

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Síntese do zeólito VS-1 através de aquecimento  
em estufa convencional e microondas***

**Tese de Mestrado**

de

**Ana Catarina Pinto Duarte**

**Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação**

realizado em

**Faculdade de Ciências Químicas  
Universidade Complutense de Madrid**



Avaliador na FEUP: Manuel Ferneo Pereira

Orientador na UCM: Maria Ángeles Uguina



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2010**

---



## Agradecimentos

A presente investigação foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências Químicas da Universidade Complutense de Madrid, com a direcção dos professores D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Ángeles Uguina e D. José António Delgado.

Durante estes cinco meses de trabalho, foram várias as pessoas que contribuíram para o bom desenvolvimento do mesmo.

Em primeiro lugar quero deixar o meu mais sincero agradecimento a Goretti que me acompanhou de forma incansável, ajudando-me em todas as fases deste projecto, agradecendo a sua paciência, estímulo e conselhos que recebi ao longo deste tempo. Gostaria também de agradecer a professora Maria Angeles pela sua ajuda e conselhos dados que contribuíram de forma bastante positiva para o desenvolvimento do projecto.

Quero agradecer a todos os companheiros de trabalho do Departamento de Engenharia Química da UCM pelas várias ajudas prestadas e também pelos excelentes momentos vividos durante os 5 meses, criando assim um óptimo ambiente.

Queria também agradecer aos professores do DEQ da FEUP, aos quais devo a minha formação científica e técnica.

Um agradecimento também à minha amiga e companheira de ERASMUS, Erica Doutel por toda a atenção, ajuda e apoio prestado nestes cinco meses vividos em Madrid. Foram cinco meses vividos com boa disposição, partilha, amizade que de certa forma contribuíram para o meu crescimento pessoal.

Queria agradecer ao meu namorado, António Leal, pelo seu apoio inesgotável, paciência e todo o incentivo dado para a realização deste projecto apesar da distância que vivemos durante estes largos meses.

Aos meus amigos de sempre, que me acompanharam durante os 5 anos na FEUP dando todo o seu apoio e motivação no decorrer do curso.

Também queria agradecer aos amigos que fiz durante a minha estadia em Madrid pelos óptimos momentos que me proporcionaram.

Por fim, o meu mais sincero obrigado aos meus pais António e Maria José, minha irmã Filipa e toda a família, que sempre me apoiaram durante todo o meu percurso académico, pela educação e valores que me deram e todo o apoio prestado para enfrentar estes 5 meses vividos longe de casa.

---

## Resumo

Os zeólitos com metais de transição incorporados na sua estrutura possuem propriedades catalíticas numa grande variedade de reacções. Uma das alternativas mais prometedoras, tanto para os processos de oxidação catalíticos em fase líquida como em fase vapor, é a preparação de catalisadores heterogéneos baseados na incorporação de diferentes metais de transição (Ti, V, Zr, Cr, Co, etc) em matrizes tanto cristalinas como amorfas.

Neste presente trabalho de investigação, foi estudada a síntese do zeólito com vanádio de estrutura MFI (vanadosilicalita-1, VS-1) a partir de um xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . O xerogel foi preparado pelo método sol-gel e utilizou-se hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como promotor da estrutura. Foi realizada a cristalização através de aquecimento assistido com microondas e em estufa convencional, estudando a influência das variáveis de síntese. Os materiais preparados foram caracterizados por diferentes técnicas: DRX, FRX, UV-Vis RD, FTIV, SEM e adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Os zeólitos sintetizados apresentam uma elevada cristalinidade, embora apresentem pouco vanádio na sua estrutura. A cristalinidade e o teor em vanádio dos materiais preparados por aquecimento com microondas são similares aos materiais sintetizados em estufa convencional, embora o seu tamanho de partícula seja menor. O aquecimento por radiação microondas tem a vantagem de reduzir o tempo de síntese em comparação com o aquecimento convencional, alcançou-se a mesma cristalinidade em apenas três horas, frente aos três dias requeridos pela estufa convencional.

**Palavras chave (Tema):** xerogel, sínteses, VS-1, microondas

---

## Abstract

The zeolites with transition metals incorporated in its structure have catalytic properties in a large variety of reactions. One of the most promising alternatives for catalytic oxidation processes both for liquid e vapor phase is the preparation of homogeneous catalysts based on the incorporation of some transition metals (Ti, V, Zr, Cr, Co, for example) in crystalline matrix or amorphous.

In this investigation work, the synthesis of the vanadium structure zeolite with MFI structure (vanadiumsilicalite-1, VS-1) from a  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  xerogel has been studied. The xerogel was prepared by the sol-gel method, e the structure promoter used was the TPAOH. The crystallization was made using assisted heating with microwave e a conventional oven, e the synthesis variables were tested. The prepared materials were characterized by different techniques: XRD, XRF, UV-Vis DR, FTIR, SEM and adsorption/desorption of  $\text{N}_2$  at 77 K.

The synthesised zeolites have high crystallinity, although they have few amounts of vanadium in its structure. The crystallinity e the vanadium content of the microwave assisted heating prepared materials are similar to the conventional stove assisted heating prepared ones, but its particles sizes are smaller. The use of the microwave assisted heating allows to drastically reduce the synthesis time, reducing it from three days to three hours, using the conventional oven.

**Keywords:** xerogel, synthesis, VS-1, microwave

---

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Estrutura do zeólito silicalite de vanádio-1 (VS-1) .....	2
<b>Figura 2</b> - Esquema do processo sol-gel .....	3
<b>Figura 3</b> - Esquema do reactor autoclave utilizado para a síntese. ....	12
<b>Figura 4</b> - Microondas utilizado para a síntese de VS-1.....	13
<b>Figura 5</b> - Difractograma do material VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii) .....	16
<b>Figura 6</b> - Espectro UV-Vis RD do material VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii). ....	17
<b>Figura 7</b> - Espectro FTIR do material VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii). ....	18
<b>Figura 8</b> - Isotérmicas de adsorção/desorção de N <sub>2</sub> a 77 K do material VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii). .....	18
<b>Figura 9</b> - Microfotografia SEM do material VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii). ....	19
<b>Figura 10</b> - Influencia da concentração de TPA <sup>+</sup> na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional.....	21
<b>Figura 11</b> - Influência da concentração de OH <sup>-</sup> na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional.....	22
<b>Figura 12</b> - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional. ....	23
<b>Figura 13</b> - Influência da quantidade de vanádio do xerogel de partida. ....	24
<b>Figura 14</b> - Espectros FTIR de um xerogel com 3,4% <sub>peso</sub> de vanádio e de um zeólito preparado a partir dele (VS1_C16, Anexo I, Tabela iv). ....	25
<b>Figura 15</b> - Variação da cristalinidade com o tempo de síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.....	26
<b>Figura 16</b> - Variação do teor de vanádio com o tempo de síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.....	26
<b>Figura 17</b> - Microfotografia SEM de materiais preparados com 1 e 4 horas de síntese (VS1_M4 e VS1_M7, respectivamente; Anexo II, Tabela i). ....	27
<b>Figura 18</b> - Influência da temperatura na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas. ...	28
<b>Figura 19</b> - Microfotografia SEM das amostras VS1_M8 e VS1_M9 (Anexo II, Tabela vi). ....	29
<b>Figura 20</b> - Isotérmicas de adsorção/desorção de N <sub>2</sub> a 77 K das amostras VS1_M8 e VS1_M9 (Anexo II, Tabela vi). ....	30
<b>Figura 21</b> - Influência da concentração de OH <sup>-</sup> na solução do promotor na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas. ....	30

<b>Figura 22</b> - Influência da concentração de OH <sup>-</sup> na solução do promotor na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas. Espectro FTIR. ....	31
<b>Figura 23</b> - Microfotografias SEM de materiais preparados com [OH <sup>-</sup> ]= 0,6M e [OH <sup>-</sup> ]=0,8M, (VS1_M13 e VS1_M15, respectivamente; Anexo II, Tabela vii). ....	32
<b>Figura 24</b> - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas. ....	33
<b>Figura 25</b> - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento em microondas. ....	33
<b>Figura 26</b> - Espectro UV-Vis RD dos materiais preparados com distintas relações mássica TPAOH/xerogel (Anexo II, Tabela viii). ....	34
<b>Figura 27</b> - Comparação do aquecimento em estufa convencional e por microondas dos materiais VS1_C18 e VS1_M22 (Anexo III, Tabela ix). ....	36
<b>Figura 28</b> - Microfotografia SEM de zeólitos de características similares preparadas por aquecimento convencional e microondas (VS1_C18 e VS1_M21, Anexo III, Tabela i). ....	37

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Aplicações de materiais com vanádio na sua estrutura .....	7
Tabela 2 - Comparação de tempos de síntese entre estufa convencional e microondas .....	8
Tabela 3- Propriedades texturais da amostra VS1_M19 (Anexo II, Tabela viii).....	19
Tabela 4 - Tamanho dos íons de Si(IV) e V(V). .....	24
Tabela i - Efeito da concentração de TPA <sup>+</sup> na solução do promotor. ....	43
Tabela ii - Efeito da concentração de OH <sup>-</sup> na solução do promotor.....	43
Tabela iii - Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel. ....	44
Tabela iv - Efeito do teor de vanádio do xerogel de partida .....	44
Tabela v - Cinética de cristalização.....	45
Tabela vi - Efeito da temperatura.....	45
Tabela vii - Efeito da concentração do OH <sup>-</sup> na solução do promotor. ....	45
Tabela viii - Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel. ....	46
Tabela ix - Comparação da síntese através de aquecimento em estufa convencional e microondas. ...	47



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Silicalite de vanádio-1 (VS-1) .....	1
1.2	Método de preparação .....	2
1.3	Mecanismo de cristalização .....	4
1.4	Catalisadores com vanádio .....	4
1.4.1	Métodos de síntese .....	5
1.4.2	Aplicações .....	7
1.5	A radiação microondas na síntese de materiais zeólíticos .....	8
<b>2</b>	<b>Procedimento experimental e equipamentos .....</b>	<b>10</b>
2.1	Síntese de silicalite de vanádio (VS-1) .....	10
2.2	Equipamentos de síntese .....	11
2.2.1	Estufa convencional .....	11
2.2.2	Microondas .....	12
2.3	Técnicas de caracterização .....	13
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>16</b>
3.1	Síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional .....	21
3.1.1	Efeito da concentração de TPA <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup> na solução do promotor .....	21
3.1.2	Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel .....	22
3.1.3	Efeito do teor em vanádio do xerogel de partida .....	23
3.2	Síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas .....	26
3.2.1	Cinética de cristalização.....	26
3.2.2	Efeito da temperatura .....	28
3.2.3	Efeito da concentração de OH <sup>-</sup> na solução do promotor .....	30
3.2.4	Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel .....	32
3.3	Comparação da síntese de VS-1 por aquecimento em estufa convencional e microondas.....	35
<b>4</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>39</b>

<b>5.1</b>	<b>Objectivos Realizados.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2</b>	<b>Limitações e Trabalho Futuro .....</b>	<b>39</b>
<b>5.3</b>	<b>Apreciação final .....</b>	<b>39</b>
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>40</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>43</b>

## Notação e Glossário

A	Área	$\text{m}^2/\text{g}$
V	Volume	$\text{cm}^3/\text{g}$
S	Área de superfície	$\text{m}^2/\text{g}$

### *Lista de Siglas*

DRX	Difracção de Raios X
FRX	Fluorescência de raios X
UV-Vis RD	Espectrofotometria Ultra-Violeta Visível com reflectância difusa
FTIR	Espectroscopia infra-vermelho por transformada de Fourier
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Microscopia electrónica de varrimento

# 1 Introdução

Os catalisadores possuem grande importância na indústria química, uma vez que cerca de 90% dos processos químicos são feitos através de sistemas catalíticos. Tradicionalmente, muitos processos químicos são feitos em fase homogénea. No entanto, actualmente a tendência tem sido a de utilizar catalisadores heterogéneos, com os quais se consegue uma grande selectividade e se simplifica o processo de separação dos produtos de reacção e catalisador, facilitando a sua reutilização e evitando-se a formação de correntes corrosivas e contaminantes. Isto permite desenvolver novos processos mais adequados desde o ponto de vista do meio ambiente.

Uma das alternativas mais prometedoras consiste na preparação de catalisadores heterogéneos baseados na incorporação de diferentes metais de transição (Ti, V, Cr, Co, etc) em matrizes tanto cristalinas como amorfas. Apesar de terem sido desenvolvidos métodos distintos de preparação (suporte, permuta iónica, encapsulamento, etc), a sua substituição em posições estruturais da rede parece apresentar vantagens claras com respeito ao resto dos métodos, entre os quais se incluem estabilidade frente a problemas de lixiviação e baixa desactivação por formação de oligómeros a partir das espécies metálicas por se encontrarem isoladas.

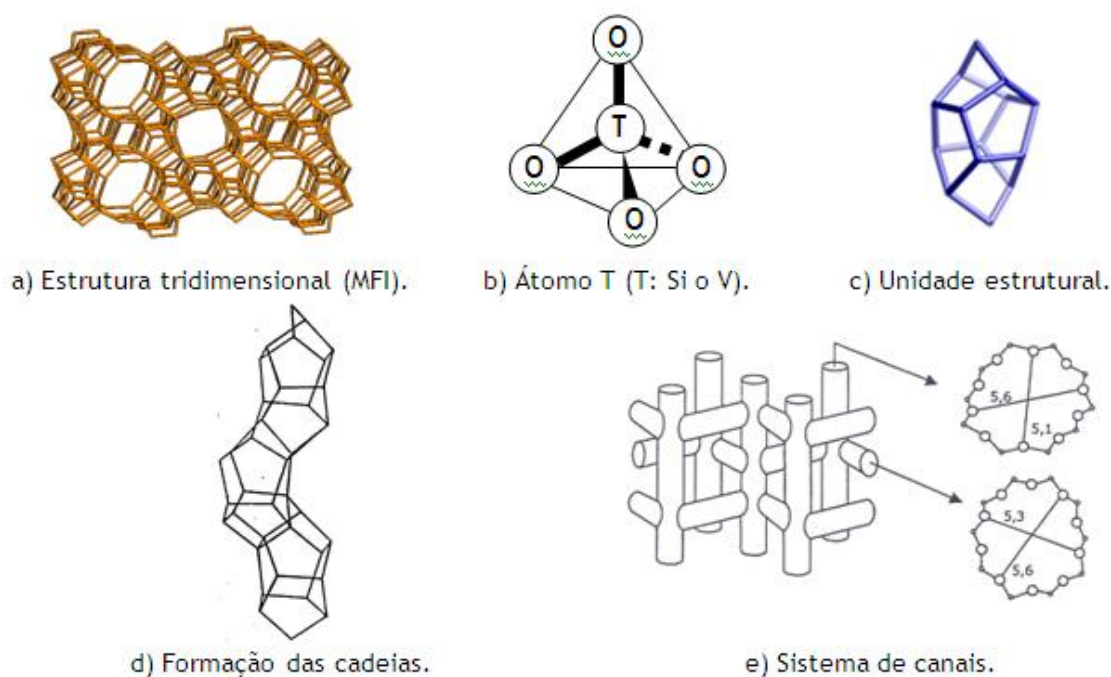
Neste contexto, foi estudada a síntese do zeólito silicalite de vanádio-1 (VS-1) a partir de xerogeis amorfos  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , por impregnação incipiente e posterior cristalização numa estufa convencional <sup>[1]</sup>. Neste trabalho, foi utilizado o aquecimento com microondas para induzir a formação de cristais de zeólitos. Este método consegue produzir cristais mais pequenos e mais homogéneos em tempos mais curtos. Também foi feita a cristalização numa estufa convencional, comparando-se as propriedades dos materiais sintetizados por ambos os métodos.

## 1.1 Silicalite de vanádio-1 (VS-1)

### 1.1.1 Estrutura

Os zeólitos são aluminosilicatos cristalinos unidos através de átomos de oxigénio produzindo uma rede tridimensional de canais e cavidades internas de dimensão molecular. Tal rede tridimensional forma um sistema de microporos bem definido, que podem actuar como canais de reacção. A sua reactividade e selectividade podem ser aumentadas com a incorporação de metais, o que dá lugar a criação de centros activos.

Assim, a silicalite de vanádio é uma matriz molecular com estrutura tipo MFI (Figura 1.a). A sua unidade estrutural está formada por 14 átomos T (Figura 1.b) de silício ou vanádio unidos mediante os oxigénios (Figura 1.d) e, posteriormente, planos estruturais que se unem até formar a estrutura tridimensional definitiva. A estrutura possui dois sistemas de canais que se cruzam, um recto e paralelo de secção elíptica ( $5,6 \times 5,1 \text{ \AA}$ ) e outro sinusoidal de secção quase circular ( $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) (Figura 1.e). A janela de ambos sistemas de canais está formada por 10 átomos T.



**Figura 1** - Estrutura do zeólito silicalite de vanádio-1 (VS-1)

## 1.2 Método de preparação

A síntese hidrotérmica para a preparação de zeólitos, tanto a partir de géis líquidos como por impregnação de xerogeis amorfos, apresenta a vantagem de uma maior dispersão e estabilidade dos metais de transição dentro da estrutura zeolítica.

No presente trabalho, foi feita a síntese hidrotérmica do zeólito VS-1 a partir de xerogeis  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , por impregnação incipiente e posterior cristalização em microondas ou estufa convencional.

Os xerogeis são materiais amorfos preparados através do processo sol-gel. Este método consiste na formação de um colóide, denominado sol, por hidrólise e condensação parcial dum precursor. O precursor utilizado pode ser um sal inorgânico de um metal ou um alcóxido metálico. Nesta condensação, os colóides unem-se entre si para formar uma rede amorfa muito ramificada, com líquido no interior da estrutura porosa, que se denomina gel. [2] Finalmente o gel seco dá lugar ao xerogel, tal como se esquematiza na Figura 2. O tempo decorrido entre a formação do gel e a eliminação do dissolvente preso na sua estrutura denomina-se por envelhecimento.

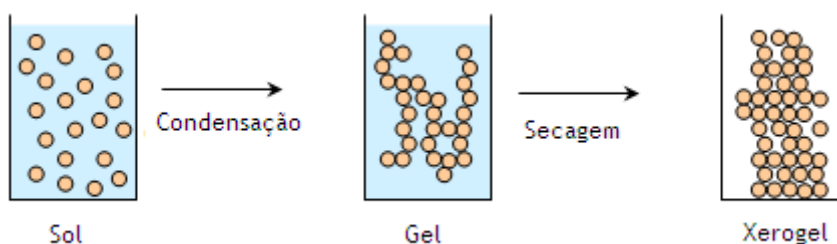
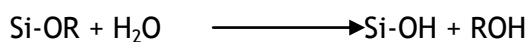


Figura 2 - Esquema do processo sol-gel

Este método permite a incorporação de óxidos de diferentes metais ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc), de modo a obter-se uma boa mistura a nível molecular, o que provoca uma grande dispersão da fase activa. É uma técnica muito versátil, que permite o controlo da textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais dos materiais preparados. [3]

O processo químico que se produz durante a síntese sol-gel pode ser descrito por uma sequência de duas reacções de adição ou substituição nucleófila: a hidrólise e a condensação.

Hidrólise



Condensação (álcool)



Condensação (água)



### 1.3 Mecanismo de cristalização

O mecanismo de cristalização dos zeólitos e materiais relacionados desperta grande interesse na actualidade. Existem diferentes etapas, caso se parta de um gel líquido ou de um xerogel amorfo. Em qualquer caso, vê-se afectado fundamentalmente pela natureza química dos compostos de partida, sobretudo pelas fontes de silício e alumínio, já que são responsáveis pelas espécies existentes no gel, a partir das quais se produzirá tanto a nucleação como o crescimento dos cristais.

Foi proposto que a cristalização mediante o método de impregnação incipiente se produzisse através de uma reordenação da estrutura do xerogel por transformações sólido-sólido.<sup>[4]</sup> Nesta síntese, a fase líquida unicamente proporciona o agente promotor da estrutura necessário para a cristalização, além de favorecer a migração e isolamento das partículas secundárias. As etapas básicas do mecanismo de cristalização são as seguintes:

- a) Conversão do xerogel inicial num sólido formado por partículas primárias amorfas. O xerogel de partida perde a maioria dos seus macroporos, transformando-se num material meso e microporoso formado por partículas amorfas (partículas primárias). Simultaneamente, dissolve-se uma pequena quantidade do xerogel de partida.
- b) Formação de unidades secundárias por agregação de partículas primárias. Detecção das primeiras entidades cristalinas. As partículas primárias agregam-se para dar lugar a partículas secundárias, que inicialmente são amorfas e vão sendo cada vez mais cristalinas à medida que a cristalização avança.
- c) Transformação das partículas secundárias em cristais de zeólito. As partículas secundárias soltam-se do cogel amorfo e passam ao seio da solução como unidades individuais, começando a sua zeolitização, processo em qual se transformam em cristais de zeólito.

### 1.4 Catalisadores com vanádio

Desde há muitas décadas que a incorporação de metais em materiais micro e mesoporos é um dos principais temas de investigação em catálise heterogénea. Foi mostrado especial interesse pela incorporação de metais de transição, como o caso do titânio e do vanádio, devido à sua utilidade em reacções de oxidação<sup>[5], [6]</sup> assim como em processos fotoquímicos.<sup>[7], [8]</sup> A sua substituição isomórfica em posições estruturais de uma matriz zeolítica possui, a priori, certas vantagens sobre o resto dos sistemas catalíticos heterogéneos: i) o isolamento dos metais redox evita a oligomerização das espécies oxometálicas; ii) aumenta a

estabilidade do metal frente a processos de lixiviação; iii) aproveita-se a selectividade de forma da estrutura na qual se incorpora.

O primeiro exemplo de um peneiro molecular redox foi a zeólito silicalite de titânio-1 (TS-1), preparada em 1983 <sup>[9]</sup>, e demonstrou possuir excelentes propriedades catalíticas em reacções de oxidação selectiva de compostos orgânicos com peróxido de hidrogénio como oxidante. <sup>[5], [9], [10], [11]</sup> Desde então, foram sintetizados um grande número de materiais que incorporam titânio em diferentes tipos de peneiros moleculares, como TS-1 <sup>[9], [12]</sup>, TS-2 <sup>[13]</sup>, Ti-ZSM-5 (Al-TS-1) <sup>[14]</sup>, Ti-ZSM-48 <sup>[15]</sup>, Ti-Beta <sup>[16]</sup>, etc. No entanto, ainda que a obtenção de zeólitos com titânio tenha sido um grande êxito devido às suas potenciais aplicações, a investigação neste campo tem vindo a centrar-se na incorporação de outros metais de transição, como o vanádio.

O vanádio é um componente chave de diversos sistemas catalíticos em fase homogénea, pelo que a sua substituição isomórfica em distintas estruturas zeolíticas tem sido de grande importância para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogéneos. Estes materiais, além de possuírem elevada actividade em reacções de oxidação <sup>[17], [18], [19]</sup>, catalisam a oxidação de parafinas lineares em posição terminal <sup>[6]</sup>.

Nos últimos anos, foi publicado um grande número de trabalhos relativos à síntese de diferentes materiais zeolíticos incorporando vanádio na sua estrutura: MFI <sup>[1], [20], [21]</sup>, MEL <sup>[22], [23]</sup>, BANDA <sup>[7]</sup>, MTW <sup>[24]</sup>, etc. A actividade destes catalisadores está relacionada com a natureza do vanádio na sua estrutura, o que inclui estado de oxidação, condições de coordenação e estabilidade, etc. No entanto, existem ainda alguns problemas na síntese de zeólitos que contêm vanádio. O principal problema é a baixa incorporação de vanádio dentro da estrutura silícia e a grande proporção de espécies de óxido de vanádio extra-rede existentes. Estas podem ser eliminadas através de tratamento com acetato de amónio, o que provoca um forte declínio no teor de vanádio <sup>[23]</sup>. Este problema pode surgir devido à baixa estabilidade dos átomos de vanádio na estrutura zeolita. Por outro lado, os materiais com vanádio obtidos por determinados procedimentos são formados por cristais de grande tamanho, o que pode conduzir a limitações de difusão durante as reacções catalíticas.

#### 1.4.1 Métodos de síntese

Os zeólitos e outros materiais similares são preparados por síntese hidrotérmica que consiste em aquecer uma mistura de reacção aquosa a baixa pressão. Durante o processo de síntese, produz-se a transformação em meio básico de uma mistura de silício e alumínio ou outros metais num material cristalino microporoso, pelo que se requer uma solução alcalina



sobressaturada. Para isso é necessário um agente mineralizante que solubilize as espécies presentes na síntese. A síntese hidrotérmica de silicalite de vanádio-1 pode ser levada a cabo a partir de géis líquidos, utilizando uma mistura de TEOS (fonte de silício) e TPAOH (promotor da estrutura) a que posteriormente se adiciona uma fonte de vanádio. Foram utilizadas distintas fontes de silício e vanádio.

Wongkasemjit et al. sintetizaram alcóxidos de metais mais estáveis em comparação com os produtos comerciais que se utilizam habitualmente na síntese de zeólitos em fase líquida. Tal é o caso do silatrano e alumatrano, que foram utilizados como fonte de silício e alumínio na síntese de vanadosilicalite-1 [20] e ZSM-5 [25]. Ao serem precursores que possuem grande estabilidade de mistura, a hidrólise é mais lenta, o que facilita a manipulação e o controlo da síntese. Em 1999, foi desenvolvido outro método de síntese a partir de xerogeis de  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  baseado na impregnação incipiente com soluções de TPAOH [1].

Desde finais de 1970, a investigação na síntese de zeólitos foi centrada no uso do ião flúor, como uma alternativa à síntese hidrotérmica. O ião  $\text{F}^-$  pode substituir o ião  $\text{OH}^-$  na síntese de zeólitos, sobretudo se são ricas em silício. Actua como agente mineralizante e as suas funções são: aumentar a concentração das espécies solúveis que exercem como promotores da estrutura zeolítica, o que permite que se produza a nucleação dos cristais a níveis de supersaturação relativamente baixos, e actuar como catalisador das reacções de condensação que possuem energias de activação baixas.

Foram preparadas várias estruturas zeolíticas utilizando iões de flúor: MFI, MTT, MTN, TON, FER, BANDA e ZSM-48. A primeira síntese com o ião  $\text{F}^-$  de um zeólito com estrutura MFI em que foi incorporado um heteroátomo foi publicada em 1986 [20]. Estes estudos demonstraram que a presença de diferentes sais de flúor fazem diminuir o pH da síntese e afecta notavelmente a quantidade de heteroátomos incorporados na estrutura, a morfologia e tamanho de cristal, e a velocidade de cristalização. Os cristais de zeólito obtidos possuem menos defeitos que os materiais microporosos preparados em meio básico [26]. O inconveniente é que os complexos de flúor que se formam inicialmente possuem geometria octaédrica. Isto faz com que sejam necessários tempos de síntese maiores que nas sínteses tradicionais, já que têm que se transformar em espécies com coordenação tetraédrica [21].

Neste presente trabalho, a síntese do zeólito VS-1 foi realizada com o método por impregnação incipiente de xerogeis amorfos, uma vez que com este procedimento foi conseguida uma maior dispersão e estabilidade do vanádio dentro da matriz que quando se

parte de géis líquidos [27]. Além disso, os tempos de síntese são muito menores que os outros procedimentos de síntese comentados.

#### 1.4.2 Aplicações

Como se comentou anteriormente, os materiais que incorporam vanádio na sua estrutura possuem grande actividade em reacções de oxidação, assim como em processos fotoquímicos. Na Tabela 1, resumem-se distintas aplicações de materiais que possuem vanádio como fase activa.

Tabela 1 - Aplicações de materiais com vanádio na sua estrutura

Material	Estrutura	Processo	Referência
VS-2	MEL	Hidroxilação do fenol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hari Prasad Rao et al., 1993
VS-2	MEL	Oxidação de n-alcanos e ciclohexano com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hari Prasad Rao yet al., 1993b
SiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	Oxidação de alquenos, alcoois e fenol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Neumann e Levin-Elad, 1995
VS-1	MFI	Oxidação de p-clorotolueno a p-clorobenzaldeído em fase líquida com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Shing et al., 1996
VS-2	MEL		
VS-1	MFI	Redução selectiva de NO <sub>x</sub> usando n-octano como reductor e na presença de O <sub>2</sub> diluído em N <sub>2</sub>	Raj et al., 1996
VS-1, V-ZSM-5	MFI	Desidrogenação oxidativa de propano a propileno na presença de O <sub>2</sub>	Centi et al., 1996
VS-2	MEL		
VAPO-5	AFI	Oxidação selectiva de hidrocarbonetos com O <sub>2</sub>	Concepción et al., 1996
V-MCM-41	-	Oxidação de alcanos com peróxidos	Neumann et al., 1996
VS-2	MEL	Decomposição fotocatalítica de NO	Ichihashi et al., 1997
VS-1	MFI	Oxidação de álcoois com peróxidos	McMorn et al., 2000
VAPO-5	AFI		

VS-1	MFI	Decomposição fotocatalítica de NO	Higashimoto et al., 2001
V-MCM-48	-	Oxidação de ciclohexano com peróxidos	Selvam y Dapurkar, 2005
V-MCM-41	-		
VS-1	MFI		
VS-1	MFI	Oxidação de n-hexano com peróxidos	Shetti et al., 2006
V-MCM-41	-		
V-SBA-15	-	Decomposição de diclorometano	Piumetti et al., 2010

## 1.5 A radiação microondas na síntese de materiais zeolíticos

Os zeólitos são sintetizados geralmente por aquecimento em estufas convencionais durante um período de tempo que vai desde umas poucas horas até alguns dias, dependendo da natureza dos materiais, composição da mistura e da temperatura de síntese.

Nos últimos anos, foram publicados vários artigos nos quais o aquecimento por radiação microondas foi aplicado à síntese de diversos materiais zeolíticos (zeólito ZSM-5,  $\beta$  e Y) <sup>[28], [29], [30]</sup>, assim como aluminofosfatos cristalinos (VPI-5, MnAPO<sub>4</sub>-44, MnAPO<sub>4</sub>-5 e AlPO<sub>4</sub>-5) e materiais mesoporosos tipo MCM-41 <sup>[31]</sup> e SBA-15 <sup>[32], [33]</sup>. Em todos os casos, o uso da radiação microondas permitiu reduzir o tempo de cristalização, como se pode ver na Tabela 2, em que se mostra como exemplo os zeólitos Y e ZSM-5, de estrutura FAU e MFI, respectivamente.

**Tabela 2** - Comparação de tempos de síntese entre estufa convencional e microondas

Sínteses	Estufa convencional		Microondas		Referência
	T (°C)	Tempo	T (°C)	Tempo	
Zeólito Y (FAU)	110	4 a 12 dias	115	1 dia	Zhao et al., 1997
ZSM-5 (MFI)	170	Vários dias	140	30 min	Arafat et al., 1993

Além de reduzir o tempo de síntese, através do uso da radiação microondas, conseguiu-se eliminar a cristalização de fases indesejáveis <sup>[30]</sup>.

O aquecimento por radiação microondas num material baseia-se na interacção desta com os componentes dipolares da amostra, que tratam de se alinhar com o campo electromagnético aplicado. Este campo é alternado (positivo-negativo) e os momentos dipolares seguem o campo, pelo que giram para alinhar-se com ele. Por esta razão, as moléculas apolares não são capazes de absorver a energia de microondas. O campo eléctrico aplicado muda de sinal, e portanto de direcção, o que provoca que uma parte da energia eléctrica se dissipe devido à fricção das moléculas, dando lugar ao seu aquecimento <sup>[34]</sup>. Por outro lado, os iões existentes no meio movem-se segundo a direcção do campo eléctrico alternado empregado. Durante o seu movimento, estes iões colidem com as moléculas vizinhas, aumentando o seu movimento e, portanto, produzem calor. A energia microondas é “fria”, produzindo calor só quando é absorvida pela amostra. Penetra facilmente no material, pelo que pode ser absorvida directamente e de maneira uniforme em todo o seu volume. <sup>[35]</sup>

A diferença mais importante entre aquecimento por microondas e aquecimento convencional é que nesta última o calor é transferido por condução e convecção desde o exterior ao interior das amostras. O caudal de calor a transferir depende da conductividade térmica, do gradiente de temperatura ao longo do material e as correntes de convecção existentes. Como resultado, o aumento da temperatura dá-se mais lentamente <sup>[36]</sup>. No aquecimento por microondas, devido ao efeito do aquecimento mássico, pode obter-se um aumento de temperatura mais rápido e uniforme, dependendo da potência e das características físicas do material irradiado.

## 2 Procedimento experimental e equipamentos

A cristalização do zeólito VS-1 foi realizada tanto em estufa convencional como em microondas, comparando-se os resultados obtidos. Todos os materiais preparados foram caracterizados através de difracção de raio X, fluorescência de raios X, espectrofotometria de de ultravioleta-visível por reflectância difusa, espectroscopia do infra-vermelho por transformada de Fourier, microscopia electrónica de varrimento e adsorção/desorção de N<sub>2</sub> a 77K. Neste capítulo, é descrito o equipamento experimental utilizado, assim como o procedimento seguido para a preparação e caracterização de materiais.

### 2.1 Síntese de silicalite de vanádio (VS-1)

A síntese do zeólito VS-1 foi levada a cabo por impregnação de um xerogel amorfo de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o agente promotor da estrutura MFI (hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH) e posterior tratamento térmico <sup>[1]</sup>. As etapas realizadas são descritas de seguida.

#### *a) Preparação do xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

O xerogel de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado como material de partida foi preparado usando tetraetilortossilicato (TEOS, alfa) e triisopropóxido óxido de vanádio (V) (VO(OPr)<sub>3</sub>alfa) como fonte de silício e vanádio, respectivamente. Na primeira fase, 17,5g de TEOS foram hidrolizadas com uma solução de HCl (Carlo Erba) 2M ((H<sub>2</sub>O/TEOS)<sub>molar</sub>=4), a temperatura ambiente e com agitação até aparecimento de uma única fase. De seguida, a mistura foi agitada em banho de gelo até uma temperatura inferior a 2°C e foram adicionadas 0,451g de VO(OPr)<sub>3</sub> ((TEOS/VO(OPr)<sub>3</sub>)<sub>molar</sub>=45), gota a gota tendo especial cuidado para evitar a formação de precipitados de óxido de vanádio de cor amarelo-laranja. A mistura líquida foi agitada durante uma hora em banho de gelo, e outra hora mais a temperatura ambiente.

Numa segunda fase, a mistura foi gelificada, adicionando cerca de 13 ml de TPAOH 1M (Aldrich), a temperatura ambiente. O gel obtido foi seco durante uma noite a 110°C, e o xerogel resultante foi esmagado com um almofariz de forma a reduzir o seu tamanho.

### *b) Cristalização*

Os materiais VS-1 foram sintetizados por impregnação incipiente do xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  anterior com soluções aquosas de TPAOH e posterior cristalização em microondas ou em estufa convencional.

Foi estudada a influência da temperatura, tempo de síntese, concentração de  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$ , assim como a relação mássica TPAOH/xerogel sobre o grau de cristalinidade e o teor de vanádio dos materiais preparados. Para modificar as concentrações dos íons do promotor,  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$ , foram utilizados TPABr, (Aldrich) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Fluka), respectivamente.

Nas sínteses realizadas em microondas, foram utilizadas 19 g da mistura de xerogel e solução, ao contrário das 4 g usadas para a estufa convencional. O programa de aquecimento por microondas consta de duas etapas: uma rampa de aquecimento de 3 minutos a 900W, para alcançar num curto período de tempo a temperatura desejada, e o resto do tempo a 500W. Decorrido o tempo de síntese, o produto foi retirado, e foi centrifugado a 200 rpm, lavando-se várias vezes com água destilada. Posteriormente, foi seco a  $110^\circ\text{C}$  durante uma noite. O material obtido foi calcinado a  $550^\circ\text{C}$  durante 5 horas.

## **2.2 Equipamentos de síntese**

Os métodos de aquecimento empregados foram tanto em estufa convencional como em microondas. De seguida são descritas as suas características.

### **2.2.1 Estufa convencional**

A síntese em estufa convencional foi levada a cabo numa estufa modelo Heraeus Instruments tipo T6060. Funciona a 230 V, 50 Hz, 6,5 A e uma potência de 1,5 kW. Os reactores utilizados para esta estufa são autoclaves de aço inoxidável (Figura 3.a) em que no seu interior é introduzido um recipiente de teflón de  $36\text{ cm}^3$  de capacidade (Figura 3.b).

A transmissão de calor produz-se por convecção através do ar desde as paredes da estufa até ao reactor, e por condução através do solo da estufa. No reactor, produz-se a transmissão de calor por condução através das paredes de aço e do recipiente de teflón. A Figura 3 mostra os reactores utilizados na síntese.

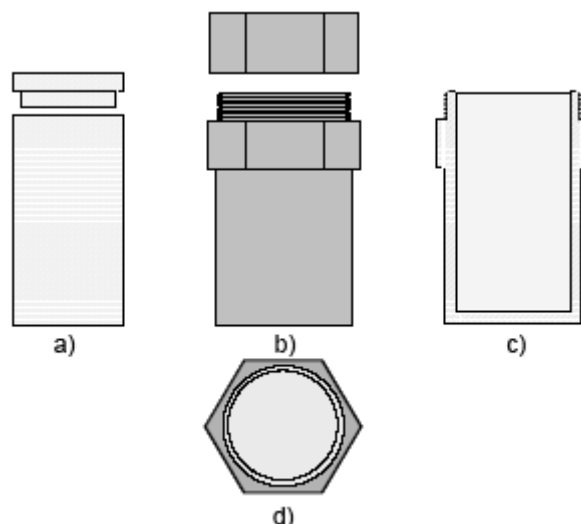


Figura 3- Esquema do reactor autoclave utilizado para a síntese.

### 2.2.2 Microondas

A síntese de VS-1 mediante aquecimento assistido por microondas foi levada a cabo num equipamento MLS-1200 MEGA (Figura 4), que opera a 2450 MHz. Este equipamento é de aço inoxidável e tem uma protecção interna contra ácidos e dissolventes orgânicos. Consta de um rotor de polipropileno em que nele se podem introduzir seis recipientes ou reactores de 100 ml de capacidade (37,9 mm de diâmetro e 81,1 mm de longitude). Neste trabalho só foram utilizados três reactores: o de controlo, em que se realiza a síntese, e outros de segurança, que contêm unicamente água e cuja função é de absorver a radiação que sobra. O controlo é realizado através de uma sonda de temperatura com uma protecção especial de PTFE que se introduz num dos reactores, em contacto directo com a mistura. Estes reactores estão fabricados com tetrafluorometaxil (TFM), que além de possuir um elevado poder isolante, permite trabalhar a altas temperaturas (330-350°C). Os reactores vão introduzidos numa carcaça de PEEK (polyetheretherketon) que possui uma grande resistência mecânica, boa resistência química e uma temperatura máxima de serviço de 300°C.

O programa de aquecimento permite seleccionar até dez etapas diferentes, podendo eleger a potência de trabalho, a temperatura e tempo de síntese. A potência tem que ser alta para alcançar uma temperatura elevada em pouco tempo, mas se o objectivo for aumentar pouco a pouco a temperatura, a potência deve ser baixa.



Figura 4 - Microondas utilizado para a síntese de VS-1

### 2.3 Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas para caracterizar os materiais sintetizados são descritas de seguida.

#### Difracção de raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais preparados foi analisada mediante difracção de raios X. A determinação do grau de cristalinidade do zeólito vanadosilicalita-1, foi realizado pelo cálculo da área dos picos situados entre 22 e 25°, característicos da estrutura MFI, e posterior comparação com um padrão comercial de cristalinidade conhecida (TRICAT, silicalite-1, cristalinidade 98%). Foi utilizado um difractómetro de pó Philips modelo X'Pert MPD, com uma radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de Ni.

Os parâmetros seleccionados para a análise foram os seguintes:

Intervalo de varrimento:  $2\theta = 5-50^\circ$

Tamanho de passo:  $0,05^\circ$

Tempo por passo: 1 s

Duração da análise: 15 min



### Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos materiais sintetizados foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X. Esta análise foi feita no Serviço de Fluorescência da Universidade Complutense de Madrid, num espectrómetro de raios X de longitude de onda dispersiva, modelo Philips PW 1404.

### Espectrofotometria ultravioleta-visível por reflectância difusa (DR UV-Vis)

Para avaliar o estado do vanádio na superfície dos diferentes materiais preparados foi utilizada a espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro VARIAN modelo CARY-1, equipado com um acessório de reflectância difusa a temperatura ambiente.

### Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica é muito útil na caracterização de peneiros moleculares com metais de transição incorporados na sua estrutura, uma vez que a absorção em determinadas frequências permite deduzir o estado das espécies que estão na estrutura. Os espectros de infra-vermelho foram realizados num espectrofotómetro de infra-vermelho Thermo Nicolet, modelo Avatar 160 FT-IR. Este equipamento possui um detector de DTGS-KBr, um divisor de prismático de KBr, uma fonte de IV Ever-Glo e um laser de referência de Helio-Neón. Para a análise das amostras é necessário que as amostras estejam sob a forma de pastilha. Para isso mistura-se e mói-se uma pequena quantidade de amostra, 1% em peso, com KBr (Aldrich). Posteriormente, submete-se a mistura a compressão até obter um disco por aplicação de uma pressão de  $1 \text{ kg/cm}^2$  durante 1 minuto. As condições de medida das amostras foram:

Número de ensaios por amostra: 60

Resolução:  $4 \text{ cm}^{-1}$

Espaçamento:  $2 \text{ cm}^{-1}$

Velocidade do espelho: 0,47 m/seg

Ganho: 1

Abertura: 100

### Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

O microscópio electrónico de varrimento proporciona informação sobre o tamanho e a morfologia dos materiais sintetizados. Esta análise foi realizada num microscópio de varrimento JEOL modelo JSM-6400. As imagens foram obtidas pelo detector de electrões secundários do tipo Evehart-Hornley. As condições de trabalho foram: corrente de emissão de 250  $\mu$ A produzida por um filamento de volfrâmio e um potencial acelerador de 20 kV.

As amostras foram preparadas dispersando uma pequena quantidade de material a estudar sobre uma fita de grafite. Posteriormente, foram secas durante um dia a 60°C para diminuir o seu conteúdo em humidade. Devido à sua baixa condutividade eléctrica, foram submetidos finalmente a um processo de metalização com banho de ouro, utilizando um metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 4 minutos com uma corrente de 25 mA.

Foi determinado o tamanho das partículas analisadas como o diâmetro da área projectada por estas, com o que se tem em conta as dimensões da partícula no plano de medida.

### Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K

Através de isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, foi possível determinar a superfície específica e volume de poros dos materiais sintetizados. O equipamento utilizado foi um MICROMERITICS ASAP-2020. A superfície específica foi estimada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) <sup>[37]</sup>, enquanto que a determinação do volume de micro e mesoporos foi levado a cabo pelo método t-plot, a partir dos dados da isotérmica BET.

### 3 Resultados e Discussão

Foi estudada a influência do tempo e da temperatura de síntese, a concentração de  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$ , a relação mássica  $\text{TPAOH}/\text{xerogel}$  e o teor em vanádio do xerogel de partida na síntese do zeólito VS-1. A cristalização foi levada a cabo numa estufa convencional e em microondas com a finalidade de comparar os resultados obtidos.

Independentemente do método de aquecimento utilizado, os materiais preparados são de cor branca depois de calcinados. No entanto, tornam-se amarelos em contacto com o ar, a temperatura ambiente, devido à presença de átomos de vanádio extra-rede. [27], [1], [4]. Tratam-se de átomos de vanádio que não se encontram bem incorporados na matriz silícia do catalisador e, portanto, podem degenerar em óxido de vanádio polimérico por simples processos de hidratação.

Neste capítulo, são discutidos os resultados obtidos na síntese do zeólito VS-1. As condições de síntese utilizadas, assim como o grau de cristalinidade e o teor em vanádio dos materiais preparados, apresentam-se nos Anexos I II e III. Foi determinado o rendimento em sólidos dos materiais preparados, que também foram caracterizados por DRX, FRX, UV-Vis RD, FTIR e SEM. Nas figuras 5 a 10, mostra-se o difractograma, os espectros UV-Vis RD e FTIR, as isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, assim como uma microfotografia SEM de um dos materiais preparados, a modo de exemplo. (material VS1\_M19, 95% cristalinidade, 0,4% peso de vanádio, Anexo II, Tabela viii). Na análise do resto dos materiais sintetizados, foram obtidos resultados similares.

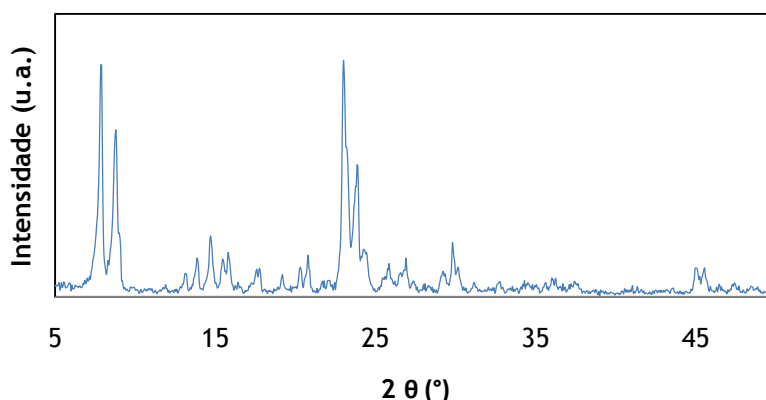


Figura 5 - Difractograma do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii)

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{ h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1,2$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{ M}$ )

O difractograma que se apresenta na figura 5 mostra os picos característicos da estrutura MFI (picos situados entre 22 e 25°), e confirma a elevada cristalinidade do zeólito analisado (95%).

Na figura 6, apresenta-se o espectro UV-Vis RD do material anterior. Observa-se a presença de bandas de absorção a 210 e 240 nm, que correspondem a  $V^{5+}$  com coordenação tetraédrica [20]. Não se verificam as bandas características de  $V^{5+}$  octaédrico (380 nm),  $V^{5+}$  em coordenação de pirâmide quadrada (425 nm) nem a correspondente às ligações V-O-V (>400 nm) [38], [39].

Nestas amostras com pouco teor em vanádio, pode aparecer um pequeno pico por volta dos 350 nm. Isto deve-se ao ruído gerado pelo dispositivo quando se muda a luz visível pela ultravioleta, e é mais apreciável quanto menor é o teor de vanádio na amostra.

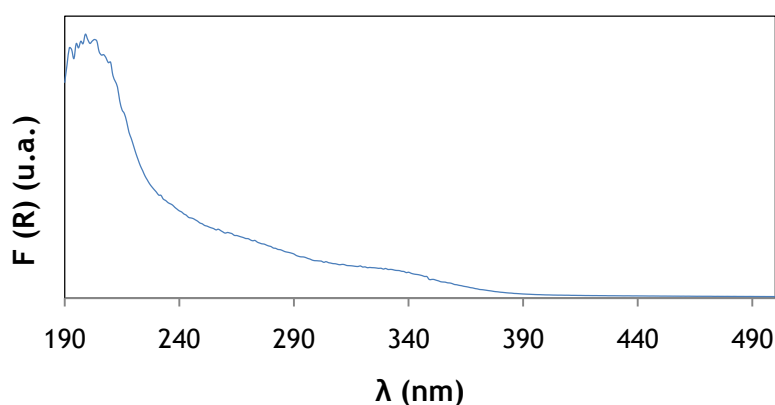


Figura 6 - Espectro UV-Vis RD do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii).

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{masa}}=1,2$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

O espectro FTIR (figura 7) apresenta uma banda de absorção a  $550\text{ cm}^{-1}$ , que é específica da estrutura MFI. Embora em alguns trabalhos existentes em bibliografia seja descrito que a incorporação de átomos de vanádio em coordenação tetraédrica dentro da matriz silícia provoca o aparecimento de uma banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ , no caso presente esta não se observa [40], [41].

Por outro lado, observa-se a existência de outra banda de absorção por volta dos 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser devido à presença de defeitos, grupos hidroxilos e/ou moléculas de água coordenadas com os átomos de  $\text{V}^{5+}$  na estrutura zeolita.

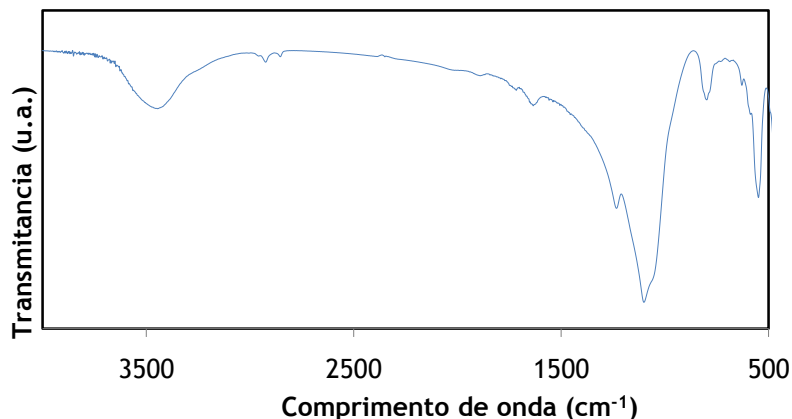


Figura 7 - Espectro FTIR do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii).

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{masa}}=1,2$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

A forma que apresentam as isotérmicas de adsorção e dessorção de todos os materiais cristalinos analisados, é indicativa de que se trata de isotérmicas tipo I mais tipo IV, de acordo com a classificação I.U.P.A.C.. Pode concluir-se que se tratam de sólidos microporosos, dada a forte adsorção que experimentam a pressões relativas baixas. A adsorção a elevadas pressões relativas produz-se sobre a superfície externa do material, verificando-se a existência de um patamar.

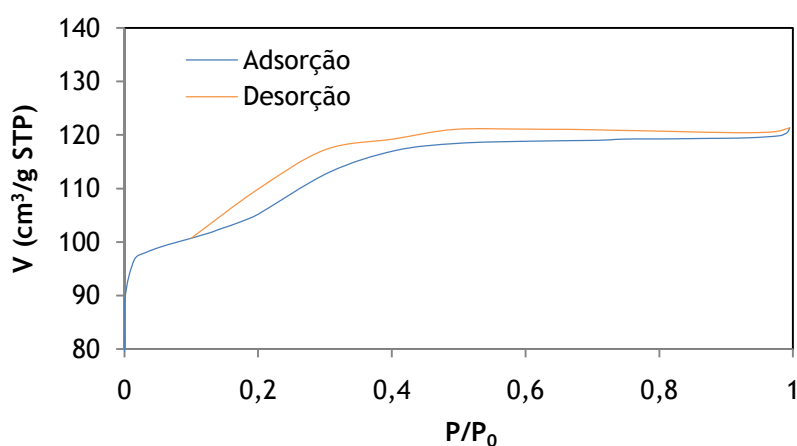


Figura 8 - Isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii).

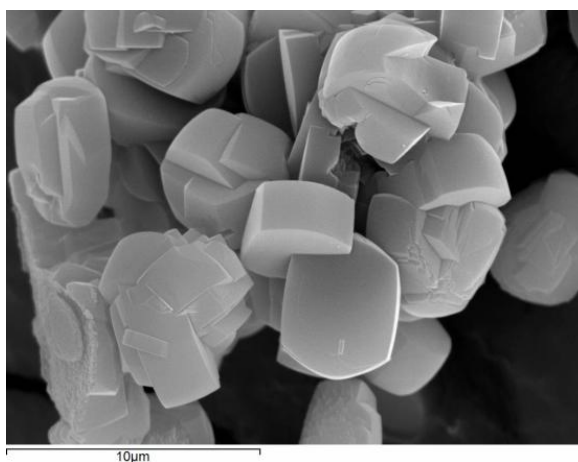
(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{masa}}=1,2$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

Através da análise BET e t-plot foi possível determinar a área e volume de microporos do material analisado. Os resultados obtidos apresentam-se na seguinte tabela.

**Tabela 3-** Propriedades texturais da amostra VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii).

$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{microporos}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{microporos}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{externa}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
356	0,12	256	100

Finalmente, na microfotografia SEM que se apresenta na figura 9, observa-se que as partículas do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii) possuem a forma hexagonal típica de cristais com estrutura MFI, e têm um tamanho médio de  $2,48\ \mu\text{m}$ .



**Figura 9** - Microfotografia SEM do material VS1\_M19 (Anexo II, Tabela viii).

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{masa}}=1,2$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

### Rendimento em sólidos

Na síntese de zeólitos, uma vez decorrido o tempo desejado, extrai-se o produto obtido, seca-se por centrifugação, lava-se várias vezes com água destilada, seca-se em estufa a 110°C durante 24h, e finalmente calcina-se a 550°C. Nesta última etapa, produz-se uma importante perda de peso, devida fundamentalmente à eliminação do agente promotor da estrutura. Por este motivo, o rendimento em sólidos da síntese pode ser calculado como:

$$Rendimento = \frac{m_{calcinaada}}{m_{xerogel}} \times 100 \quad (1)$$

O rendimento foi calculado para todas as amostras tendo em conta a massa de xerogel introduzido na reacção, e a massa final depois de ter sido calcinada. De acordo com os resultados apresentados em anexo, todas as amostras apresentam um rendimento de cerca de 50%, independentemente do método de aquecimento utilizado e das condições de sínteses empregadas.

### 3.1 Síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional

Para estudar as variáveis de síntese de VS-1 em estufa convencional, foi analisado o efeito da concentração de  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$  na solução do promotor, da relação mássica  $\text{TPAOH}/\text{xerogel}$  e do teor em vanádio do xerogel de partida. Estes efeitos são descritos em seguida.

#### 3.1.1 Efeito da concentração de $\text{TPA}^+$ e $\text{OH}^-$ na solução do promotor

Para avaliar a influência da concentração dos íons do promotor em separado ( $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$ ), foram realizadas várias experiências fixando a concentração de um íon e variando a do outro. Para isso foi utilizado  $\text{TPABr}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como fonte dos íons  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$ , respectivamente. As condições das sínteses realizadas neste estudo apresentam-se em Anexo I (Tabelas i e ii).

##### a) Concentração de $\text{TPA}^+$

Como se observa na figura 10, a cristalinidade das amostras aumenta com a concentração do íon  $\text{TPA}^+$ , até alcançar um valor máximo de 73% ( $[\text{TPA}^+]=0,6 \text{ M}$ ). A partir deste valor, a cristalinidade diminui mesmo continuando a aumentar a concentração de  $\text{TPA}^+$ . Isto parece indicar que existe um valor para a relação  $\text{TPA}^+/\text{OH}^-$  a partir do qual se desfavorece a cristalização devido à pequena proporção de  $\text{OH}^-$  presente na síntese. No entanto, a incorporação de vanádio aumenta com a adição de  $\text{TPA}^+$  de forma contínua, mostrando um aumento significativo (57%) no intervalo de concentrações e  $\text{TPA}^+$  mais elevado dos estudados (0,6-0,8 M), que é quando diminui a cristalinidade das amostras.

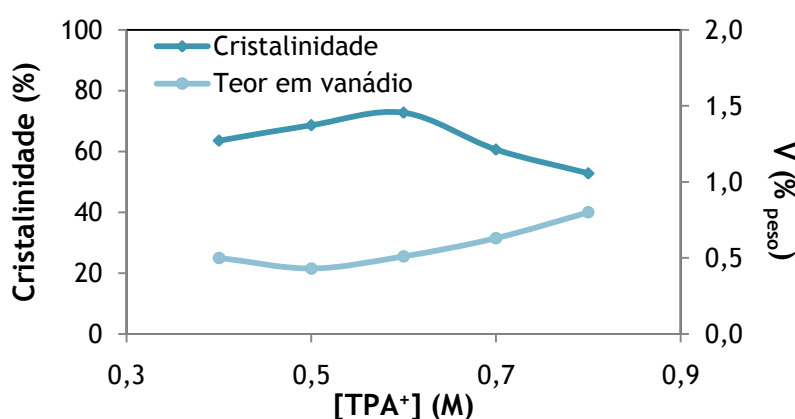


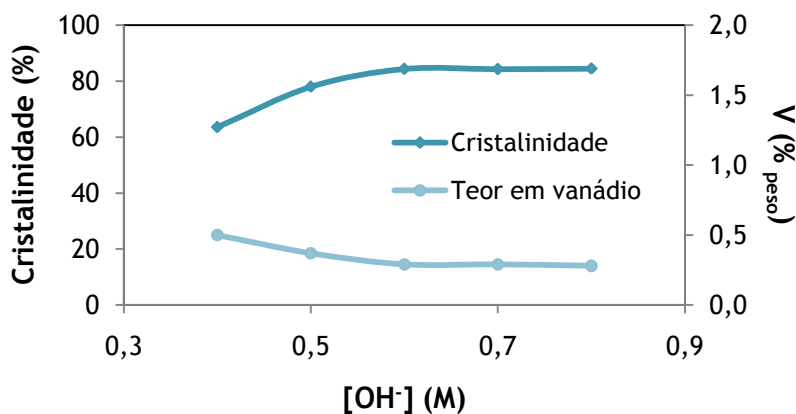
Figura 10 - Influência da concentração de  $\text{TPA}^+$  na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional.

(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=2\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5$  dias;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{OH}^-]=0,4\text{M}$ )

##### b) Concentração de $\text{OH}^-$



Foram realizadas uma série de experiências mantendo constante a concentração do cátion  $\text{TPA}^+$ , adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  com objectivo de variar a concentração de  $\text{OH}^-$  na solução do promotor, e estudar assim a influência do pH na síntese.



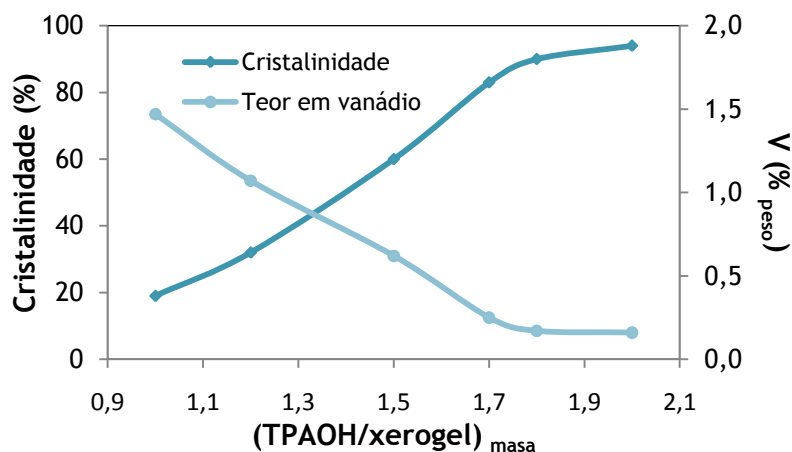
**Figura 11** - Influência da concentração de  $\text{OH}^-$  na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional.

(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=2\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5$  dias;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+]=0,4\text{M}$ )

De acordo com a figura 11, observa-se que a cristalinidade dos materiais sintetizados também aumenta com a adição de  $\text{OH}^-$  até um determinado valor, o que sugere que a basicidade da síntese poderia favorecer a formação de partículas secundárias <sup>[42]</sup>. No entanto, a incorporação de vanádio tem um comportamento inverso, diminuindo com a concentração de  $\text{OH}^-$ . Ambos parâmetros alcançam um valor constante a partir de uma concentração de  $\text{OH}^-$  de 0,6 M.

### 3.1.2 Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel

Para estudar a influência da relação mássica TPAOH/xerogel, foram feitos vários ensaios modificando a quantidade de xerogel e/ou de solução de promotor utilizadas, mantendo constante a massa total utilizada para a síntese. (Anexo I, Tabela iii). Os resultados obtidos apresentam-se na figura 12.



**Figura 12** - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional.

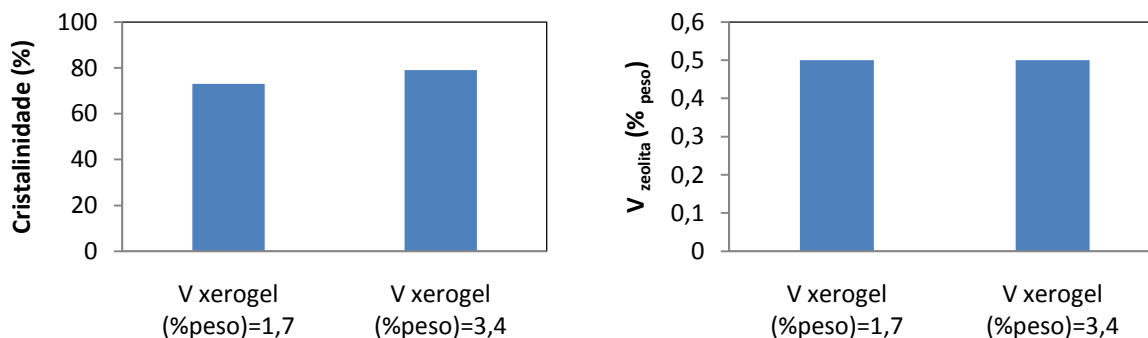
(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=2\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5$  dias;  $[\text{TPA}^+]=0,5$  M;  $[\text{OH}^-]=0,25$  M)

A cristalização do xerogel de partida está obviamente favorecida com a quantidade de promotor usada na síntese. Portanto, como se pode observar, a cristalinidade aumenta com a relação mássica TPAOH/xerogel, ao contrário do teor em vanádio, que diminui consideravelmente. Ambos parâmetros parecem alcançar um valor constante. Estes resultados sugerem que a cristalização é mais rápida quanto maior é a proporção de TPAOH utilizada com respeito à do xerogel, embora não pareça afectar a incorporação átomos de vanádio na estrutura zeolítica que diminui ao aumentar a cristalinidade da amostra.

### 3.1.3 Efeito do teor em vanádio do xerogel de partida

Com fim de estudar o efeito do teor de vanádio do xerogel de partida na síntese do zeólito VS-1, foram preparados vários xerogéis amorfos com distintos teores em vanádio. (Anexo I, Tabela iv).

De acordo com os resultados obtidos (figura 13), o teor em vanádio do xerogel de partida não parece influenciar a incorporação de vanádio durante a etapa de cristalização, apesar de se verificar um ligeiro aumento na cristalinidade do material ao aumentar o teor de vanádio do material.



**Figura 13** - Influência da quantidade de vanádio do xerogel de partida.

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=2\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5$  dias;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+]=0,6\text{M}$ ;  $[\text{OH}^-]=0,4\text{M}$ )

Isto sugere que existe um máximo na incorporação de vanádio, que poderia estar relacionado com a distorção que provocam os átomos de vanádio ao incorporarem-se na estrutura MFI, uma vez que o seu tamanho é distinto ao dos átomos de silício (Tabela 4).

**Tabela 4** - Tamanho dos iões de Si(IV) e V(V).<sup>[43]</sup>

Ião	Nº de coordenação	Geometria	Raio (pm)
Si (IV)	4	Tetraédrica	56
	6	Octaédrica	75
V (V)	4	Tetraédrica	50
	6	Octaédrica	68

A modo de exemplo, apresenta-se na figura 14 o espectro FTIR do xerogel com um teor em vanádio de 3,4%<sub>peso</sub> e do zeólito preparado a partir do mesmo (VS1\_C16, Anexo I, Tabela iv). Como se pode observar, a banda característica da estrutura MFI ( $550\text{ cm}^{-1}$ ) está presente no espectro, sendo desprezável no caso do xerogel. No entanto, existe uma banda por volta dos  $960\text{ cm}^{-1}$  só no espectro do xerogel. Este facto está relacionado com a presença de vanádio em coordenação tetraédrica<sup>[40], [44], [41]</sup>, e é só apreciável no caso do xerogel pelo seu maior teor em vanádio.

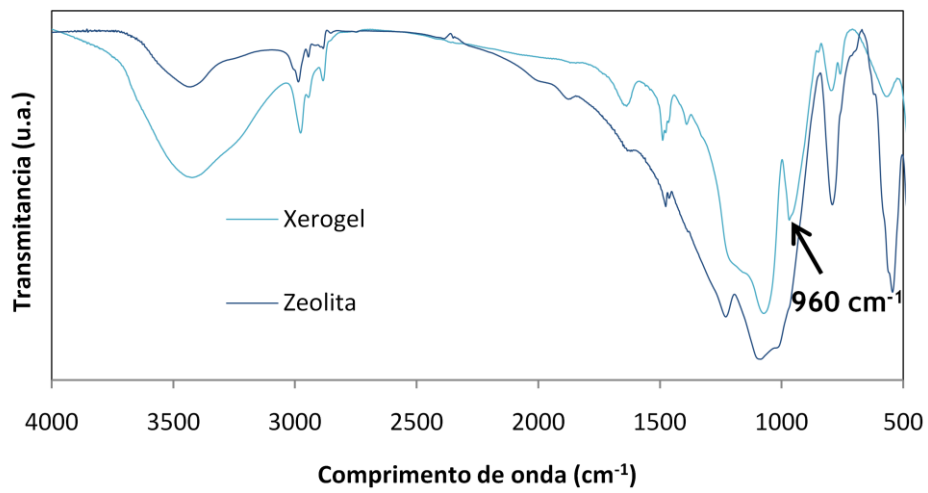


Figura 14 - Espectros FTIR de um xerogel com 3,4%<sub>peso</sub> de vanádio e de um zeólito preparado a partir dele (VS1\_C16, Anexo I, Tabela iv).

## 3.2 Síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas

### 3.2.1 Cinética de cristalização

A cristalinidade dos zeólitos normalmente aumenta com o tempo de síntese. Não obstante, existe um tempo óptimo a partir da qual a cristalinidade pode começar a diminuir por resolução das fases cristalinas, podendo-se formar também outras fases.

A modo de exemplo, apresenta-se a evolução da cristalinidade e do teor em vanádio do material VS1\_M18 (Anexo II, Tabela v) com o tempo, nas figuras 15 e 16.

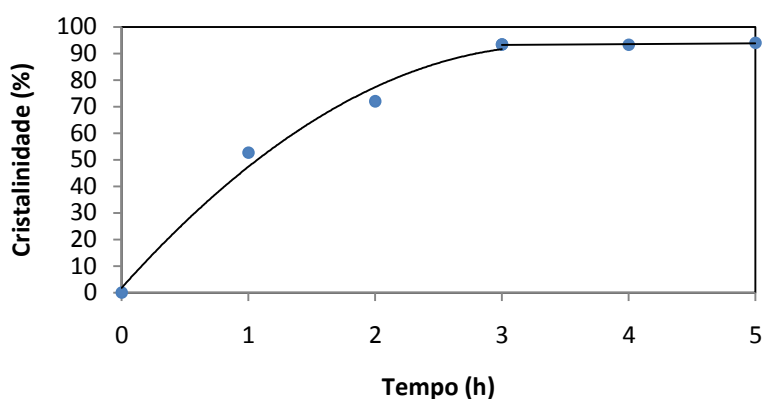


Figura 15 - Variação da cristalinidade com o tempo de síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

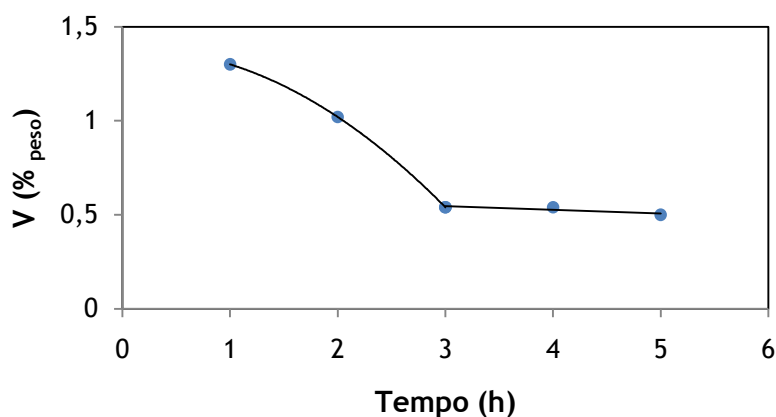
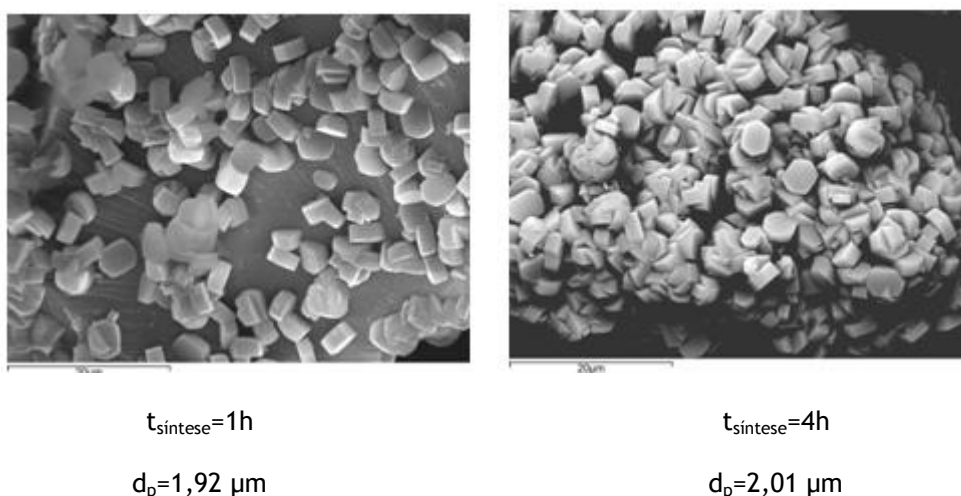


Figura 16 - Variação do teor de vanádio com o tempo de síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

Os resultados obtidos mostram um rápido aumento de cristalinidade a tempos curtos, estabilizando-se a partir de três horas de síntese, aproximadamente. Pelo contrário, o teor de vanádio diminui com o tempo, alcançando também um valor constante a partir de três horas de síntese. Estes resultados sugerem que o vanádio se extrai da rede durante a cristalização do zeólito, existindo uma clara relação entre o grau de cristalinidade e o teor máximo de vanádio.

Para avaliar a forma e morfologia dos cristais com o tempo, foram feitas microfotografias SEM dos materiais preparados. Na seguinte figura, resumem-se os resultados obtidos.



**Figura 17** - Microfotografia SEM de materiais preparados com 1 e 4 horas de síntese (VS1\_M4 e VS1\_M7, respectivamente; Anexo II, Tabela i).

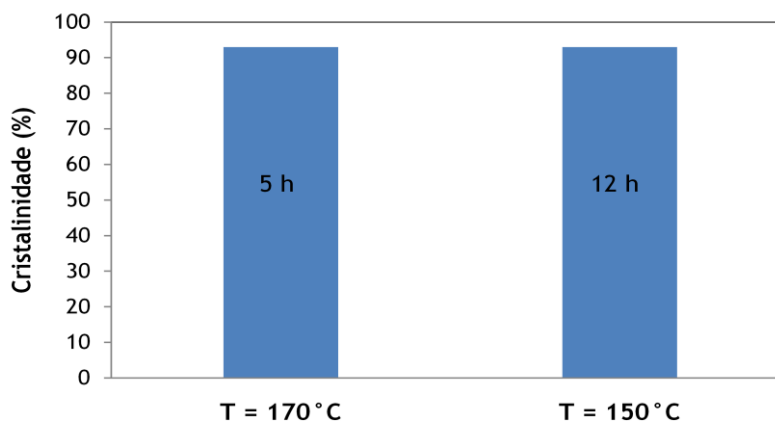
(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

Comparando as imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, observa-se que o tamanho dos cristais de VS-1 praticamente não varia com o tempo de síntese.

No entanto, a tempos elevados o nível de agregação é maior, já que os cristais crescem uns a partir de outros.

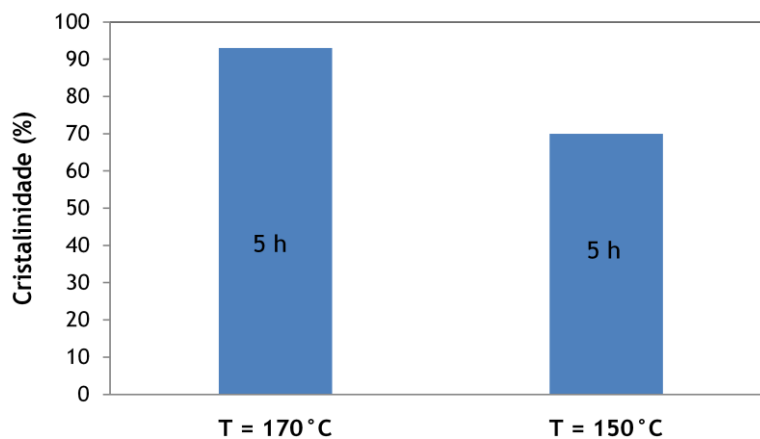
### 3.2.2 Efeito da temperatura

Com fim de avaliar a influência da temperatura, foram realizadas sínteses a duas temperaturas diferentes: 170 e 150°C (Anexo II, Tabela vi). Os resultados obtidos apresentam-se na figura 18.



a) Diferentes tempos de síntese.

(Condições:  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,4\text{M}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ )



b) Com o mesmo tempo de síntese.

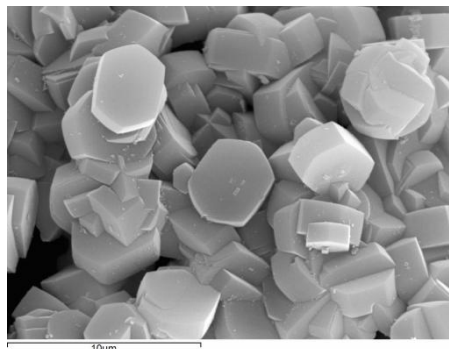
(Condições:  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ )

Figura 18 - Influência da temperatura na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.

Observa-se que diminuir a temperatura de 170 a 150°C atrasa a cristalização. Por isso, a tempos de síntese iguais produz-se um decréscimo na cristalinidade do material sintetizado, sendo necessário um tempo maior para obter o mesmo resultado, como era de esperar.

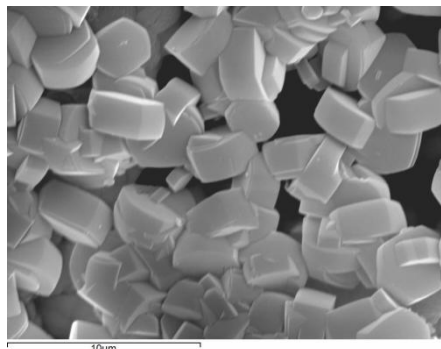
Logicamente, tanto a velocidade de formação do núcleo como a de crescimento de cristais aumentam com a temperatura. Desta maneira, poderá pensar-se que levar a cabo o

processo de cristalização a uma temperatura elevada é vantajoso, uma vez que se reduzirá o tempo de síntese. No entanto, há que considerar também o tamanho do cristal do produto obtido. Como tal, na figura 19, mostram-se as microfotografias SEM de dois zeólitos sintetizados a 170 e 150°C (VS1\_M8 e VS1\_M9), a modo de exemplo.



T = 170°C

$d_p=2,01 \mu\text{m}$



T = 150°C

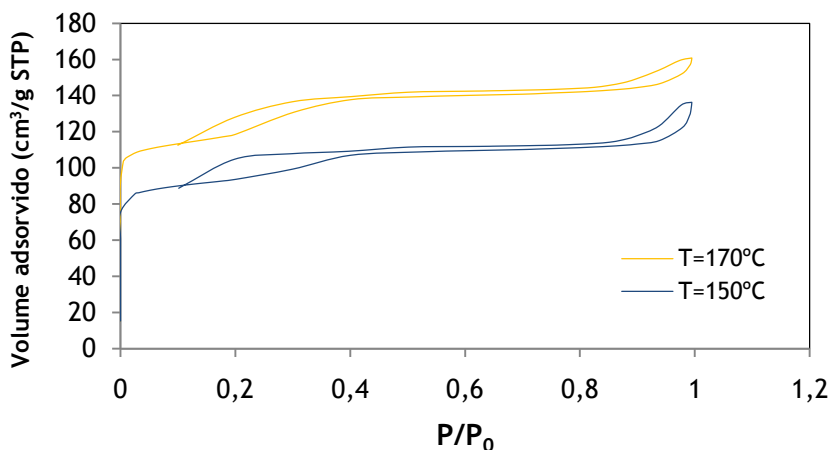
$d_p=1,48 \mu\text{m}$

**Figura 19** - Microfotografia SEM das amostras VS1\_M8 e VS1\_M9 (Anexo II, Tabela vi).

(Condições:  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+ \text{ e } \text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

Se a relação velocidade de crescimento de cristais/velocidade de nucleação é alta, como ocorre a 170°C, os núcleos formados nas primeiras etapas do processo de cristalização crescerão rapidamente, obtendo-se cristais grandes. Pelo contrário, se se diminui a temperatura de síntese, a etapa de nucleação decorrerá mais lentamente, permitindo a formação de um maior número de núcleos antes de começar o seu crescimento. Desta forma favorecer-se-á a obtenção de um zeólito constituída por cristais com um tamanho de partícula inferior ao que se obteria a 170°C. A menor cristalinidade da amostra VS1\_M9 afecta a sua capacidade de adsorção que é menor que a da amostra 100% cristalina (VS1\_M8).



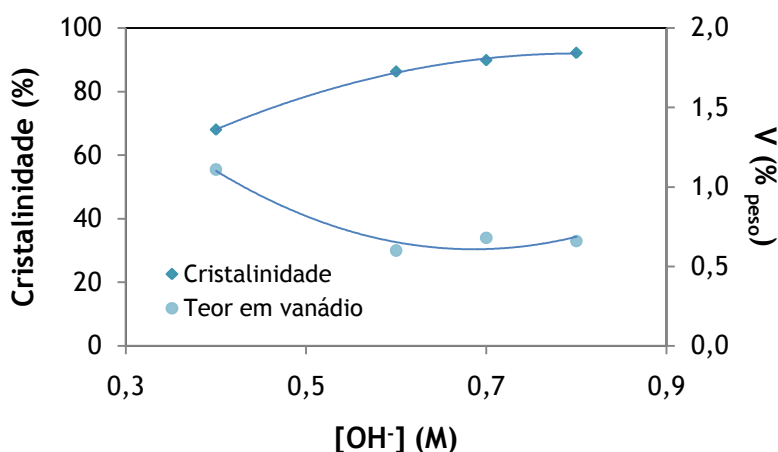


**Figura 20** - Isotérmicas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K das amostras VS1\_M8 e VS1\_M9 (Anexo II, Tabela vi).

(Condições:  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-]=0,5\text{M}$ )

### 3.2.3 Efeito da concentração de $\text{OH}^-$ na solução do promotor

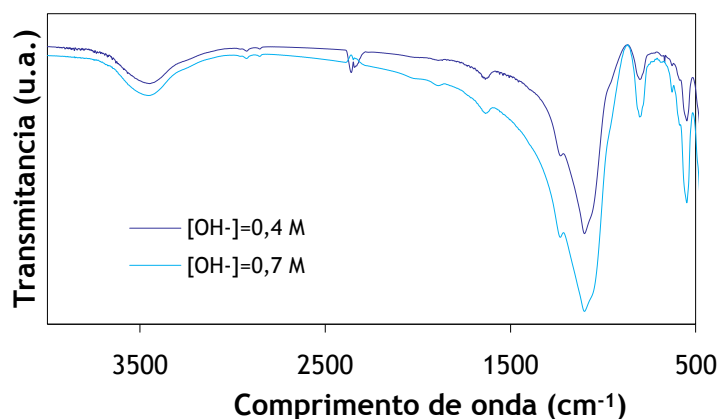
Mediante o estudo da influência do pH da solução do promotor, pode-se concluir que ao aumentar a basicidade produz-se um aumento na cristalinidade dos materiais preparados, embora diminua o seu teor de vanádio até  $0,5\%_{\text{peso}}$ . Ambos parâmetros parecem alcançar um valor constante a partir de uma concentração de  $\text{OH}^-$  de  $0,7\text{ M}$  (Anexo II, Tabela viii). Estes resultados são similares aos obtidos por aquecimento em estufa convencional, embora o teor de vanádio do zeólito resultou ligeiramente superior, apesar da sua elevada cristalinidade.



**Figura 21** - Influência da concentração de  $\text{OH}^-$  na solução do promotor na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.

(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=4\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+]=0,5\text{M}$ )

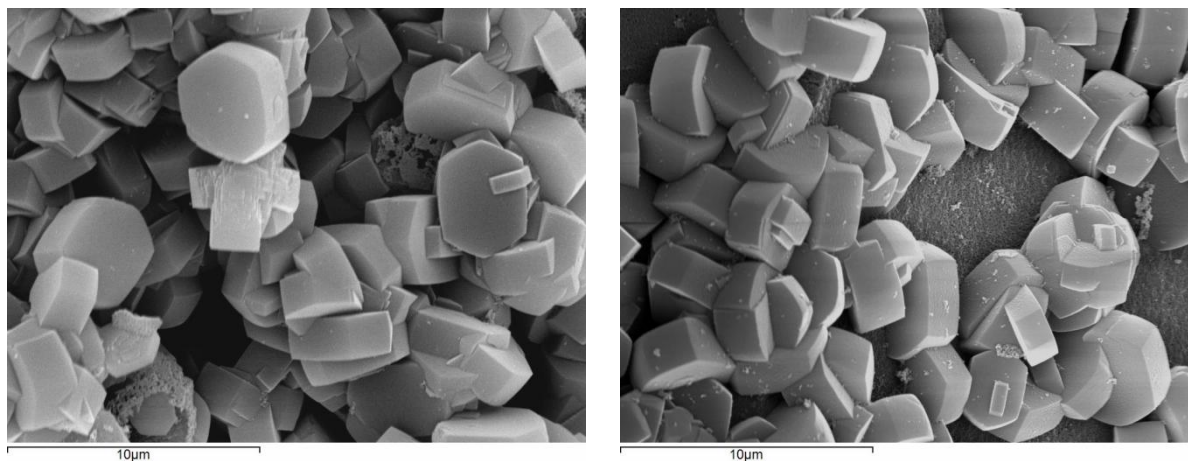
Na figura 22, mostra-se a modo de exemplo, o espectro FTIR dos materiais preparados com uma concentração de  $\text{OH}^-$  de 0,4 e 0,7 M. Em ambos os casos, observa-se a existência da banda característica da estrutura do zeólito MFI ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ). Comparando estas duas amostras, verifica-se que o zeólito preparado com maior concentração de  $\text{OH}^-$  absorve mais energia, o qual é indicativo da maior cristalinidade deste material.



**Figura 22** - Influência da concentração de  $\text{OH}^-$  na solução do promotor na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas. Espectro FTIR.

(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=4\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$ ;  $[\text{TPA}^+]=0,5\text{M}$ )

Outro efeito do aumento de basicidade da síntese é a obtenção de materiais com um tamanho de cristais menor, como o demonstram as microfotografias SEM que se apresentam em seguida. Este resultado coincide com o exposto anteriormente na bibliografia <sup>[1]</sup>.



$[OH^-] = 0,6 \text{ M}$

$dp = 2,03 \mu\text{m}$

86 % cristalinidade

$[OH^-] = 0,8 \text{ M}$

$dp = 1,47 \mu\text{m}$

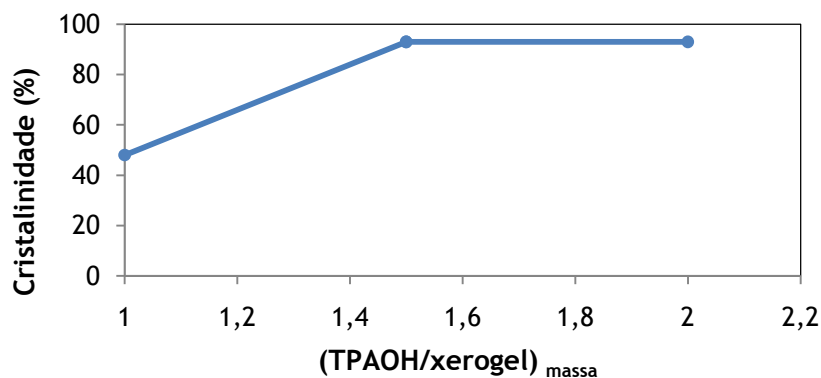
92 % cristalinidade

**Figura 23** - Microfotografias SEM de materiais preparados com  $[OH^-] = 0,6\text{M}$  e  $[OH^-] = 0,8\text{M}$ , (VS1\_M13 e VS1\_M15, respectivamente; Anexo II, Tabela vii).

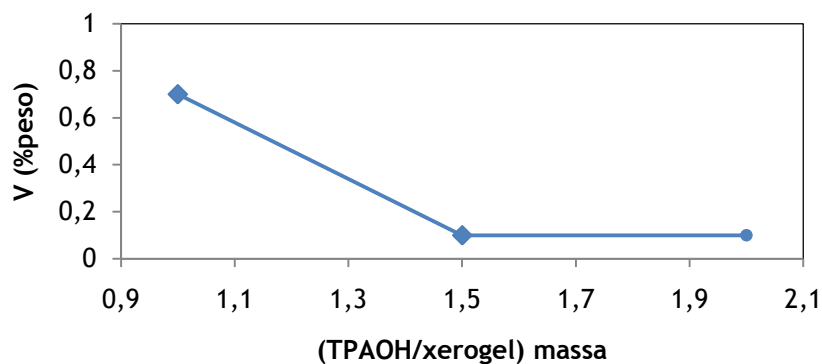
(Condições:  $T = 170^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}} = 9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}} = 4\text{h}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}} = 1$ ;  $[\text{TPA}^+] = 0,5\text{M}$ )

### 3.2.4 Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel

Com o objectivo de estudar a influência da relação mássica TPAOH/xerogel, foram preparadas várias amostras de VS-1 variando a proporção de solução do promotor e/ou do xerogel utilizadas, mantendo constante a massa total do meio da síntese (Anexo II, Tabela viii). Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 24 e 25.



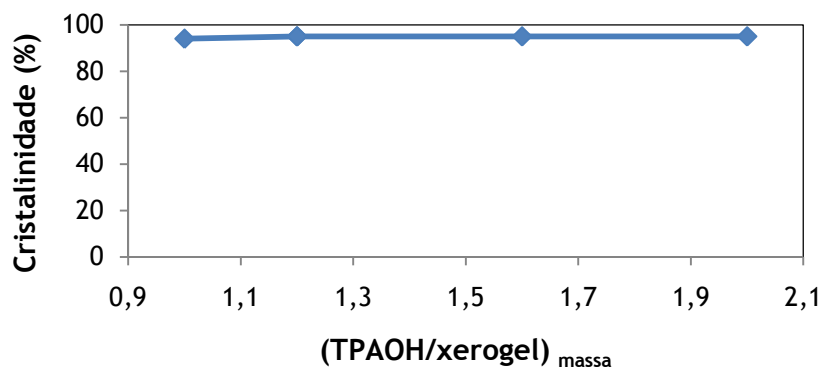
a) Cristalinidade.



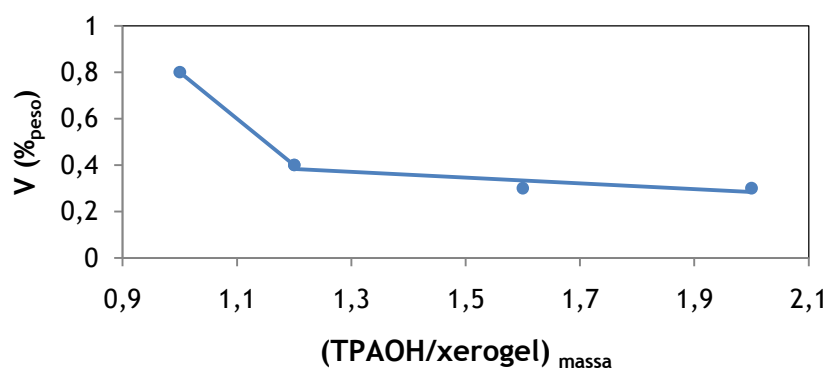
b) Teor de vanádio.

Figura 24 - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas.

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,4\text{ M}$ )



a) Cristalinidade.

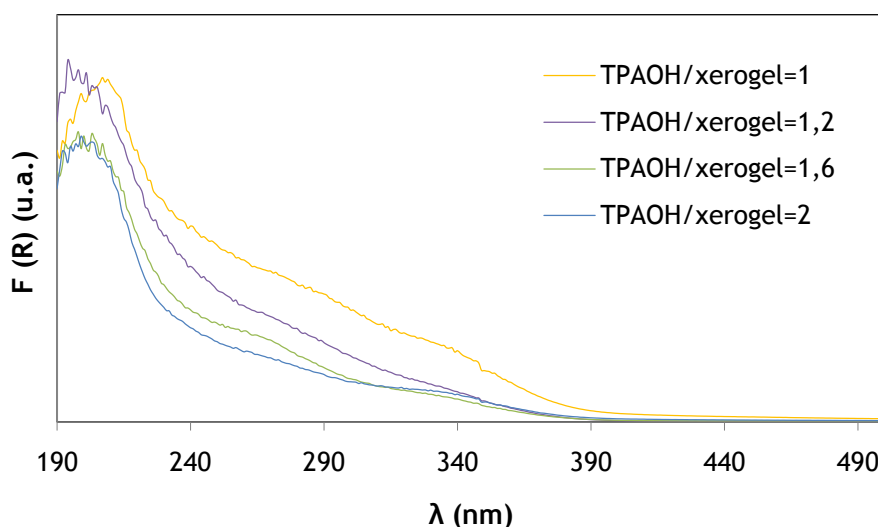


b) Teor de vanádio.

Figura 25 - Influência da relação mássica TPAOH/xerogel na síntese de VS-1 através de aquecimento em microondas.

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{ M}$ )

Para a menor concentração de TPAOH das estudadas (0,4 M), observa-se que a cristalinidade aumenta com a relação mássica TPAOH/xerogel, ao contrário do teor de vanádio, que diminui consideravelmente. Logicamente, deve-se a que ao aumentar a quantidade do promotor, favorece a cristalização do xerogel de partida. Este resultado coincide com o obtido na síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional. No entanto, quando a concentração de TPAOH utilizada é de 0,5M, o material preparado com a menor relação mássica TPAOH/xerogel das estudadas é altamente cristalino. Isto faz com que não apareçam mudanças na cristalinidade ao aumentar a relação mássica TPAOH/xerogel nas condições ensaiadas, embora se se produzir uma redução do teor de vanádio que pode estar relacionado também com a maior concentração de  $\text{OH}^-$  utilizada. Para ambas concentrações da solução de promotor, observa-se que tanto o grau de cristalinidade como o teor de vanádio parecem alcançar um valor constante, para valores de concentração de  $\text{OH}^-$  superiores a 0,6M.



**Figura 26** - Espectro UV-Vis RD dos materiais preparados com distintas relações mássica TPAOH/xerogel (Anexo II, Tabela viii).

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{xerogel}}=9,5\text{g}$ ;  $t_{\text{síntese}}=5\text{h}$ ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,5\text{ M}$ )

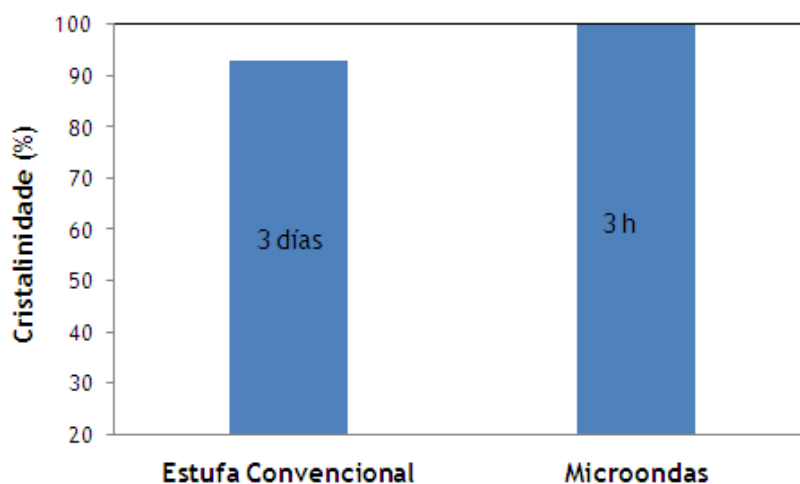
Ao aumentar a cristalinidade do zeólito, o espectro UV-Vis RD fica mais estreito, diminuindo o ombro do mesmo, o que indica que o vanádio está melhor incorporado na rede tetraédrica da estrutura zeolítica.

### 3.3 Comparação da síntese de VS-1 por aquecimento em estufa convencional e microondas

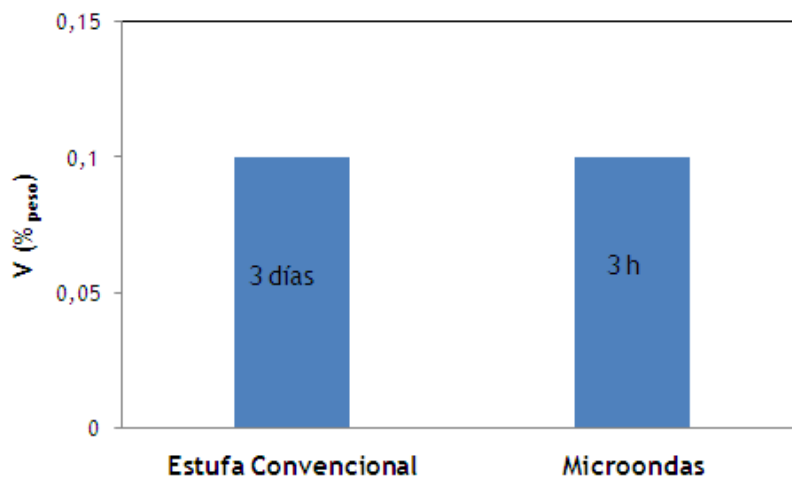
O aquecimento necessário para a etapa de cristalização pode conseguir-se numa estufa convencional ou por microondas. No entanto, o aquecimento por radiação microondas é mais vantajoso, uma vez que é mais rápido e evita problemas de gradiente de temperatura, uma vez que reduz o período de indução e crescimento dos cristais. Assim, foi comprovado que para alcançar a temperatura de síntese (170°C) em microondas só são necessários 30 segundos, ao contrário do aquecimento convencional que necessita de 2,5 horas, aproximadamente. Por esta razão, a formação do núcleo dos cristais numa estufa convencional produz-se a uma temperatura inferior e durante um tempo maior que quando se utiliza a radiação microondas.

As condições dos ensaios realizados para comparar o uso dos dois tipos de aquecimento estudados, assim como os resultados obtidos apresentam-se em anexo. (Anexo III, Tabela ix).

Como se observa na figura 27, foram sintetizados dois materiais com o mesmo gel de partida através de ambos os métodos de aquecimento. Pode observar-se como ambos materiais possuem cristalinidade e teor de vanádio similares, embora o tempo necessário quando se utiliza a radiação microondas é muito menor (3 horas em lugar de 3 dias).



a) Influência do tipo de aquecimento sobre a cristalinidade.

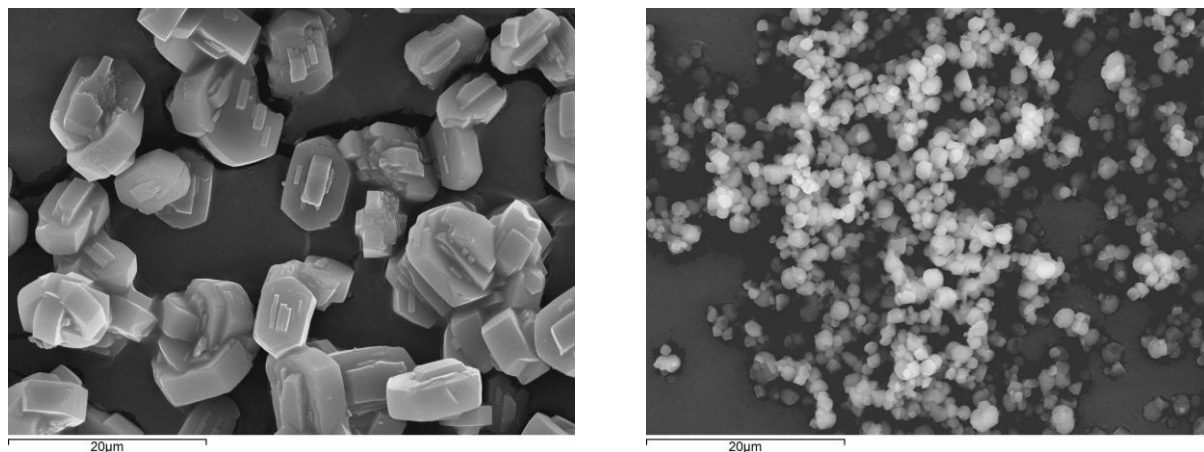


b) Influência do tipo de aquecimento sobre o teor em vanádio.

**Figura 27** - Comparação do aquecimento em estufa convencional e por microondas dos materiais VS1\_C18 e VS1\_M22 (Anexo III, Tabela ix).

(Condições:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{massa}}=1$  ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=0,1\text{M}$ )

A modo de exemplo, apresentam-se em seguida as microfotografias SEM de um dos zeólitos preparadas através ambos os métodos de aquecimento. (VS1\_C18 y VS1\_M22, Anexo III, Tabela ix). Observa-se que existem diferenças no tamanho da partícula, assim como na homogeneidade dos materiais obtidos. Verifica-se que a amostra preparada em microondas possui um menor tamanho de partícula assim como uma distribuição de tamanhos ligeiramente mais uniforme que a sintetizada em estufa convencional.



Estufa convencional

$t_{\text{síntese}} = 3 \text{ días}$

$d_p = 3,6 \text{ } \mu\text{m}$

Microondas

$t_{\text{síntese}} = 3 \text{ horas}$

$d_p = 1,5 \text{ } \mu\text{m}$

**Figura 28** - Microfotografia SEM de zeólitas de características similares preparadas por aquecimento convencional e microondas (VS1\_C18 e VS1\_M21, Anexo III, Tabela i).

(Condições:  $T=170^\circ\text{C}$ ;  $(\text{TPAOH}/\text{xerogel})_{\text{masa}}=1$  ;  $[\text{TPA}^+, \text{OH}^-]=1\text{M}$ )

Estes resultados, parecem indicar que a utilização de radiação microondas não afecta a cristalinidade final do material nem favorece a incorporação do vanádio na estrutura da zeólita, embora se favorece a etapa de nucleação da mesma o que dá lugar a um produto de menor tamanho de partículas.



## 4 Conclusões

Foi comprovado que o zeólito VS-1 se pode sintetizar a partir de um xerogel amorfo  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  por impregnação incipiente com soluções de TPAOH e posterior cristalização, através de aquecimento por estufa convencional ou microondas.

Em ambos os casos obtém-se um zeólito de elevada cristalinidade ( $\geq 95\%$ ) embora tenha um teor de vanádio baixo.

O baixo teor de vanádio dos materiais sintetizados (0,1-0,5%<sub>peso</sub>) é devido à distorção causada pela inserção do metal na estrutura MFI, ao possuírem os átomos de vanádio um tamanho distinto dos de silício. Isto explica também que foram obtidos os resultados similares ao variar o teor de vanádio do xerogel de partida.

A vantagem do uso da radiação microondas é a redução do tempo de síntese. Sendo assim, o tamanho dos cristais do zeólito é menor quando se utiliza a radiação assistida por microondas, devido à natureza volumétrica deste tipo de aquecimento parece favorecer a etapa de nucleação na síntese do zeólito.

O aumento de basicidade, a temperatura e a relação mássica TPAOH/xerogel aceleram a cristalização, independentemente do método de aquecimento utilizado. A cristalinidade dos materiais preparados aumenta também ao aumentar a concentração do ião  $\text{TPA}^+$ .

## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Objectivos Realizados

Este projecto tinha como objectivos principais:

- O estudo da síntese do zeólito com vanádio de estrutura MFI (VS-1) a partir de um xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , mediante impregnação incipiente com soluções de promotor de estrutura hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH e posterior cristalização mediante aquecimento em estufa convencional e microondas.
- O estudo da influência das distintas variáveis de sínteses: concentração de  $\text{TPA}^+$  e  $\text{OH}^-$  tempo de sínteses, temperatura de sínteses e relação mássica TPAOH/xerogel na cristalinidade e a incorporação de vanádio dos materiais preparados.

Durante os cinco meses de trabalho, os objectivos propostos foram realizados com sucesso.

### 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Como trabalho futuro propõe-se estudar o mecanismo de crescimento dos cristais sintetizados e analisar a estabilidade do vanádio na estrutura zeolítica. Ainda assim, sugere-se estudar a utilização dos materiais sintetizados em reacções de oxidação em fase líquida.

### 5.3 Apreciação final

O trabalho proposto foi realizado com sucesso, o que fez aumentar o conhecimento na área de catálise. Além disso, o facto de ter sido desenvolvido numa instituição estrangeira exigiu maior dedicação e compromisso, sendo bastante positivo uma vez que contribuiu para uma maior realização profissional.

## Bibliografia

- [1] D.P. Serrano, M.A. Uguina e R. Sanz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 125, 149. 113B
- [2] C.J. Brinker e G.W. Scherer, **1990**, Academic Press, London.
- [3] J.L. Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro; *Catálise Heterogénea*; fundação Calouste Gullbenkian, Lisboa, 1989.
- [4] D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieten e M. Camacho, *Microporous Mater.*, **1996 b**, 7, 309.
- [5] M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieten, D.P. Serrano e M. Camacho, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1, 27.
- [6] V.N. Shetti, M.J. Rani, D. Srinivas e P. Ratnasamy, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 677.
- [7] S. Dzwigai, M. Matsuoka, M. Anpo e M. Che, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 6012.
- [8] M. Matsuoka e M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. C.*, **2003**, 3, 225.
- [9] M. Taramasso, G. Perego e B. Notari, *US Pat.*, 4410501, **1983**.
- [10] I. Halasz, M. Agarwal, E. Senderov e B. Marcus, *Appl. Catal. A. Gen*, **2003**, 241, 1-2, 167.
- [11] L. Kong, G. Li e X. Wang, *Catal. Today*, **2004**, 93-95, 341.
- [12] A. Thangaraj, R. Kumar e P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A.*, **1990**, 57, 21.
- [13] G. Bellussi, A. Carati, M.G. Clerici, A. Esposito, R. Millini e F. Buonomo, *Patente Belga*, 1001038, **1989**.
- [14] G. Bellussi, M.G. Clerici, A. Carati e A. Esposito, *Patente Europea*, 266825, **1988**.
- [15] H.X. Li e M.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 745.
- [16] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez e J. Pérez-pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 589.
- [17] R. Neumann e M. Levin-Elad, *Appl. Catal. A.*, **1995**, 122, 85.
- [18] A.P. Singh e T. Selvam, *Appl. Catal. A.*, **1996**, 143, 111.
- [19] G. Centi e F. Trifirò, *Appl. Catal. A.*, **1996**, 143, 3.
- [20] P. Phiriyawirut, A.M. Jamieson e S. Wongkasemjit, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 77, 203.

- [21] A. Tavolaro, P. Tavolaro e E. Drioli, *J. Cryst. Growth*, **2006**, 289, 609.
- [22] T. Sen, V. Ramaswamy, S. Ganapathy, P.R. Rajamohanan e S. Sivasanker, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3809.
- [23] S. Kannan, T. Sen e S. Sivasanker, *J. Catal.*, **1997**, 170, 304.
- [24] I.L. Moudrakovski, A. Safari, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester e K.F. Preston, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10895.
- [25] P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, A.M. Jamieson e S. Wongkasemjit, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 64, 83.
- [26] A. Fonseca, J.B. Nagy, J. El Hage-Al Asswad, G. Demortier, R. Mostowicz e F. Crea, *Zeolites*, **1995**, 15, 131.
- [27] K.J. Chao, C.N. Wu, e H. Chang, *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 6341.
- [28] A. Arafat, J.C. Cansen, A.R. Evadí e H. Van Bekkum, *Zeolites*, **1993**, 13, 162.
- [29] J. García, R. Rodríguez e J. Gómez, *Zeolites*, **1997**, 18, 340.
- [30] J.P. Zhao, C. Cundy e J. Dwyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 105, 181.
- [31] C.G. Wu e T. Bein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 925.
- [32] B.L. Newalkar, J. Olanrewaju e S. Komarneni, *Chem. Mater.*, **2001a**, 13, 552.
- [33] B.L. Newalkar, J. Olanrewaju e S. Komarneni, *J. Phys. Chem. B.*, **2001b**, 105, 8356.
- [34] R.A. Abramovitch, D.A. Abramovitch, K. Imanar e K. Tamareselvy, *Tetrahedron. Lett.*, **1991**, 32, 5250.
- [35] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, **1997**, Febr., 26.
- [36] J. Berlan, *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**, 45, 581.
- [37] S. Brunauer, P.H. Emmett e E. Teller, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- [38] G. Centi, S. Perathoner e F. Trifiró, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2617.
- [39] J. Kornatowski, B. Wichterlova, M. Rozwadowski e W.H. Baur, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 117.
- [40] T. Sen, M. Chatterjee e S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 207.
- [41] H. Du, G. Liu, Z. Da e E. Min, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 105, 741.
- [42] D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieten e M. Camacho, *Chem. Commun.*, **1996 a**, 1097.
- [43] [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [44] T. Sen, P.R. Rajamohanan, S. Ganapathy e S. Sivasanker, *J. Catal.*, **1996**, 163, 354.



## Anexos

### Anexo I. Síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional

Tabela i - Efeito da concentração de TPA<sup>+</sup> na solução do promotor.

T=170°C    m <sub>xerogel</sub> = 2g    t <sub>síntese</sub> = 5 dias    (TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1					
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_C1	0,4		64	0,5	52
VS1_C2	0,5		67	0,4	53
VS1_C3	0,6	0,4	73	0,5	53
VS1_C4	0,7		61	0,6	52
VS1_C5	0,8		53	0,8	51

Tabela ii - Efeito da concentração de OH<sup>-</sup> na solução do promotor.

T = 170°C    m <sub>xerogel</sub> = 2g    t <sub>síntese</sub> = 5 días    (TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1					
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_C1		0,4	64	0,5	52
VS1_C6		0,5	78	0,4	53
VS1_C7	0,4	0,6	84	0,3	48
VS1_C8		0,7	84	0,3	50
VS1_C9		0,8	84	0,3	51

Tabela iii - Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel.

T = 170°C m <sub>xerogel</sub> = 2g t <sub>síntese</sub> = 5 días [TPA <sup>+</sup> ] = 0,5 M [OH <sup>-</sup> ] = 0,25 M				
Material	(TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub>	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_C10	1,0	19	1,5	56
VS1_C11	1,2	32	1,1	55
VS1_C12	1,5	60	0,6	54
VS1_C13	1,7	83	0,3	53
VS1_C14	1,8	90	0,2	53
VS1_C15	2,0	94	0,2	56

Tabela iv - Efeito do teor de vanádio do xerogel de partida.

T = 170°C m <sub>xerogel</sub> = 2g t <sub>síntese</sub> = 5 días (TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1						
Material	V <sub>xerogel</sub> (% <sub>peso</sub> )	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	Crist. (%)	V <sub>zeólito</sub> (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_C3	1,7	0,6	0,4	73	0,5	52
VS1_C16	3,4	0,6	0,4	79	0,5	51

## Anexo II. Síntese de VS-1 através de aquecimento por microondas

Tabela v - Cinética de cristalização.

(TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1 m <sub>xerogel</sub> = 9,5g T=170°C						
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	t <sub>síntese</sub> (h)	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
Xero_VS1			0	0	1,7	50
VS1_M4			1	43	0,9	50
VS1_M5	0,5	0,5	2	72	1,0	52
VS1_M6			3	93	0,3	46
VS1_M7			4	93	0,5	51
VS1_M8			5	94	0,5	51

Tabela vi - Efeito da temperatura.

(TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1 m <sub>xerogel</sub> = 9,5g							
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	T (°C)	t <sub>síntese</sub> (h)	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_M8	0,5	0,5	170	5	94	0,5	51
VS1_M9	0,5	0,5	150	5	70	-	53
VS1_M10	0,4	0,4	170	5	93	0,1	59
VS1_M11	0,4	0,4	150	12	93	0,1	55

Tabela vii - Efeito da concentração de OH<sup>-</sup> na solução do promotor.

(TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1 T=170°C t <sub>síntese</sub> = 4h m <sub>xerogel</sub> = 9,5g					
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
VS1_M12		0,4	68	1,1	53
VS1_M13		0,6	86	0,6	52
VS1_M14	0,5	0,7	90	0,7	51
VS1_M15		0,8	92	0,7	47



Tabela viii - Efeito da relação mássica TPAOH/xerogel.

T = 170°C    m <sub>xerogel</sub> = 9,5 g    t <sub>síntese</sub> = 5 horas						
Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	(TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub>	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend (%)
VS1_M16			1,0	48	0,7	59
VS1_M17	0,4	0,4	1,5	93	0,1	56
VS1_M18			2,0	93	0,1	53
VS1_M8			1,0	94	0,8	51
VS1_M19	0,5	0,5	1,2	95	0,4	49
VS1_M20			1,6	95	0,3	49
VS1_M21			2,0	95	0,3	47

**Anexo III.** Comparação da síntese de VS-1 através de aquecimento em estufa convencional e microondas.

**Tabela ix** - Comparação da síntese através de aquecimento em estufa convencional e microondas.

T = 170°C (TPAOH/xerogel) <sub>massa</sub> = 1							
Horno	Material	[TPA <sup>+</sup> ] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	t <sub>síntese</sub>	Crist. (%)	V (% <sub>peso</sub> )	Rend. (%)
Convencional	VS1_C18	1,0	1,0	3 dias	93	0,1	54
Microondas	VS1_M22			3 horas	100	0,1	56
Convencional	VS1_C19	0,5	0,5	3 dias	97	0,1	54
Microondas	VS1_M6			3 horas	93	0,3	46



