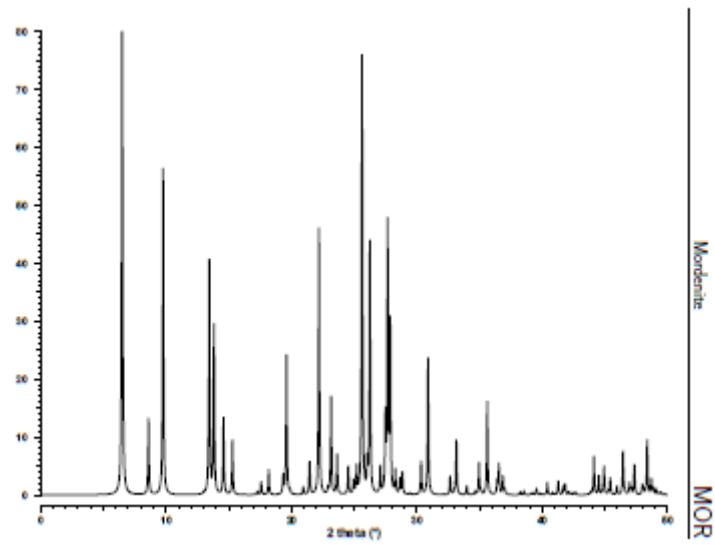


Figura 89 - Difratômetro padrão da estrutura MOR

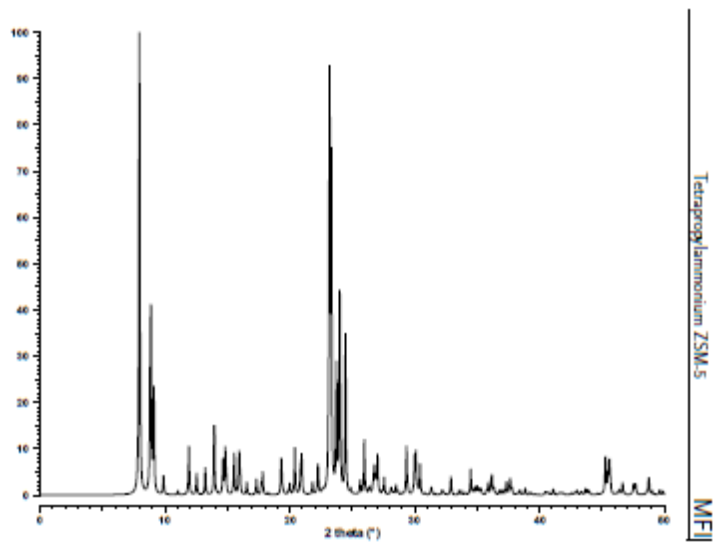


Figura 90 - Difratômetro padrão da estrutura MFI

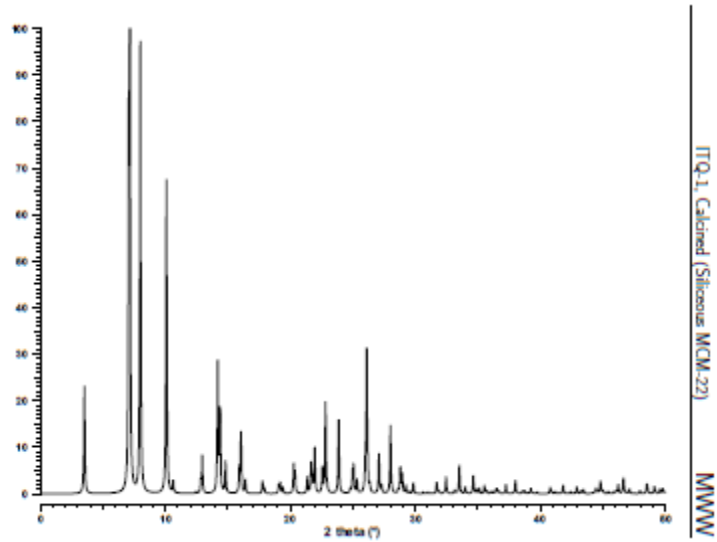


Figura 91 - Difratômetro padrão da estrutura MCM-22

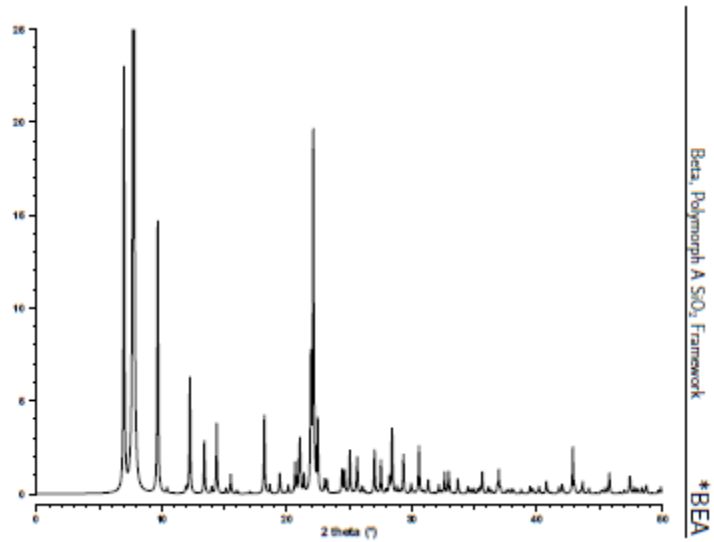


Figura 92 - Difratômetro padrão da estrutura BEA

Anexo V – Divulgação do trabalho realizado

# Zeólitos hierárquicos: Uma alternativa ecológica à acilação de Friedel-Crafts convencional de heteroaromáticos

R. Aleixo<sup>a</sup>, N. Nunes<sup>a,b</sup>, R. Leitão<sup>a,b</sup>, F. Martins<sup>b</sup>, A.P. Carvalho<sup>b</sup>, A. Brigas<sup>c</sup>, A. Martins<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL, R. Cons. Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal, A37076@alunos.isel.pt  
<sup>b</sup> CQB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal  
<sup>c</sup> DQF, Universidade do Algarve, Campus da Penha, Estrada da Penha, 8005-139 Faro, Portugal

## Introdução

A acilação de Friedel-Crafts é uma reação usada para produzir intermediários de fármacos, fragrâncias, corantes, aromas e produtos agroquímicos. As condições reacionais usadas industrialmente apresentam várias desvantagens como as altas temperaturas, grandes quantidades de catalisadores homogêneos, como  $AlCl_3$  e o  $FeCl_3$ , e a toxicidade dos resíduos da reação para o ambiente.

Os zeólitos são propostos como catalisadores alternativos<sup>1</sup>, no entanto, a natureza microporosa destes materiais restringe a sua aplicação na presença de moléculas de maiores dimensões, devido a limitações na transferência de massa no interior de canais e cavidades dos zeólitos, impedindo o acesso aos centros ativos. Assim, o uso dos zeólitos hierárquicos, que possuem dois tipos de porosidade: a microporosidade original e um sistema adicional de mesoporos (como os zeólitos dessilicados), apresentam uma solução promissora. Neste trabalho foram testadas as estruturas zeolíticas MOR, MFI, MCM-22 e BEA (fig. 1). Foram modificadas por tratamentos de dessilicção, seguida de tratamento ácido, em alguns casos (fig. 2). Os resultados que se seguem dizem respeito à estrutura BEA (Si/Al=12,5). Após caracterização, os catalisadores foram testados em reações de acilação de Friedel-Crafts (Fig. 3). Os heteroaromáticos testados foram o furano (X=O) e o pirrole (X=NH).

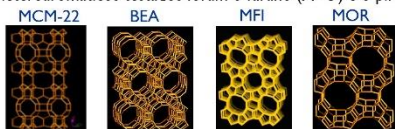


Fig. 1 Estruturas zeolíticas estudadas<sup>2</sup>

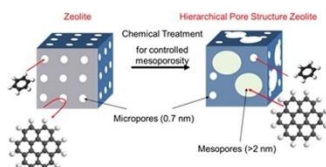


Fig. 2 Zeólitos hierárquicos

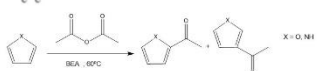


Fig. 3 Esquema reacional.

## Procedimento experimental

### Preparação das amostras:

**Dessilicção:** BEA 12,5+0,1 M NaOH (razão m/V=30);  
 $t=30$  min;  $T=60^\circ C$  – BEA 12,5/0,1

**Permuta iónica:** 2 M  $NH_4NO_3$ ;  $t=6$  h;  $T=80^\circ C$

**Tratamento ácido:** 0,1 M HCl;  $t=3$  h;  $T=70^\circ C$  – BEA 12,5/0,1/TA

Centrifugação, lavagem, secagem e calcinação a  $T=500^\circ C$

### Caracterização

- **Difração de raios-X** - Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator and com varrimento angular na gama  $20 \leq 2\theta \leq 70$ , um passo de  $0,017^\circ$  e um tempo por passo de 20 s.
- **Adsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$**  - Micromeritics ASAP 2010;  $m_{amostra} = 50$  mg; degasificação a  $T=300^\circ C$ , durante 2 h sob vácuo melhor que  $10^{-2}$  Pa.

### Ensaio catalítico

**Reação:** 150 mg zeólito + 10 mmol heteroaromático + 50 mmol de anidrido acético;  $T=60^\circ C$ ;  $P=1$  atm; sob agitação e refluxo

Recolha de amostras e separação do zeólito com filtro de membrana

**Análise:** Cromatografia gasosa (Perkin Elmer Auto-System) com detector FID e coluna DB-5MS

## Resultados e discussão

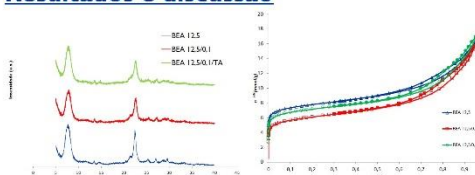


Fig. 4 Padrões de difração de raios-X.

Fig. 5 Isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ .

Tabela 1 Percentagens de cristalinidade e parâmetros texturais.

	Cristalinidade (%)	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$A_{ext}$ ( $m^2/g$ )
BEA 12,5	100	0,17	0,39	248
BEA 12,5/0,1	90,5	0,11	0,44	247
BEA 12,5/0,1/TA	86,4	0,15	0,44	236

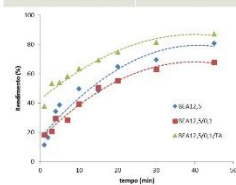


Fig. 6 Rendimento em 2-acetilfurano em função do tempo de reação.

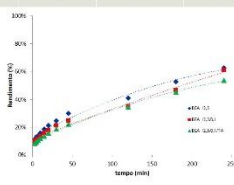


Fig. 7 Rendimento em 2-acetilpirrole em função do tempo de reação.

Tabela 2 Percentagens de cristalinidade e parâmetros texturais.

Catalisador	% 2-Acetilfurano (45 min)	% 2-Acetilpirrole (4 horas)	% Selectividade média 2-Acetilpirrole
BEA 12,5	80,9	62,7	82,9
BEA 12,5/0,1	67,7	61,1	81,8
BEA 12,5/0,1/TA	87,2	53,8	81,3

- Todas as amostras mantêm um elevado grau de cristalinidade após os tratamentos.
- O tratamento de dessilicção reduz a microporosidade do zeólito mas promove o desenvolvimento da mesoporosidade. O tratamento ácido regenera parte do volume microporoso e aumenta ligeiramente o volume mesoporoso.
- O rendimento em 2-acetilfurano aumenta após o tratamento ácido devido a melhoria na difusividade e acesso aos centros ativos do catalisador.

## Trabalho em curso

- Adsorção de piridina seguida por FTIR
- Absorção atómica de Si e Al
- MAS RMN de  $^{29}Si$  e  $^{27}Al$
- Tratamento cinético dos resultados catalíticos

## Bibliografia

[1] V.F.D. Álvaro, A. F. Brigas, E. G. Derouane, J. P. Lourenço, B. S. Santos, J. Molecular. Catalysis A: Chemical 305 (2009) 100-103.  
 [2]. <http://www.iza-structure.org/>



## Hierarchical zeolites: a green alternative to conventional Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics

R. Aleixo<sup>a</sup>, N. Nunes<sup>a,b</sup>, R. Leitão<sup>a,b</sup>, F. Martins<sup>b</sup>, A.P. Carvalho<sup>b</sup>, A. Brigas<sup>c</sup>, A. Martins<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL, R. Cons. Emídio Navarro, 1959-007 Lisbon, Portugal, A37076@alunos.isel.pt

<sup>b</sup> CQB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisbon, Portugal

<sup>c</sup> DQF, Universidade do Algarve, Campus da Penha, Estrada da Penha, 8005-139 Faro, Portugal

### Introduction

The Friedel-Crafts acylation is one of the most widely used reactions in industry, to produce pharmaceuticals, fragrances, dyes, flavourings and agrochemicals. However, the typical industrial conditions have several disadvantages, such as the use of high temperatures, large amounts of homogeneous catalysts, like  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{FeCl}_3$ , which produces toxic, hazard, corrosive and environmental harmful wastes.

Zeolites are suggested as alternative catalysts<sup>1</sup>, however, the microporous nature of these materials restricts their use, in presence of the large molecules, due to limitations on mass transfer inside the zeolite channels and cavities, preventing the access to the active sites<sup>2</sup>. Thus, the use of hierarchical zeolites with two types of porosity, the original microporosity and an additional mesopore system, is a promising solution. The present study evaluated the catalytic behaviour in the Friedel-Crafts acylation of furan of commercial zeolite structures: MOR (Si/Al=10), MFI (Si/Al=15) and BEA (Si/Al=12.5), as well as their hierarchical materials obtained by desilication (zeolite\_D), and, in some cases, followed by acid treatment (zeolite\_D\_AT). As the Si/Al ratio is approximately the same, the main objective of this study is to deduce the importance of the zeolite structure and the influence of the textural modification.

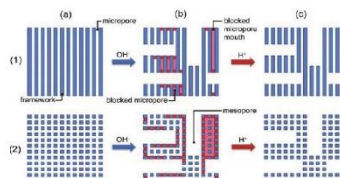


Fig. 1 The role of desilication in the formation of mesopores (a to b) and the importance of acid treatment in unblocking porosity (b to c)<sup>3</sup> in monodimensional zeolites like MOR (1) or tridimensional ones such as BEA or MFI (2)

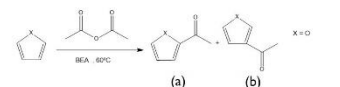
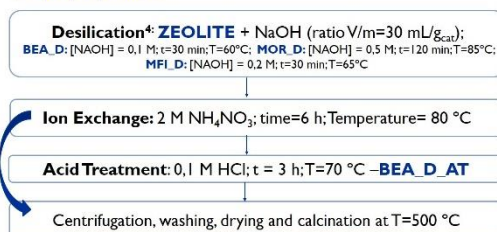


Fig. 2 Reaction scheme: (a) 2-acetylfuran or 2-AF (>99%); (b) 3-acetylfuran (<1%)

### Experimental Procedure

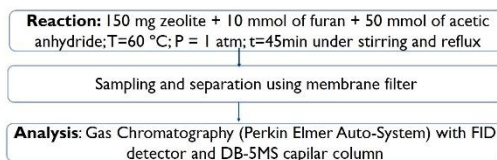
#### Sample preparation:



#### Characterization:

- X-Ray Diffractor**—Analytical X'Pert PRO with X'Celerator detector with an angular scan ( $2\theta$ ) ranging between 20 and 70, with a step of 0,017° and a time/step of 20s.
- Adsorption of  $\text{N}_2$  at 77K** — Micromeritics ASAP 2010;  $m_{\text{sample}} = 50 \text{ mg}$ ; degasification at T=300 °C, for 2 h under vacuum better than  $10^{-2}$  Pa.

#### Catalytic Tests:



The authors acknowledge the financial support of FCT through PEST UID/MULTI/00612/2013



### Results

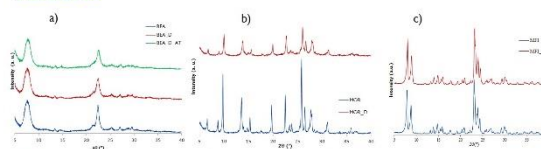


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for: a) BEA, BEA\_D and BEA\_D\_AT; b) MOR and MOR\_D; c) MFI and MFI\_D

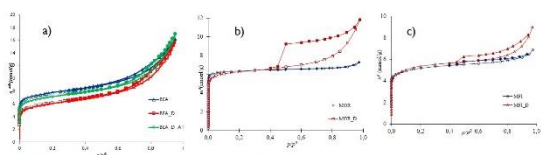


Fig. 4 Adsorption isotherms of  $\text{N}_2$  at 77 K for: a) BEA, BEA\_D and BEA\_D\_AT; b) MOR and MOR\_D; c) MFI and MFI\_D

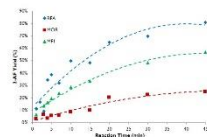


Fig. 5 2-AF yield for commercial BEA, MOR and MFI zeolite structures.

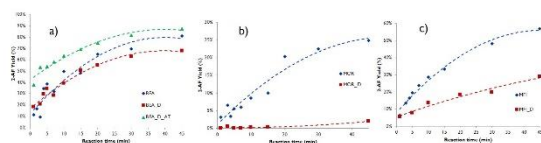


Fig. 6 2-AF yield for: a) BEA, BEA\_D and BEA\_D\_AT; b) MOR and MOR\_D; c) MFI and MFI\_D

Table 1. Structural, textural characterization and catalytic results for parent zeolites and treated samples.

	Cristallinity (%)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2-AF yield* (%)
BEA	100	0,17	0,39	248	81
BEA_D	91	0,11	0,44	247	68
BEA_D_AT	86	0,15	0,44	236	87
MOR	100	0,20	0,05	24	25
MOR_D	79	0,17	0,21	125	2
MFI	100	0,15	0,08	65	57
MFI_D	99	0,15	0,14	81	29

\* After 45 min reaction time.

### Discussion and Conclusions

- For the commercial zeolites, the best catalytic performance was attained by BEA (tridimensional pore structure with intrinsic mesoporosity) and the worst by MOR (monodimensional pore structure).
- Desilication as an isolated treatment is a disadvantageous strategy to improve the catalytic behaviour, due to pore blockage with extra-framework (EFAL) species, limiting diffusion and leading to some loss of active sites, particularly relevant in the case of MOR<sup>5</sup>.
- Acid treatment allows removing EFAL species, improving the catalytic behaviour, due to the regeneration of some microporosity combined with the mesoporosity developed during desilication.
- BEA\_D\_AT combines the good properties of the commercial zeolite with the benefits of desilication + acid treatment, making this catalysts a good candidate for industrial application.

### References

- VFD, Álvaro, A.F. Brigas, E.G. Derouane, J.P. Lourenço, B.S. Santos, J. Molecular Catalysis A: Chemical 305 (2009) 100-103.
- J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, Catalise Heterogênea, Fundação Calistoote Gulbenkian, Lisboa, 2ª Edição, 2007.
- D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, and J. Pérez-Ramírez, J. Phys. Chem. C, 115, (2011) 14193-14203
- J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29-36.
- R. Monteiro, C.O. Anís, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Applied Catalysis A: General, 476 (2014) 148-157.

# Exploring the catalytic behaviour of hierarchical MCM-22 zeolite in low temperature Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics

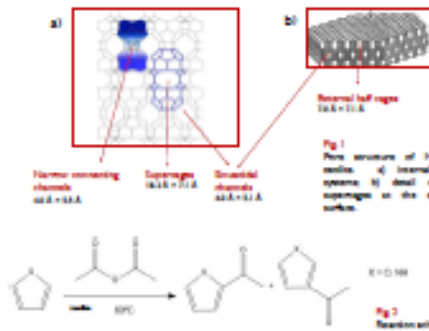
R. Aleixo<sup>a</sup>, N. Nunes<sup>a,b</sup>, R. Leitão<sup>a,b</sup>, F. Martins<sup>b</sup>, A.P. Carvalho<sup>b</sup>, A. Brigas<sup>c</sup>, A. Martins<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> ADGQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IP, R. Cons. Emílio Navarro, 1959-007 Lisbon, Portugal, A27074@isinel.isel.pt  
<sup>b</sup> CQB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisbon, Portugal  
<sup>c</sup> DQF, Universidade do Algarve, Camous da Penha, Estrada da Penha, 8005-129 Faro, Portugal

## Introduction

MCM-22 is a synthetic zeolite (IUCr 1990) with a peculiar structure, presenting three independent pore systems, two of them internal and the last one located at the external surface of the crystals (Fig.1). Even though this structure presents internal supercages, with a high concentration of acidic active sites, they are only accessed through narrow windows. Thus, the modification of the textural properties of this zeolite, through the creation of a micro + mesopore hierarchical structure, allows the improvement of molecular diffusion and access to the active sites.

Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics is an important industrial reaction that traditionally uses homogeneous catalysts, such as AlCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub>, that are harmful to the environment. The use of commercial zeolites as environmentally friendly catalysts has been reported. However, the use of hierarchical zeolites, and especially hierarchical MCM-22, has never been explored. In this study the catalytic behaviour of MCM-22 was investigated in the acylation of simple heteroaromatics such as furan and pyrrole, or aromatic like anisole, by acetic anhydride (Fig. 2). Langmuir-Hinshelwood model was used to calculate kinetic parameters as well as turnover frequencies (TOF).



## Sample preparation<sup>1</sup>

- Desilication MCM-22 + NaOH 0.05 or 0.1 M (ratio w/m=20 mL/g<sub>zeol</sub>); θ = 30 °C; t=45 min: MCM-22/0.05 and MCM-22/0.1
- Ion Exchange: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2 M; t = 4 h; θ = 30 °C
- Acid Treatment: 0.1 M HCl; t = 2 h; θ = 70 °C: MCM-22/0.05/AT and MCM-22/0.1/AT
- Centrifugation, washing, drying and calcination at θ = 500 °C

## Sample characterization<sup>1</sup>

Table 1. Physicochemical characterization data from published results in ref.1.

Sample	Crystallinity (%)	SAV <sup>a</sup>	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	k <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Normalized activity (mmol/g <sup>h</sup> )
MCM-22	100	13.8	0.18	0.15	97	0.153
MCM-22/0.05	95	12.9	0.15	0.22	140	0.116
MCM-22/0.05/AT	89	14.9	0.15	0.22	137	0.134
MCM-22/0.1	71	10.7	0.12	0.23	137	0.103
MCM-22/0.1/AT	65	13.2	0.08	0.23	143	0.129

<sup>a</sup> Calculated from XRD powder diffraction patterns, using several zeolite as references.  
<sup>b</sup> Total SAV was calculated from elemental analysis using TOF-MS spectrometry.  
<sup>c</sup> Textural parameters calculated from N<sub>2</sub> adsorption isotherms using BJH method.  
<sup>d</sup> Released from pyridine adsorption followed by IR spectroscopy upon desorption at 150 °C.

## Substrates Properties<sup>2</sup>

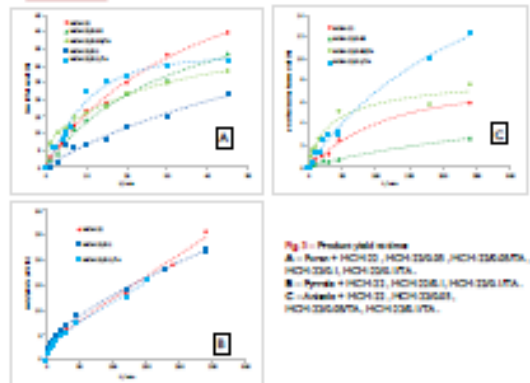
Table 2. Substrate most relevant properties.

Substrate	Molecular Diameter (Å)	van der Waals Volume (cm <sup>3</sup> /mole)	Dunwell and Reichardt's Polarity Parameter - E <sub>T</sub> <sup>+</sup>
	5.02	36.4	0.164
	5.51	42	0.627
	5.94	62.4	0.190

## Catalytic Tests

- Reactions: 150 mg zeolite + 10 mmol of substrate + 50 mmol of acetic anhydride; θ = 60 °C; p = 1 atm; t = 45min under stirring and reflux
- Smoling and separation using membrane filter
- Analysis: Gas Chromatography (Perkin Elmer Auto-System) with FID detector and DB-5HT capilar column

## Results



## Determination of kinetic parameters

Langmuir-Hinshelwood mechanism: A + B + P<sub>ads</sub> → P<sub>total</sub>

$$rate = \frac{k K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A[A] + K_B[B] + K_P[P])^2} \xrightarrow{\text{simplified form}} rate = \frac{k [A][B]}{([A] + [B] + K_P[P])^2}$$

Parameters divided by molecular adsorption.

Table 3. Summary of kinetic (rate constant, k, and turnover frequency TOF) and adsorption parameters of furan reactions.

Process	MCM-22	MCM-22/0.05	MCM-22/0.05/AT	MCM-22/0.1	MCM-22/0.1/AT
k (mmol mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	14.3	15.6	178.8	5.1	23.8
K <sub>adsorption</sub> × K <sub>desorption</sub>	5.3	6.8	113.9	5.8	12.4
TOF (mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	12.7	11.4	170.6	3.3	20.3

Table 4. Summary of kinetic (rate constant, k, and turnover frequency TOF) and adsorption parameters of pyrrole reactions.

Process	MCM-22	MCM-22/0.05	MCM-22/0.1/AT
k (mmol mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	12.0	7.5	6.1
K <sub>adsorption</sub> × K <sub>desorption</sub>	213.9	104.3	127.9
TOF (mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	104	5.3	3.2

Table 5. Summary of kinetic (rate constant, k, and turnover frequency TOF) and adsorption parameters of anisole reactions.

Process	MCM-22	MCM-22/0.05	MCM-22/0.05/AT	MCM-22/0.1/AT
k (mmol mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	0.5	0.1	1.9	0.7
K <sub>adsorption</sub> × K <sub>desorption</sub>	41.1	76.1	102.0	17.1
TOF (mol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0.4	0.1	1.8	0.6

## Discussion and Conclusions

- Hierarchical MCM-22 presents:**
    - Improved kinetic parameters (k and TOF)
    - Higher relative product adsorption constant (K)
- Fast diffusion and access to a higher number of active sites reached after desilication and acid treatment leads to an increased concentration of reactants inside the intracrystalline volume. Higher polarity of pyrrole leads to fewer zeolite-substrate interactions. Accumulation of product inside the zeolite supercages leads to slower desorption and product inhibition.

- Prospective work:
- To use larger molecules as substrates, with high industrial/technological interest, to take advantage of mesopores.
  - To develop a continuous reactor to accelerate product extraction and, thus, avoid product inhibition phenomena.

## References

[1] - Hoshino, Y.; Koike, J.; Carvalho, A.P.; Martins, A.; Dias, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 44-56, 529.  
 [2] - Hens, S. "The properties of zeolites" 1996, John Wiley & Sons Ltd.

The authors acknowledge the financial support of FCT through PEST UIDB/LA7106/2020/13





