

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO

Influência das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre as propriedades de peneiras moleculares tipo SAPO-34 e MeAPSO-34

Carlos Henrique de Melo Carvalhal

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Influência das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre as propriedades de peneiras moleculares tipo SAPO-34 e MeAPSO-34

CARLOS HENRIQUE DE MELO CARVALHAL

Sob a orientação do professor

Lindoal Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética e Catálise Heterogênea

Seropédica, RJ

Agosto de 2015.

Dedico este trabalho a Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

Dedico este trabalho a meus pais que muito contribuíram para minha formação e me ajudaram em todas as minhas conquistas.

"O Engenheiro não vê o mundo, ele o muda."

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me ajudar nos momentos difíceis, me dar força interior e nunca ter me deixado desistir, colocando pessoas incríveis em minha vida para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

Aos meus colegas de trabalho que deram a oportunidade e me ajudaram em todos os momentos.

Aos meus colegas do mestrado, que passaram sufoco comigo, juntos estudamos, nos estressamos, choramos, mas no final conseguimos a obter a nossa conquista.

Aos meus colegas do laboratório de catálise heterogênea que me ajudaram nas análises.

Ao laboratório de nutrição animal e pastagem (DNAP-UFRRJ), pelo empréstimo de vidrarias.

A todos os professores da pós-graduação em Engenharia química pelo convívio, crescimento e aprendizado.

A Doutora Ana Paula e Doutor Milton Neto ambos da Fiocruz, que me incentivaram em todo o tempo e não permitiu que eu desistisse em nenhum momento.

A Joseane Campos Dometh que apareceu na minha vida no momento de maior dificuldade e tribulação, que com seu carinho e companheirismo ajudou-me a tornar este momento possível.

Ao Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes, pelas contribuições realizadas esse trabalho durante o mestrado.

Ao laboratório de química da UFRRJ pelas análises de RMN

Ao laboratório de química da UFF pelas análises de MEV

“Cada pessoa que passa em nossa vida,
passa sozinha, é porque cada pessoa é única e
nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que
passa em nossa vida passa sozinha e não nos
deixa só porque deixa um pouco de si e leva um
pouquinho de nós. Essa é a mais bela
responsabilidade da vida e a prova de que as
pessoas não se encontram por acaso”

Charles Chaplin

RESUMO

A peneira molecular SAPO-34 foi sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica utilizando 4 valores diferentes para a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 3 tempos de reações diferentes (24h, 48h e 120). A peneira molecular MeAPSO-34 foi sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica utilizando 2 metais diferentes, níquel e cobalto, utilizando 5 razões molares $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferentes (0,0; 0,01; 0,02; 0,03 e 0,04). Todas as amostras de SAPO-34 e MeAPSO-34 obtidas foram caracterizadas por difração de raios-x, adsorção de nitrogênio, dessorção de amônia a temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. A análise de difração de raios-x confirmou a obtenção da estrutura tipo CHA para todos os casos. Por adsorção de nitrogênio foram obtidos valores de área específica e volume específico de microporo compatíveis com a estrutura esperada (CHA). Foi observado também que a acidez das amostras depende fortemente de sua composição química.

ABSTRACT

The molecular SAPO-34 was synthesized by hydrothermal crystallization method using 4 different values for the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 3 different reaction times (24h, 48h and 120). The molecular MeAPSO-34 was synthesized by hydrothermal crystallization method using two different metals, nickel and cobalt, using 5 molar ratio $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ different (0.0; 0.01; 0.02; 0.03 and 0.04). All samples of SAPO-34 and MeAPSO-34 obtained were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption, ammonia temperature programmed desorption and scanning electron microscopy. The analysis of X-ray diffraction confirmed the achievement of the CHA structure type in all cases. By nitrogen adsorption specific area were obtained, and values of specific micropore volume compatible with the expected structure (CHA). It was also observed that the acidity of the samples strongly depends on its chemical composition.

Sumário

| | |
|---|----|
| Capítulo I | 13 |
| 1.1 Introdução | 13 |
| Capítulo II. | 14 |
| 2.1 Revisão Bibliográfica..... | 14 |
| 2.2 Peneiras Moleculares tipo SAPO-34..... | 16 |
| 2.3 Zeólitas: Estrutura e tamanho de poros..... | 17 |
| 2.4 Acidez | 20 |
| 2.5 Incorporação do silício..... | 22 |
| 2.6 SAPO-34..... | 24 |
| 2.7 Síntese das SAPO-34 e do MeAPSO-34..... | 25 |
| 2.7.1 Água..... | 26 |
| 2.7.2 pH..... | 27 |
| 2.7.3 Agente direcionador estrutural..... | 27 |
| 2.8 Utilização | 28 |
| 2.9 Técnicas de caracterização de peneiras moleculares | 29 |
| 2.9.1 Difração de Raios-X (DRX) | 29 |
| 2.9.2 Análise superficial e porosa (ASAP 2020) | 31 |
| 2.9.3 Microscopia eletrônica de varredura..... | 33 |
| 2.9.4 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD de NH ₃)..... | 34 |
| Capítulo III..... | 35 |
| 3.1 Síntese do SAPO-34 e MeAPSO-34..... | 35 |
| 3.1.1 Síntese das amostras de SAPO-34 | 35 |
| 3.1.2 Síntese da Me/AL ₂ O ₃ | 37 |
| 3.2 Caracterização..... | 38 |
| 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX) | 38 |
| 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura | 38 |
| 3.2.3 Adsorção por N ₂ | 38 |
| 3.2.4 Dessorção a temperatura programa de amônia de amôniaTPD/NH ₃ | 39 |
| Capítulo IV..... | 40 |
| 4.1 Difração de Raio-X (DRX)..... | 40 |
| 4.2 Microscopia eletrônica de varredura..... | 43 |

| | |
|--|----|
| 4.3 Adsorção por N ₂ | 48 |
| 4.4 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD de NH ₃)..... | 50 |
| Capítulo V | 55 |
| 5.1 Conclusão..... | 55 |
| 5.2 Conclusão..... | 55 |
| Capítulo VI..... | 56 |
| 6.1 Referência bibliográfica..... | 56 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação das unidades Básicas de formação das zeólitas..... | 17 |
| Figura 2 – Rede de uma Zeólita | 18 |
| Figura 3 – Unidades secundárias de construção | 18 |
| Figura 4 – Unidades poliédricas de construção | 18 |
| Figura 5 – Esquema da formação do Zeólito A, a partir das unidades básicas..... | 19 |
| Figura 6 – Moléculas lineares sendo absorvidas pela peneira molecular | 20 |
| Figura 7 – Sítios de Bronsted e Lewis | 21 |
| Figura 8 – Formação dos sítios ácidos de Bronsted em SAPOs | 22 |
| Figura 9 – Modelo de substituição MS1 | 23 |
| Figura 10 – Modelo de substituição MS2 | 23 |
| Figura 11 – Modelo de substituição MS3 | 24 |
| Figura 12 – Zeólita tipo CHA | 25 |
| Figura 13 – Difratoograma característica da CHA | 30 |
| Figura 14 – Reator de cristalização hidrotérmica | 36 |
| Figura 15 – Rampa de calcinação | 36 |
| Figura 16 – Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,0 | 40 |
| Figura 17 – Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,3 | 41 |
| Figura 18 – Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,6 | 41 |
| Figura 19 – Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 2,0 | 41 |
| Figura 20 – Difratoograma de raios-X das amostras de NiAPSO-34 com SAR 1,0 | 42 |
| Figura 21 – Difratoograma de raios-X das amostras de CoAPSO-34 com SAR 1,0..... | 42 |
| Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,0..... | 43 |
| Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,0 aumentada em 500x..... | 44 |
| Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,3..... | 44 |
| Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,3 aumentada em 500x..... | 45 |
| Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,6 aumentada em 250x..... | 45 |
| Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,6 aumentada em 390x..... | 46 |
| Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR 2,0..... | 46 |
| Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,01..... | 47 |
| Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,02..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,02..... | 48 |
| Figura 32 – Distribuição dos sítios ácidos das amostras de SAR 1,0 a SAR 2,0..... | 52 |
| Figura 33 – Distribuição dos sítios ácidos das amostras de NiAPSO-34 0,01 A 0,04 | 52 |
| Figura 34 – Distribuição dos sítios ácidos das amostras de CoAPSO-34 0,01 A 0,04..... | 53 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela – 1.0 Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros..... | 19 |
| Tabela – 2.0 Composições molares das misturas de síntese | 35 |
| Tabela – 3.0 Composições molares das misturas de síntese | 37 |
| Tabela – 4.0 Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,0..... | 48 |
| Tabela – 5.0 Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,3..... | 49 |
| Tabela – 6.0 Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,6..... | 49 |
| Tabela – 7.0 Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=2,0..... | 49 |
| Tabela – 8.0 Área superficial e porosidade das amostras NiAPSO-34 SAR 1,0..... | 49 |
| Tabela – 9.0 Área superficial e porosidade das amostras CoAPSO-34 SAR 1,0 | 50 |
| Tabela – 10 Acidez das amostras por TPD/NH ₃ | 51 |

Lista de equações

| | |
|--|----|
| Equação – 1 Composição do SAPO anidro | 22 |
| Equação – 2 Carga máxima do SiAlPO | 22 |
| Equação – 3 Influência na acidez do sistema..... | 23 |
| Equação – 4 Método de Brunauer-Emmett-Teller | 31 |
| Equação – 5 Área BET..... | 32 |
| Equação – 6 Área superficial B.E.T | 32 |
| Equação – 7 Espessura da multicamada | 32 |
| Equação – 8 Equação de Harkins e Jura | 33 |
| Equação – 9 Área superficial externa | 33 |

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Devido às constantes mudanças no cenário sócio-econômico decorrente de restrições ambientais mais severas, sucessivas altas no preço do petróleo, novas descobertas de reservatórios de gás natural e aos avanços na área da catálise, torna-se viável o investimento em outros processos que utilizem matérias primas alternativas e ecologicamente corretas para produção de materiais com grande importância industrial e significativo valor econômico para a economia mundial, como as olefinas leves (eteno e propeno). (COSTA *et al*, 2007).

As olefinas leves são produtos importantes para a indústria petroquímica, sendo que eteno e o propeno estão entre as principais matérias-primas para esta indústria. Estas olefinas possuem alto valor agregado e são utilizados na fabricação de polímeros. O eteno é empregado na fabricação de polietileno e o principal uso do propeno é para fabricação de polipropileno.

A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos é uma tecnologia promissora para o futuro, mas já existem processos comerciais e plantas piloto utilizando esses catalisadores por causa de suas vantagens.

Nessas aplicações os sólidos ácidos são particularmente vantajosos, por facilitarem a separação do catalisador do produto, permitindo a sua regeneração e reutilização. Além disso, esses materiais são menos corrosivos aos reatores, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (GOLOMBOK, 2001). Visando desenvolver catalisadores, com acidez igual ou maior que aquelas dos ácidos líquidos, vêm ocorrendo à substituição de ácidos líquidos por sólidos ácidos.

Objetivo do trabalho foi analisar a influência da variação das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as peneiras moleculares microporosos tipo SAPO-34 e MeAPSO-34. Foi analisado a variação da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os tempos de sínteses para SAPO-34. Também foi analisado a variação da razão molar $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para MeAPSO-34. E com objetivo futuro da realização da reação de conversão do álcool em olefinas leves a partir das peneiras moleculares sintetizadas no laboratório

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter.

Em 1756, o mineralogista Barão Axel Cronstedt classificou as zeólitas (do grego *zeo que ferve* e *lithos pedra*) como uma nova classe de minerais formados por aluminossilicatos hidratados contendo cátions do grupo IA e IIA, porém não descobriu que a saída de vapor de água destes minerais era devido a água armazenada nos microporos. (THOMAS, 1994)

Foi preciso quase 200 anos de trabalhos científicos acumulados, para Mc Bain criar o conceito de peneira molecular. Sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais (FLANIGEN,1991).

A estrutura das peneiras moleculares microporosas é formada por tetraedros TO_4 (T = Si, Al, P, etc.) e estes arranjos tridimensionais das unidades básicas, resultam nas estruturas contendo canais de dimensões moleculares, que caracterizam as peneiras moleculares e podem ser obtidas com várias composições.

Muitas zeólitas sintéticas foram descobertas entre os anos de 1940 e 1950 por Breck e colaboradores na Union Carbide, que até hoje, vem sintetizando peneiras moleculares industrialmente aplicáveis. As primeiras zeólitas sintéticas ricas em alumínio, a zeólita A e X sintetizados por Milton, foram as primeiras a serem introduzidas comercialmente como adsorventes e catalisadores (GUISNET & RIBEIRO, 2001).

Durante as décadas de 1950 e 1960, outros materiais zeolíticos foram sintetizados e vários tiveram aplicações comerciais. Entre as décadas de 1960 e 1970, as zeólitas ricas em silício, como MFI e BEA foram sintetizadas pela Mobil Corporation e aplicadas em processos aproveitando suas propriedades de seletividade (GUISNET & RIBEIRO, 2004).

A possível utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes, é devida a algumas das propriedades importantes como:

- A sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não;
- A sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação;
- A sua acidez, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas.
- Ao Caráter bifuncional, devido suportar pequenas partículas metálicas e os sítios serem cataliticamente ativos distribuírem-se uniformemente por todo o cristal.
- A sua grande estabilidade térmica. Esta estabilidade depende do teor de alumínio. As zeólitas mais ricas em silício são as mais estáveis. (NAGY, 1998).

As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, dessecantes, processos de separação, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (CORMA, 1997 e GIANNETTO, 1993).

A partir da década de 1970 pesquisadores da Union Carbide descobriram uma nova geração de peneiras moleculares. A estratégia adotada pela Union Carbide foi explorar novas composições para estruturas que, até então, só eram conhecidas nos aluminossilicatos e silicatos (zeólitas). Desta estratégia, foram descobertos aluminofosfatos. A descoberta de uma série de aluminofosfatos (AIPO) microporosos por WILSON abriu a possibilidade para síntese de novos materiais para a adsorção e catálise (WILSON, 1982).

As zeólitas, isto é, sólidos onde $M = Al$, são ácidos o suficiente para quebrar moléculas orgânicas e por isso são usados no craqueamento catalítico, isto é, a transformação do produto do craqueamento térmico do petróleo em gasolina e outros derivados.

A SAPO-34 é uma classe de materiais microporosos originalmente desenvolvidos pela Union Carbide Corporation. Dentre os vários tipos de SAPOs, alguns merecem destaque em virtude de suas propriedades ácidas e de seus desempenhos catalíticos para a conversão de metanol a olefinas de baixa massa molar (WEI *et al*, 2006).

O SAPO-34 e seus derivados são peneiras moleculares que possuem estrutura similar à chabazita. Tais catalisadores têm apresentado o melhor desempenho na conversão de metanol a olefinas, com relação à seletividade para olefinas leves (eteno e propeno), à mínima quantidade de produtos secundários (parafinas e aromáticos), ao tempo de vida e à estabilidade do catalisador. Tais características ocorrem em virtude dos seus poros pequenos e da acidez moderada (DUBOIS *et al*, 2003).

2.2 Peneiras Moleculares Tipo SAPO

A SAPO-34 é uma peneira molecular da família SAPO, isomórfica da zeólita chabazita (CHA) e tem sido muito estudada devido ao tamanho de seus poros, força de sítios ácidos média, boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Essa classe de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos foi sintetizada primeiramente em 1982 por pesquisadores da Companhia Union Carbide, pelo método de cristalização hidrotérmica através de gel contendo silicoaluminofosfato e direcionador orgânico de estrutura.

Esses materiais microporosos introduzidos em 1984 exibem uma diversidade estrutural, sendo conhecidas treze estruturas tridimensionais para esses materiais.

Estas estruturas incluem:

- SAPO-44, SAPO -41, SAPO-40, estrutura similar a Chabazita (SAPO-34)
- SAPO-35; levianita
- SAPO-37; faujasita
- SAPO-42; Zeólita tipo A
- SAPO-17; Eronita

Estruturas relacionadas aos novos tipos de aluminofosfatos:

- SAPO-31, SAPO-16, SAPO-11, SAPO-5 (DOMINGOS 1999).

2.3 Zeólitas: Estrutura e tamanho de poros

Basicamente, a estrutura das zeólitas é composta por átomos de silício e alumínio ligados por átomos de oxigênio formando unidades tetraédricas, denominadas TO_4 ($T = Al$ ou Si). Num primeiro nível de organização, pelas unidades primárias, que são os tetraedros de (SiO) e (AlO) os quais apresentam o átomo de silício ou alumínio coordenado por quatro átomos de oxigênio cada um (figura 1).

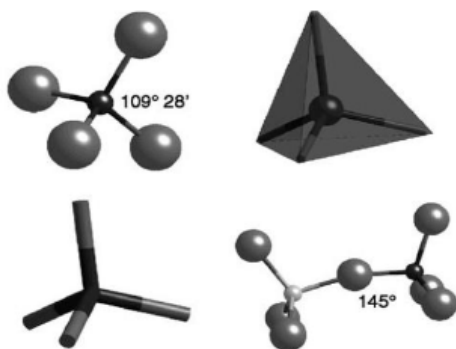


Figura 1 – Representação das unidades básicas de formação das zeólitas. Figura retirada do (AVERRACH *et al.*, 2003).

Quando o Si, que possui valência +4, é substituído pelo Al que possui carga +3, ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizada por um cátion, como está indicado esquematicamente na figura 2.

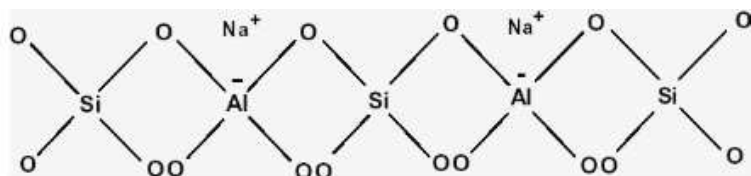


Figura 2 – Rede de uma Zeólita (SILVA, 2008).

Já em um segundo nível de organização, as zeólitas são formadas pelas unidades secundárias, as quais são obtidas pelas combinações das unidades primárias, em diversas seqüências, resultando assim em cadeias e/ou anéis simples (C) ou duplo (D) com diversos arranjos conforme representação da figura 3.

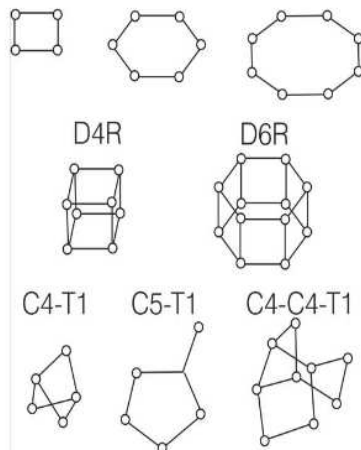


Figura 3 – Unidades secundárias de construção, as letras C designam ciclo e a letra D significa anéis duplos, ou seja, dois ciclos unidos e a letra T significam tetraedro isolado. Retirada de Giannetto e colaboradores. (Giannetto, G.; 1990.)

No terceiro e último nível de organização as unidades secundarias de construção agrupam-se de diferentes maneiras em poliedros, os quais são também conhecidos por cavidades (figura 4).

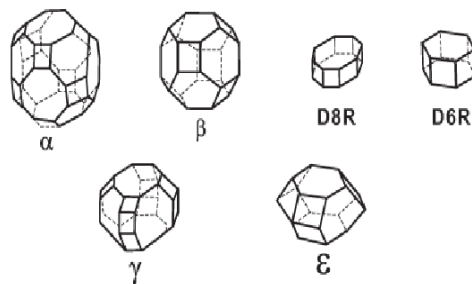


Figura 4 – Unidades poliédricas de construção retirada (Giannetto, G.; 1990.)

Algumas unidades poliédricas ou cavidades, as quais são formadas pela união das unidades básicas são exemplificadas na figura 5. As variadas combinações destas unidades poliédricas ou cavidades resultam em diversas configurações (Zeólitas), as quais apresentando alta simetria são denotadas pelas letras α , β , ϵ , γ , D8R e D6R, essas unidades unem-se de diversos modos, formando as estruturas zeolítica, conforme exemplificado na Figura 5.

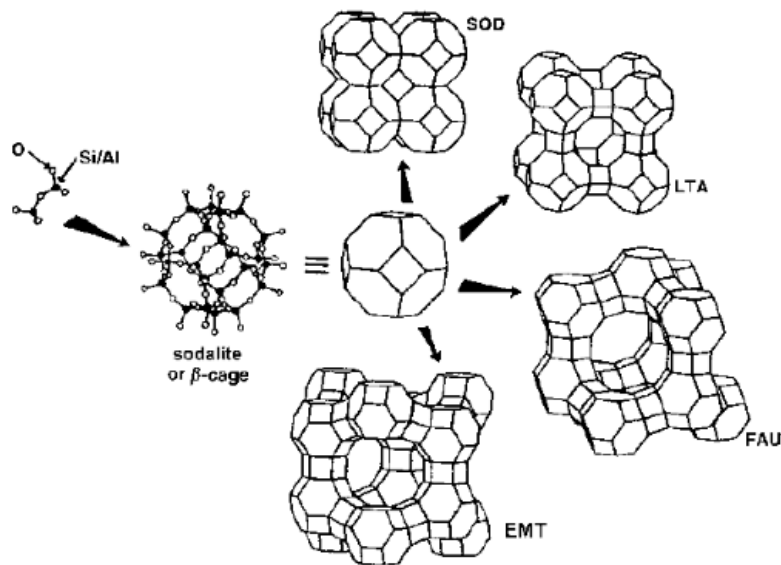


Figura 5 – Esquema da formação da Zeólitas A, a partir das unidades básicas. Figura retirada de (NEWSAM *et al*, 1988).

Essas peneiras moleculares são classificadas por diversas características. Segundo a IUPAC e IZA que classificam utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, por exemplo, CHA para a chabazita.

As peneiras moleculares também podem ser classificadas de acordo com o tamanho do poro, como pode ser visualizado na Tabela 1 (SILVA, 1993).

- Microporosos (<2 nm)
- Mesoporos (2-50 nm)
- Macroporosos (>50 nm)

Tabela 1 – Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros

| Tamanho do poro | Dimensão do poro (Å) |
|-----------------|----------------------|
| Pequeno | $3 < d < 5$ |
| Médio | $5 < d < 6$ |
| Grande | $6 < d < 9$ |
| Extra grande | $d > 9$ |

A capacidade de selecionar componente está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por esta razão, são capazes de selecionar (peneirar) as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino (figura 6).

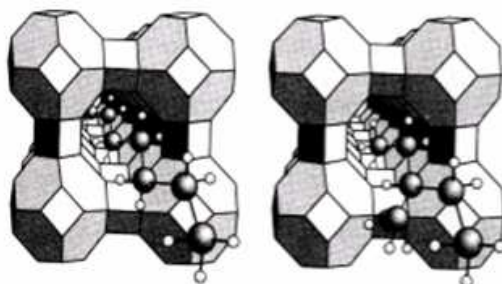


Figura 6 – Moléculas lineares sendo absorvidas pela peneira molecular e sofrendo impedimento estérico dos poros.

2.4 Acidez

Os sólidos ácidos vêm sendo extensivamente estudados e usados como catalisadores ou suportes catalíticos na indústria química, principalmente no campo petroquímico (ARATA, 1990).

Quanto à natureza, existem dois tipos de centros ácidos: centros de Brønsted, também chamado de centros protônicos e centros de Lewis, normalmente íons não completamente coordenados; aceptores de elétrons (íon alumínio é um dos exemplos mais apontados como centro de Lewis). Os centros ácidos de Brønsted são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos tais como a isomerização e craqueamento de alcanos, isomerização e desproporcionamento de aromáticos. Os

centros de Lewis sozinhos não aparentam ter atividade, mas associados aos de Brönsted aumentam a força e a atividade desses (DINIZ, 2000).

A interação entre um grupo de átomos forma os sítios ácidos (figura 7) que são os centros ativos que constituem o fator principal para os mecanismos de catálise (ZHIDOMIROV *et al.*, 1999). A acidez nas peneiras moleculares é causada principalmente pela presença de sítios ácidos de Brönsted, mas especificamente depois do tratamento a altas temperaturas os sítios ácidos de Lewis também podem estar presentes (BEKKUM; *et al.*, 1991), sendo que os sítios ácidos de Brönsted são os sítios mais ativos nessas reações. A acidez protônica provém essencialmente dos grupos hidroxila em pontes Al(OH)Si, cuja força ácida é superior à dos grupos hidroxilas existentes nas sílico-aluminas (GUINET; RIBEIRO, 2004).

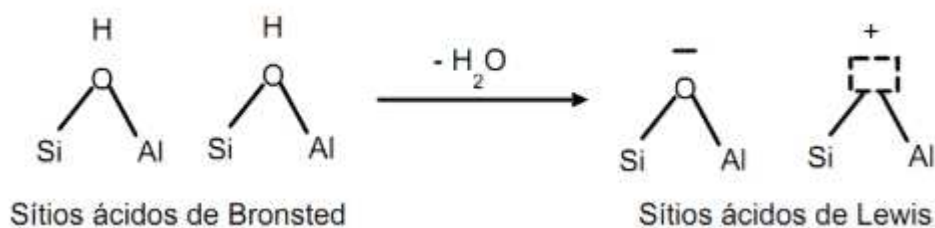


Figura 7 – Sítios de Bronsted e Lewis.

A maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por sítios ácidos de Brönsted. Os sítios de Lewis não intervêm diretamente nestas reações, mas podem aumentar a força ácida de centros protônicos vizinhos (GUINET; RIBEIRO, 2004). Os sítios ácidos de Brönsted na SAPO são atribuídos à introdução do átomo de Si dentro da estrutura neutra de Alumino-fosfato (TAN *et al.*, 2002).

2.5 Incorporação do Silício

As propriedades singulares dos SAPOs relacionam-se diretamente à substituição de átomos de fósforo nas estruturas do AIPO por átomos de silício, como mostrado na Figura 8 que é a responsável pela criação de sítios aniônicos que se contrabalanceados por prótons, geram os ácidos de Brønsted, tornando os SAPOs materiais interessantes em reações de catálise ácida.

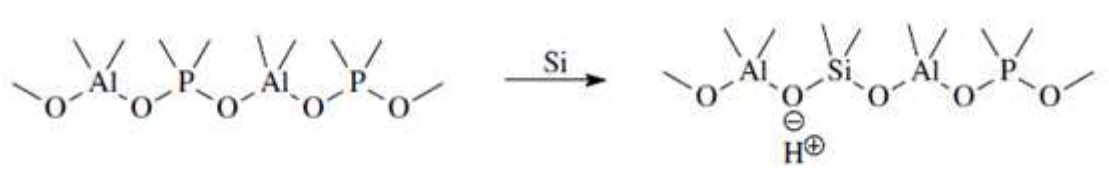
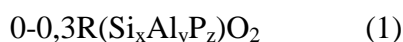


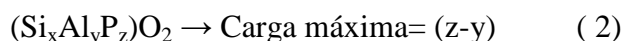
Figura 8 – Formação dos sítios ácidos de Bronsted em SAPO.

Em 1984, Lok *et al.* obtiveram os denominados silicoaluminofosfatos, SAPO-n, incorporando silício na rede de um AIPO. Estes materiais foram sintetizados hidrotermicamente, a partir de uma mistura reacional contendo pseudoboemita, ácido fosfórico, sílica sol e um direcionador da estrutura. As ligações Al-O-P são mais estáveis que as ligações Al-O-Si; isto se encontra em concordância com a alta estabilidade estrutural dos aluminofosfatos. A composição do SAPO anidro pode ser representada pela equação 1:



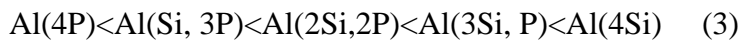
Onde: R é o direcionador de estrutura.

Levando em consideração que em um AIPO a substituição de P^{5+} por Si^{4+} gera uma carga negativa enquanto que Al^{3+} por Si^{4+} gera uma carga positiva na estrutura, a máxima carga pode ser estimada a partir da equação 2 (BARTHOMEUF, 1993):



A função do Si nos silicoaluminofosfatos é a mesma que a do Al nos aluminossilicatos, com respeito a sua influência na acidez do sistema, isto devido à diferença de carga que provoca a sua incorporação na rede. Na literatura tem sido observado que a força ácida varia com os diferentes ambientes de Si (MAN *et al.* 1991).

Nos silicoaluminofosfatos a influência da primeira esfera de coordenação é fundamental na força ácida e aumenta na seguinte ordem (equação 3) (BARTHOMEUF, 1993):



A formação de um SAPO, é um processo no qual, um átomo de silício é incorporado, mediante uma substituição, a uma rede de um AIPO hipotético. Dependendo do átomo substituído (Al ou P), a fração atômica é modificada e a carga resultante da estrutura pode ser diferente (BARTHOMEUF, 1993). Três tipos de modelos são propostos para descrever esta substituição (PELTRE et al, 1990): modelo MS1, modelo MS2 e modelo MS3, os quais são descritos a seguir.

- MS1: introdução de um átomo de silício em uma posição que estaria ocupada pelo alumínio.

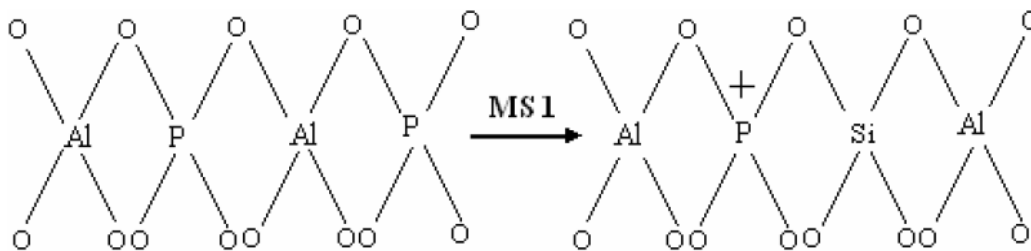


Figura 9 – Modelo de substituição MS1.

- MS2: introdução de um átomo de silício em uma posição hipotética de fósforo.

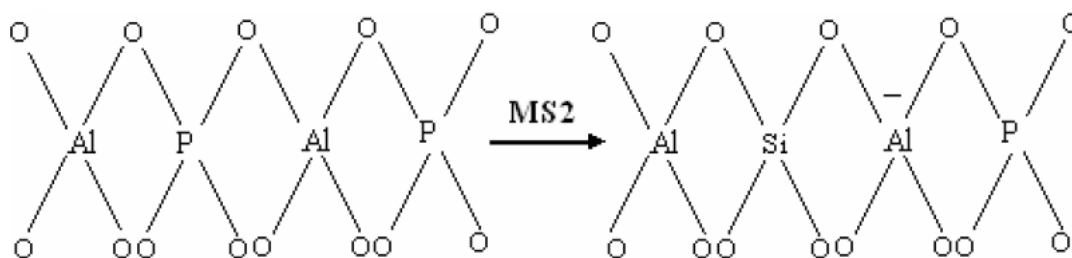


Figura 10 – Modelo de substituição MS2.

- MS3: introdução simultânea de dois átomos de silício, um deles numa posição hipotética de alumínio e outro numa posição hipotética de P, em posição contínua à anterior.

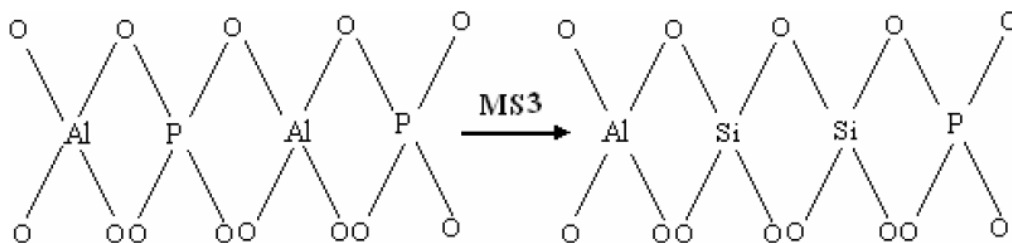


Figura 11 – Modelo de substituição MS3.

A localização do átomo de silício depende não somente das condições de síntese, mas também do tratamento térmico aplicado às amostras. Em alguns SAPOs, devido à heterogeneidade na distribuição do Si, podem aparecer grandes zonas da estrutura cristalina nas quais somente existam silício e alumínio, denominando-se domínios zeolíticos (PELTRE et al. 1990). Aparentemente dependendo do número de átomos de silício incorporados e do ambiente que o conformam, o número e a força dos sítios ácidos formados poderiam ser diferentes.

2.6 SAPO-34

A SAPO-34 (silicoaluminofosfato) é uma peneira molecular da família SAPO isomórfica da zeólita chabasita (CHA) e tem atraído muita atenção devido ao tamanho de seus poros, força de sítios ácidos média, boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Essa nova classe de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos foi sintetizada primeiramente em 1982 por pesquisadores da Companhia Union Carbide (LOK *et al.*, 1984), pelo método de cristalização hidrotérmica através de gel contendo silicoaluminofosfato e direcionador orgânico de estrutura.

As SAPO-34 são hidrofílicas, têm carga negativa e possuem cátions de compensação que podem ser trocados, conferindo a acidez a este material (DUBOIS *et al.*, 2003).

A estrutura da SAPO-34 (figura 12) é caracterizada por um formato de gaiola típico da topologia CHA. Possui poros estreitos tridimensionais com canais de 1,10 a 0,65 nm. O diâmetro do poro de 0,43 x 0,43 nm (PRAKASH, 1994; AMBROVA, 2010; HU *et al.*, 2010a). Existe um particular interesse em tecnologias de separação, catálise e adsorção atribuídas à estabilidade térmica e química, seletividade de forma,

propriedades de peneiramento molecular e estrutura de poros ordenados atômicamente.(VISTAD *et al.*, 2001).

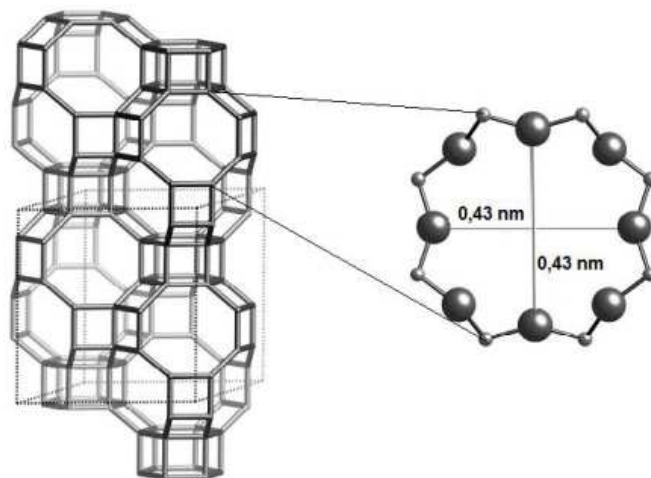


Figura 12 – Zeólita tipo CHA(IZA, 2010)

A SAPO-34 possui características de adsorção, troca iônica e acidez média, essas características favorecem a alta seletividade para formação de olefinas. A distribuição dos grupos hidroxilas é responsável pela acidez de Brønsted e Lewis. Essa propriedade advém da substituição isomórfica na síntese de íons silício por alumínio. A característica de acidez média aliada à estrutura favorece a conversão de metanol para olefinas leves.

2.7 Síntese das SAPO-34 e do MeAPSO-34

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais contendo silicato (DOMINGOS, 1999). A preparação de SAPO-34 e MeAPSO-34 consiste de maneira geral, numa mistura de uma solução aquosa contendo uma fonte dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc.), agente mineralizante (F^- , OH^-) e um composto orgânico que é utilizado como direcionador de estrutura desejada (uma amina orgânica ou um sal de amônio quaternário) e um cátion de metais de transição para o caso dos MeSAPOs-34, uma fonte de fosfato e água. As fontes de sílica utilizadas são numerosas e entre elas incluem-se a sílica coloidal, silicato de sódio e a sílica precipitada. Os géis são cristalizados em autoclave sob determinada temperatura, sob pressão autógena, por

períodos que podem variar desde algumas horas a várias semanas. O sólido depois é lavado para eliminação dos resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado a temperaturas entre 773 e 873 K para retirada do direcionador presente no interior dos poros (LUNA *et al*, 2001).

2.7.1 Água

Nas peneiras moleculares microporosas a água é um dos constituintes essenciais da mistura reacional, que está presente em todas as sínteses. É um mediador que proporciona a cristalização e permite a transformação da fase amorfa (gel) para fase cristalina (zeólita). O efeito mineralizador da água é bem conhecido, sendo a base da química hidrotermal, manifestando-se da seguinte maneira (GIANNETTO, 1990):

a) A água pode incorporar-se por quimissorção a vidros, anidros, fundidos e sólidos, proporcionando a ruptura das ligações Si-O-Si e Al-O-Al os quais podem posteriormente reestruturar-se.

b) A água é um bom solvente e ajuda na dissolução dos componentes sólidos facilitando o transporte e a mistura dos mesmos.

c) Em altas pressões a água pode modificar as temperaturas dos equilíbrios de fase.

2.7.2 pH

As síntese de peneiras moleculares microporosas ocorrem entre o pH entre 9 e 13, sendo um fator determinante para a síntese. Como bons agentes complexantes, os íons OH aumentam fortemente os efeitos mineralizadores da água, dissolvendo a alumina e a sílica formando ânions aluminatos e silicatos. Observaram que durante a síntese da SAPO-34 as fases de CHA e AFI competiam, mas ocorria aumento da fase CHA com o aumento do pH da solução. (JHUNG ET AL, 2003).

As razões de nucleação e cristalização são influenciadas pela alcalinidade média, tendo impacto direto na razão Si/Al da zeólita, que influencia na formação de sua estrutura. O pH atua em diferentes estágios do processo de formação de zeólitas e

pode provocar mudanças significativas durante o processo. Em geral, o aumento do pH acelera o crescimento do cristal e diminui o tempo de cristalização (ERTL, 1997).

2.7.3 Agente direcionador de estrutura

O direcionador estrutural usado na síntese é um dos mais importantes parâmetros experimentais e é geralmente responsável pela identidade da estrutura, podem produzir diversas peneiras moleculares por várias condições de sínteses. A composição elementar, estrutura morfológica e morfologia específica, podem ser modificados usando diferentes agentes direcionadores. Geralmente o agente direcionador é uma amina ou cátion amônio quaternário. De maneira geral as monoaminas, diaminas ou triaminas são preferencialmente utilizadas. (LIU, 2008)

Os agentes direcionadores contribuem de modo geral em termos cinéticos e termodinâmicos para a formação da estrutura da zeólita em dois processos, o primeiro na formação do gel, nucleação e crescimento do cristal, o segundo para baixar o potencial químico da zeólita para redução da energia interfacial. Os critérios para a escolha do agente direcionador são:

O potencial para formação da zeólita, solubilidade na solução, estabilidade nas condições de síntese, compatibilidade estérica e possibilidade de estabilidade da estrutura (ERTL, 1997).

2.8 Utilização

Os estudos feitos a partir da década de 80, foram impulsionados pela implementação de legislações ambientais que determinavam à adoção de tecnologias limpas pelas empresas, ou seja, tecnologias que garantissem a redução dos resíduos impactantes ao ambiente. Um dos caminhos seguidos foi o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, em substituição aos homogêneos, principalmente pelo fato que os primeiros oferecem vantagens sobre os segundos, tais como a facilidade de separação e recuperação do catalisador, além de não serem corrosivos. No entanto, para manter a viabilidade econômica não bastava somente reduzir a produção de resíduos,

mas também exibir atividades e seletividades comparáveis ou superiores aos obtidos pela catálise homogênea (BENVINDO, 2006).

Atualmente, vários processos industriais contam com catalisadores heterogêneos (BORDIGA *et al.*, 2005a, VISTAD *et al.*, 2003a). Um destes processos é a conversão de metanol em olefinas (processo MTO – *Methanol To Olefins*). A conversão MTO desperta um grande interesse entre pesquisadores e indústrias, pois essas olefinas leves são matérias-primas básicas da indústria petroquímica (DUBOIS *et al.*, 2003).

O processo MTO foi realizado pela primeira vez por KAISER (1983), que estudou a formação de olefinas com 2 e 4 carbonos sobre peneiras moleculares microporosas. Verificou-se que estes materiais possuem grande seletividade pra C_2-C_4 , o que desperta interesse para a indústria petroquímica (SALEHIRAD & ANDERSON, 1996). Desde então, esta conversão tem sido estudada sobre peneiras moleculares microporosas, devido sua acidez e por elas apresentarem um pequeno poro e alta área superficial (WU & ANTHONY, 2001).

Outro interesse por este processo está no campo econômico, já que a matéria prima (metanol) é transformada em um produto com um maior valor agregado (olefinas leves).

A peneira molecular SAPO-34 é um dos catalisadores que tem sido estudado por apresentar uma boa seletividade a C_2-C_4 que são matérias-primas para a petroquímica (CHEN *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2000; DJIEUGOUE *et al.*, 2000; HAW *et al.*, 2003).

A estrutura cristalina de SAPO-34 MeAPSO-34, uma peneira molecular de poros pequenos, é semelhante à da chabazita e tem uma capacidade especial de absorção e acidez Bronsted. Portanto, pode ser utilizada como adsorvente, catalisador e suporte de catalisador em aplicações com transferência de olefina de baixo carbono, de purificação de gás, reações de álcool para olefinas, Tratamento de água e efluentes, tratamento de licores radioativos, nutrição animal Purificação, separação industrial de gases... (DUBOIS *et al.*, 2003)

2.9 Técnicas de caracterização de peneiras moleculares

A síntese e modificação das zeólitas devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas pode alterar suas propriedades. As técnicas de análises clássicas

usadas na caracterização são: difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, adsorção física de gases e a dessorção termoprogramada de amônia.

2.9.1 Difratometria de raios-X

A principal aplicação da difração de raios-X é a utilização para a identificação da estrutura dos catalisadores, determinando se este é uma fase cristalina ou amorfa e se existem fases contaminantes ou não, permitindo também, obter informações sobre a estrutura dos cristais, grau de cristalinidade e tamanho dos cristais e juntamente com as densidades atômicas ao longo do plano cristalino (GUIMARÃES, 1991).

As principais aplicações do método de difração de raios-X são (PEREGO, 1998):

Determinação de Características Físicas e Morfológicas:

- a) Tamanho dos Cristalitos.
- b) Tensões na Estrutura (Falhas de Empilhamento, Deslocamentos).
- c) Orientação Preferencial dos Cristalitos.

Identificação e Quantificação das Fases Cristalinas:

- a) Identificação da Fase ou das Fases Cristalinas
- b) Quantificação da Fase ou das Fases Cristalinas

Determinação de Parâmetros Cristalográficos:

- a) Dimensões da Cella Unitária e Simetria da Estrutura
- b) Substituição Isomórfica em Sítios Estruturais.

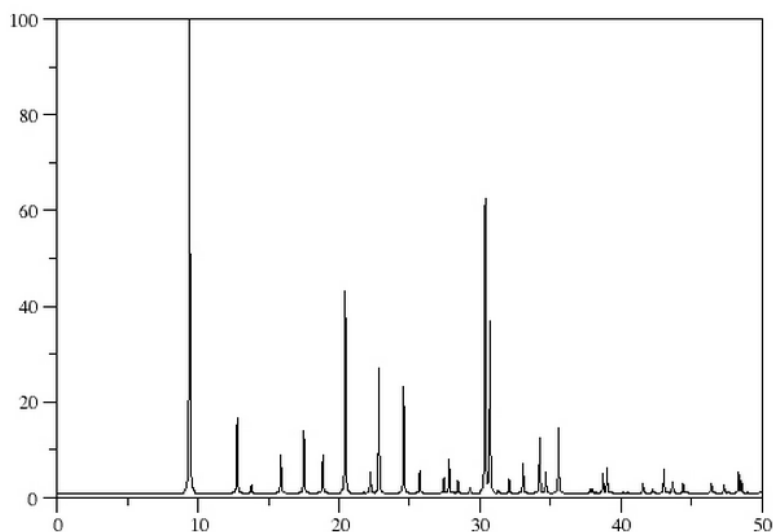


Figura 13–Difratograma característica da CHA (<http://izasc.fos.su.se/cgi-bin/collection2.py2>)

2.9.2 Análise de área superficial e porosidade – ASAP

A adsorção física de nitrogênio é uma técnica importante para determinar e caracterizar propriedades específicas de vários sólidos porosos. Possui importância particular para determinação da área superficial e porosidade.

Adsorção ocorre quando uma substância (adsorvato), acumula na interface ou na região interfacial. O processo de adsorção envolve somente forças intermoleculares fracas resultando na interação de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, sem que ocorra mudança significativa no estado eletrônico do orbital na interação das espécies envolvidas (KLOBES ET AL, 2006). Pode-se utilizar diferentes modelos para se obter a distribuição de tamanho dos poros, porém o mais utilizado é N_2 à 77K como adsorbato.

a) Área superficial (BET)

A área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) pode ser calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme equação 4 (BRUNAUER ET AL, 1938).

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \times \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Onde, V_a é a quantidade de gás adsorvida ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), p/p_0 é a pressão relativa, V_m é a capacidade monomolecular ou a quantidade de gás adsorvido quando a superfície está completamente coberta com uma camada monomolecular ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e C é uma constante que depende do tipo de isoterma (Equação 4).

A equação 3 demonstra uma relação linear quando é plotado um gráfico $p/V_a(p_0 - p)$ vs p/p_0 obtendo desta forma o valor de V_m . Então a área BET é calculada conforme a equação 5.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - EL}{RT}\right) \quad (5)$$

E_1 é o calor de adsorção da primeira camada, EL é a segunda camada igual ao calor de liquefação. Então a área superficial B.E.T é calculada segundo a equação 6.

$$\Delta BET = \frac{V_{m, multil}}{V} \quad (6)$$

Sendo, o numero de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), am é a área da secção transversal da molécula adsorvida ($\text{m}^2 \cdot \text{moléculas}^{-1}$) e V o volume molar do gás em condições normais de temperatura e pressão CNTP é ($2,24 \times 10^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). O valor da seção transversal (am) da monocamada, tendo como adsorvato a molécula de nitrogênio a 77 K é de $1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2 / \text{molecula}$.

b) Microporos (t-plot)

A área de microporos ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), área superficial externa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de microporos podem ser obtidos a partir do método t-plot. O método considera a fase adsorvida como um filme aderido à superfície do sólido formado por multicamadas do adsorvato e de espessura uniforme t (Å), com densidade igual ao adsorvato líquido. Quando o nitrogênio é utilizado como adsorvato a espessura da multicamada pode ser calculada a partir da equação 7.

$$t = 3,54 \left(\frac{V_a}{V_m} \right) \quad (7)$$

Onde, t é a espessura da multicamada (Å). O valor de t pode ser determinado também através da equação de Harkins e Jura (equação 8).

$$t = \left(\frac{13,9900}{0,034 - \log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad (8)$$

A partir dos dados experimentais de adsorção de N₂ (V_a x p/p₀) o valor de t pode ser estimado pelas equações 6 ou 7. O volume e a área de microporos podem ser calculados através da correlação t vs V_a e a área superficial externa através da equação 9.

equação 9: Área superficial externa = Área BET – Área de microporos

2.9.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies dos sólidos que são geralmente necessárias para a sua interpretação. Assim sendo considerada a principal técnica no estudo das propriedades de superfícies de materiais sólidos.

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.00 x) de resolução.

Antes das análises, as amostras geralmente são submetidas a um pré tratamento que constituiu na deposição de uma nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder melhorar a qualidade e resolução de imagem. A morfologia da amostras silicoaluminofosfato estudadas foi analisada utilizando um equipamento de microscopia eletrônica de varredura.

2.9.4 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD de NH₃)

Existem catalisadores ácidos, básicos e de oxidação. As zeólitas são utilizadas como catalisadores ácidos, assim como as SAPOs.

As peneiras moleculares tipo SAPO-34 e MeAPSO-34 são frequentemente utilizadas pelas suas propriedades ácidas, e por isso faz-se necessário a caracterização destes centros. Desta forma, a técnica de Dessorção de Amônia (NH₃) com programação de temperatura -TPD/NH₃ fornece a densidade dos sítios e sua distribuição de força (BENVINDO, 2006).

Os centros ácidos são classificados em duas categorias: centros de Bronsted (protônicos) e centros de Lewis (eletrofílicos) (GUISNET & RIBEIRO, 2004).

A Dessorção de Bases por aumento de temperatura é um dos métodos mais utilizados para a medida de acidez de sólidos. A medida da acidez total e a distribuição da força dos sítios ácidos foram realizadas por dessorção de amônia a temperatura programada. A base utilizada foi um padrão primário de amônia 0,05mol/L.

O processo consiste basicamente em ativar o sólido na temperatura de 600°C para remover moléculas que por ventura estejam adsorvidas na superfície do material a ser analisado, geralmente esse aquecimento é realizado em atmosfera dinâmica de um gás inerte (hélio nesse caso) ficando primeiramente por 30 minutos a uma temperatura de 300°C e 1 hora a 600°C. Em seguida baixa-se a temperatura para um valor acima do ponto de ebulição da base usada para a medida (100°C) e coloca-se o sólido em presença de vapores desta base.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas nesse estudo as amostras da peneira molecular microporosa SAPO-34 com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e de NiAPSO-34 e CoAPSO-34 com diferentes razões molares $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O direcionador orgânico utilizado foi a Morfolina (99% m/m, Vetec); como fonte de alumínio, fósforo e silício, empregou-se a Alumina (Pural, 74%, m/m), ácido fosfórico (85% m/m, Vetec) e sílica aerosil 200, (99,98% degussa, Huls, USA).

3.1 Síntese do SAPO-34 e MeAPSO-34

3.1.1 Síntese de SAPO-34

As amostras de SAPO-34 foram sintetizadas utilizando o método de PRAKASH *et al* 1994, variando a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para tal foram preparados géis apresentando as composições molares indicadas na tabela 2.

Tabela 2 - Composições molares das misturas de síntese

| Composição | SAR |
|---|-----|
| $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 1,0\text{SiO}_2 : 2\text{Morfolina} : 60\text{H}_2\text{O}$ | 1,0 |
| $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 1,3\text{SiO}_2 : 2\text{Morfolina} : 60\text{H}_2\text{O}$ | 1,3 |
| $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 1,6\text{SiO}_2 : 2\text{Morfolina} : 60\text{H}_2\text{O}$ | 1,6 |
| $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 2,0\text{SiO}_2 : 2\text{Morfolina} : 60\text{H}_2\text{O}$ | 2,0 |

Numa síntese típica foram preparadas duas soluções, chamadas de A e B. No preparo da solução A, foram adicionados 30g de pural (Al_2O_3 74%) numa mistura contendo 57g de ácido fosfórico (H_3PO_4 85% VETEC) em 126g de água deionizada. A mistura resultante foi agitada por 6 horas. Para preparar a solução B, foram adicionados 15g de sílica perolizada (AEROSIL 200, DEGUSA) e foi misturada numa solução contendo uma mistura de 43g morfolina em 126g de água deionizada. Após 30 minutos de agitação, a solução B foi adicionada lentamente sobre a solução A. A suspensão resultante foi agitada por 16 horas. Após essa agitação, foi colocada em autoclaves de

Teflon e aço (figura 14) e aquecidas a 200°C por um determinado período de tempo (24, 48 ou 120 horas). Após este tempo, o sólido formado foi recuperado por centrifugação, seco e calcinado a 550°C por 8 horas com uma rampa de aquecimento como mostrado na Figura 15.



Figura 14 – Reator de cristalização hidrotérmica

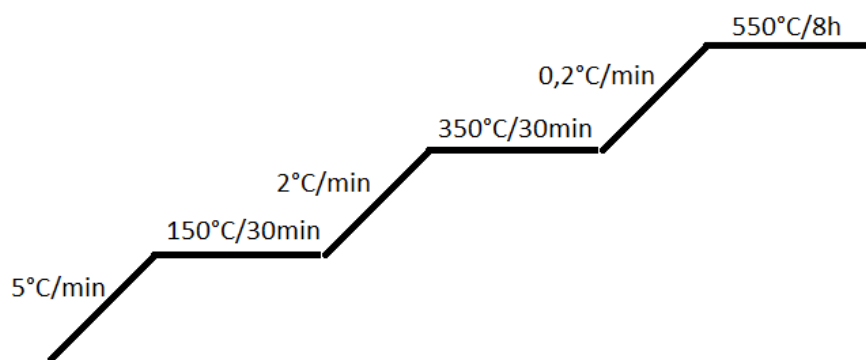


Figura 15 Programa de calcinação.

3.1.2 Síntese de Me/Al₂O₃

As amostras de Me/Al₂O₃ foram sintetizadas utilizando o método de PRAKASH *et al* 1994, variando a razão molar de Me/Al₂O₃. Para tal foram preparados géis apresentando as composições molares indicadas na tabela 3.

Tabela 3 - Composições molares das misturas de síntese.

| Composição |
|---|
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,00NiO ₂ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,01NiO ₂ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,02NiO ₂ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,03NiO ₂ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,04NiO ₂ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,00Co ₂ O ₃ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,01Co ₂ O ₃ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,02Co ₂ O ₃ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,03Co ₂ O ₃ : 60H ₂ O |
| 1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 1 SiO ₂ : 2 Morfolina : 0,04Co ₂ O ₃ : 60H ₂ O |

Numa síntese típica foram preparadas duas soluções, chamadas de A e B. No preparo da solução A, o pural (Al₂O₃ 74%) foi adicionado numa mistura contendo ácido fosfórico (H₃PO₄ 85% VETEC) em água deionizada. A mistura resultante foi agitada por 6 horas. Para preparar a solução B, a sílica perolizada (AEROSIL 200, DEGUSA) foi adicionada numa solução contendo uma mistura de morfolina em água deionizada. Após 30 minutos de agitação, a solução B foi adicionada lentamente sobre a solução A. A suspensão resultante foi agitada por 16 horas. Após essa agitação, foi adicionado o metal e homogeneizado, após isso foi colocada em autoclaves de teflon e aço e aquecidas a 200°C por 120horas. Após este tempo, o sólido formado foi recuperado por centrifugação, seco e calcinado a 550°C por 8 horas com uma rampa de aquecimento.

A composição molar de cada reagente utilizado para as sínteses de Me/Al₂O₃ por esta metodologia está descrita na Tabela 3 e este procedimento foi repetido proporcional a cada formulação molar conforme a mesma tabela.

3.2 – Caracterização

3.2.1 – difrações de Raios-X

A análise de raios-X foi realizada pelo método do pó, que é o método mais utilizado. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torna-la um pó fino e homogêneo. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um aparelho (Rigaku Miniflex II) operando a 30 kV e 15A. A varredura foi feita com intervalo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da área dos difratogramas na região $4-50^\circ$ (2θ), utilizando a amostra que apresentou a maior área como padrão.

3.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos principais instrumentos para a caracterização dos materiais metálicos e semicondutores, destacando-se a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases presentes; inclusões e trincas; discordâncias e maclas; espessura e profundidade de camadas superficiais (ZEGHBRORCK, 2003).

As amostras silicoaluminofosfato estudadas foram recobertas com uma fina camada de ouro e analisadas utilizando um equipamento de microscopia eletrônica de varredura ZEISS EVO 10 acoplado a detector de raios-x EDAX, numa voltagem de 5.00 kV e distância de trabalho (WD) de 13,5mm.

3.2.3 – Adsorção por N₂

A análise das áreas específicas e volume de poros das peneiras moleculares foram medidos por adsorção de nitrogênio a 77K. As análises foram realizadas em um analisador de adsorção física de nitrogênio ASAP2020 da Micromeritics. Para cada análise foram utilizados aproximadamente 0,15 g da amostra, a qual foi tratada a 300°C por 12 horas, sob vácuo. A área superficial das amostras foi determinada pelo método

BET, enquanto que o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH e o método t-plot para o volume de microporos.

3.2.4 – Dessorção a temperatura programa de amônia (TPD/NH₃)

A acidez total e a distribuição da força dos sítios ácidos foram realizadas por dessorção de amônia a temperatura programada. Cerca de 0,15 gramas de amostra foram submetidas a um tratamento, para a retirada de impurezas, por meio do aquecimento a 600°C a uma taxa de 10°C/mim. Ao final deste tratamento, as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente, para prosseguir com a análise. Esta análise foi realizada em uma unidade de quimissorção multipropósito, sendo que os efluentes em analisados em linha por espectrofotômetro de massas quádrupolo.

A adsorção de amônia era feita a 100°C utilizando uma corrente de NH₃/He de 5% molar em NH₃ e uma corrente de 30 ml de hélio por minuto. Ao final desta etapa era realizada a dessorção a temperatura programada de 100°C a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto e uma corrente de 30 ml de hélio por minuto.

CAPÍTULO IV RESULTADOS E CONCLUSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações dos sólidos de SAPO-34, NiAPSO-34 e CoAPSO-34 através das técnicas de difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanhos de partículas e adsorção de nitrogênio

4.1 Difração de raios-X (DRX)

Neste trabalho a difração foi utilizada para a confirmação da presença de estrutura CHA nas amostras de SAPO-34, NiAPSO-34 e CoAPSO-34. Os resultados obtidos foram utilizados para caracterização das amostras, com o intuito de verificar se as amostras sintetizadas continham apenas a estrutura desejada, bem como a sua cristalinidade.

A análise foi feita comparando os difratogramas obtidos com os padrões fornecidos pela literatura (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

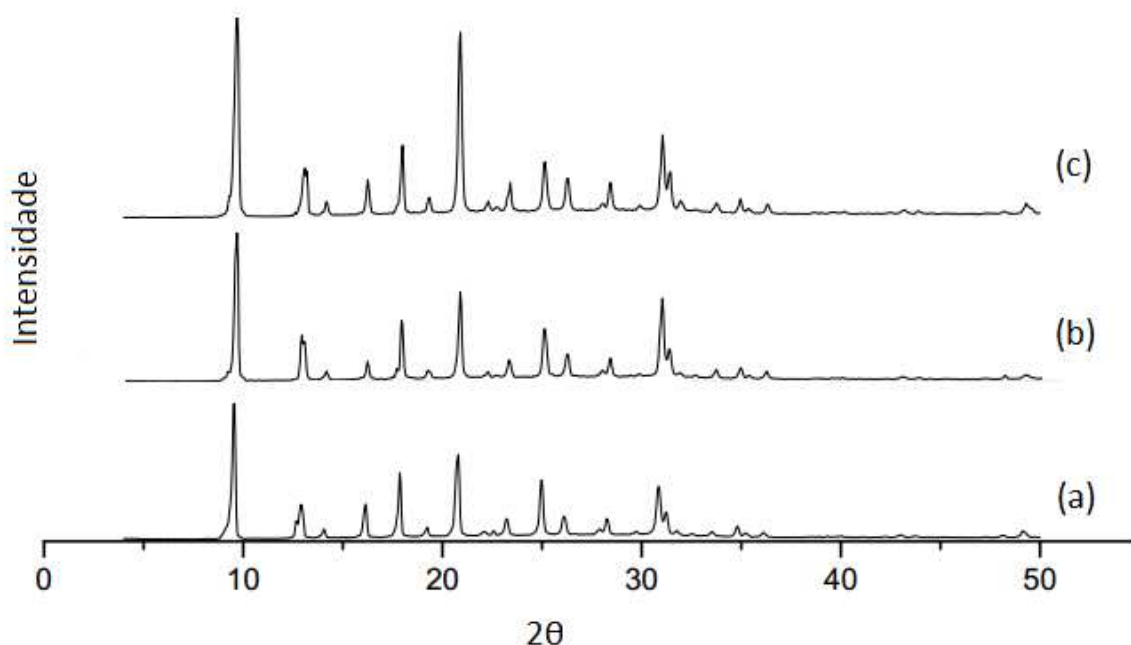


Figura 16 Difratograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,0 e diferentes tempos de reação. (a) 24h; (b) 48h e (c) 120h.

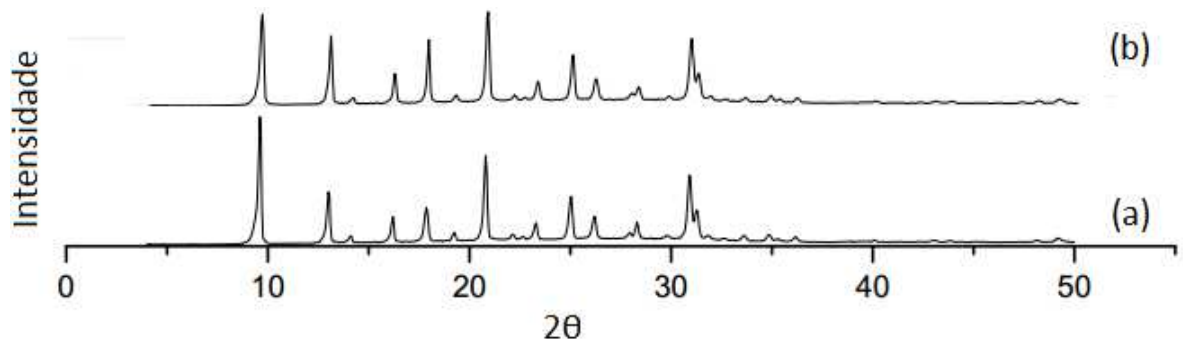


Figura 17 Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,3 e diferentes tempos de reação. (a) 24h; (b) 120h.

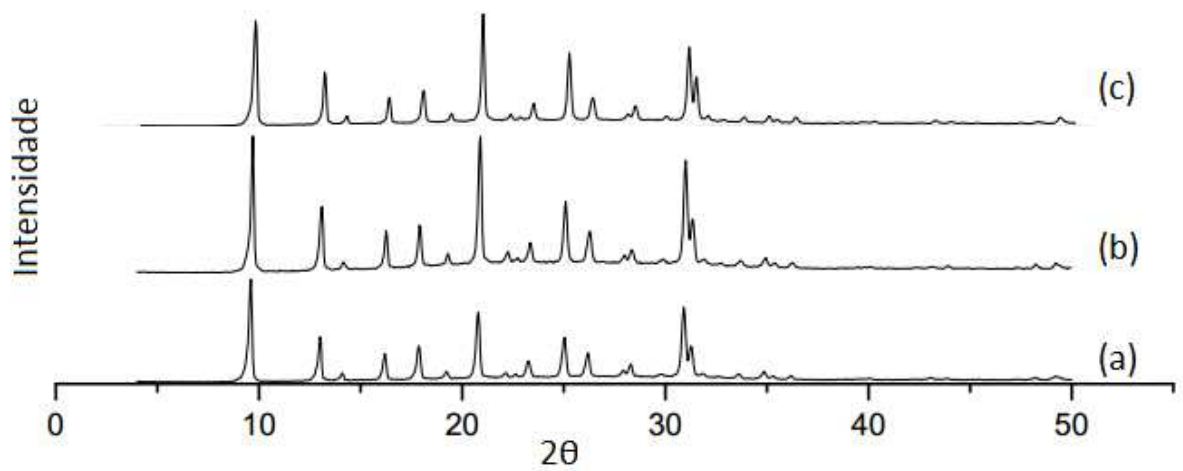


Figura 18 Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 1,6 e diferentes tempos de reação. (a) 24h; (b) 48h e (c) 120h.

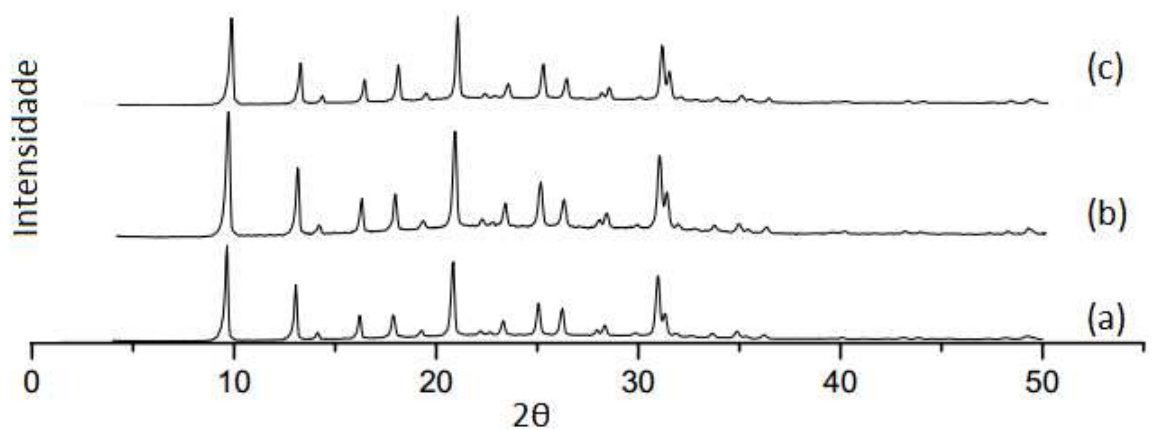


Figura 19 Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-34 com SAR 2,0 e diferentes tempos de reação. (a) 24h; (b) 48h e (c) 120h

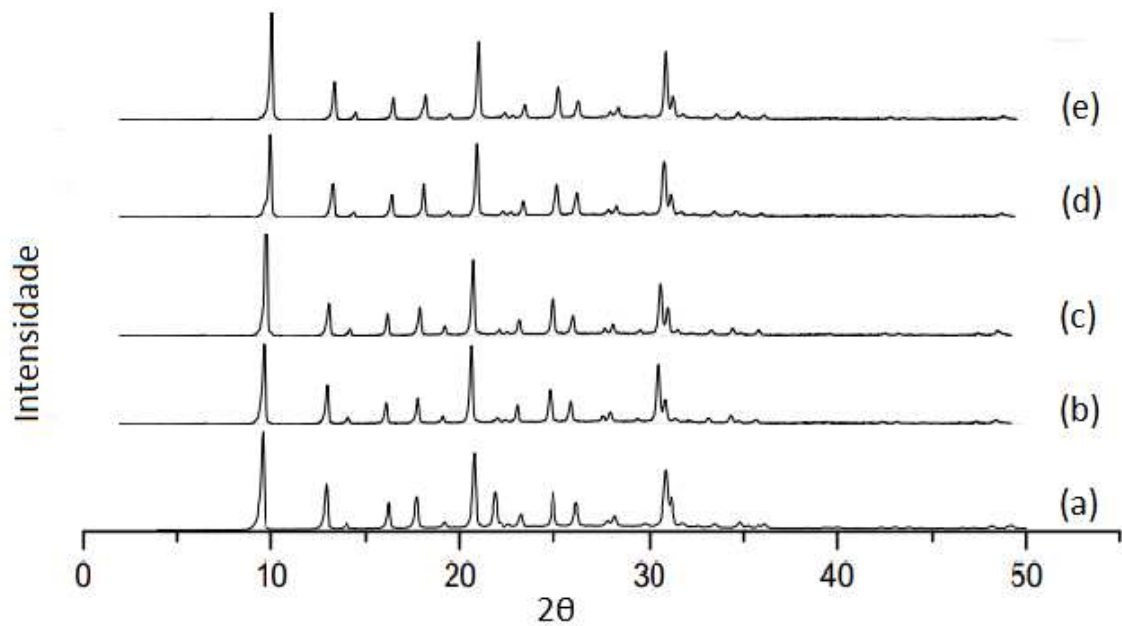


Figura 20 Difratoograma de raios-X das amostras de NiAPSO-34 com SAR 1,0, 120hs e diferentes razões molares Ni/Al₂O₃. (a) 0,0; (b) 0,01; (c) 0,02; (d) 0,03; (e) 0,04

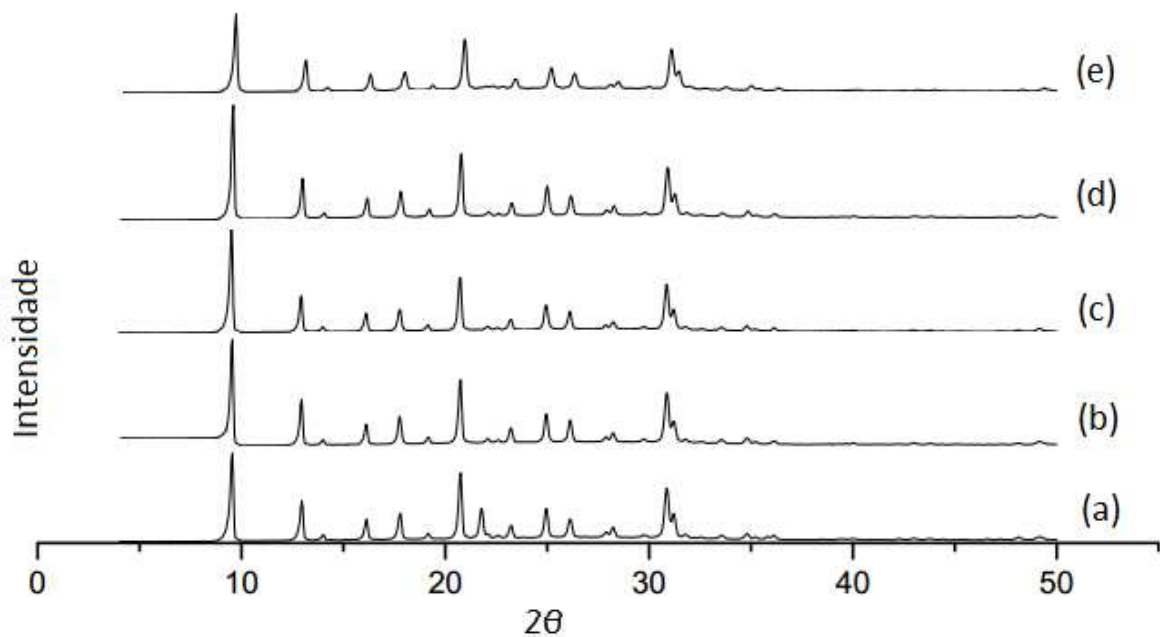


Figura 21 Difratoograma de raios-X das amostras de CoAPSO-34 com SAR 1,0, 120hs e diferentes razões molares Co/Al₂O₃. (a) 0,0; (b) 0,01; (c) 0,02; (d) 0,03; (e) 0,04

Nas Figuras 16 a 19 são apresentadas os difratogramas de raios-X das amostras de SAPO-34 apresentando diferentes razões molares de SiO₂/Al₂O₃ em função do tempo. Nestas figuras podemos notar que em todas as condições foram obtidas amostras de SAPO-34 com boa cristalinidade, sendo que as amostras obtidas em 120 horas de

síntese apresentaram picos de difrações ligeiramente mais intensos. Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas os difratogramas de raios-X das amostras de NiAPSO-34 e CoAPSO-34 respectivamente. Observa-se que não houve alterações significativas da intensidade dos picos de difrações com o tipo e o teor dos metais de transição. Os difratogramas de raios-X indicaram que todas as amostras tinham estruturas tipo CHA com alta cristalinidade.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Neste trabalho a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a confirmação da presença de estrutura isomórfica a CHA da SAPO-34 nas amostras de SAPO-34, NiAPSO-34 e CoAPSO-34.

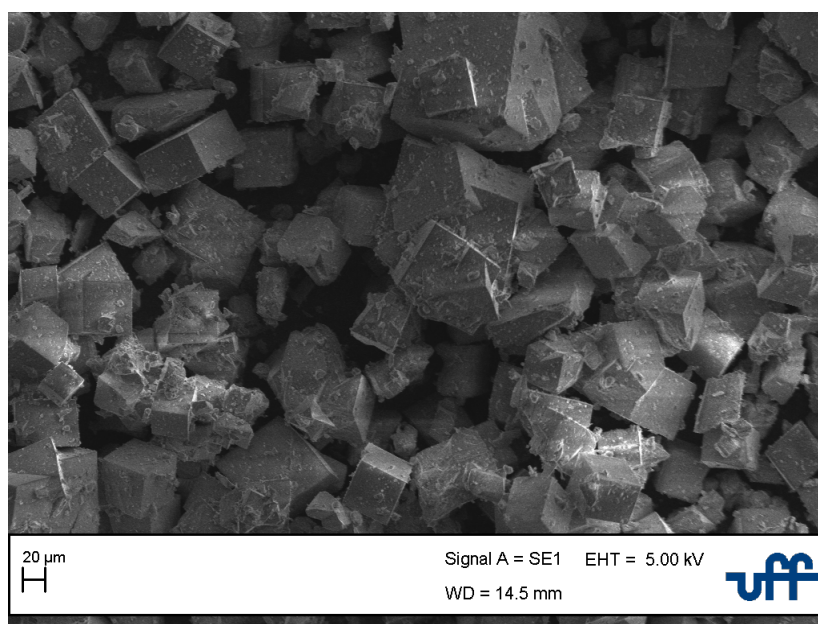


Figura 22 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SARI,0

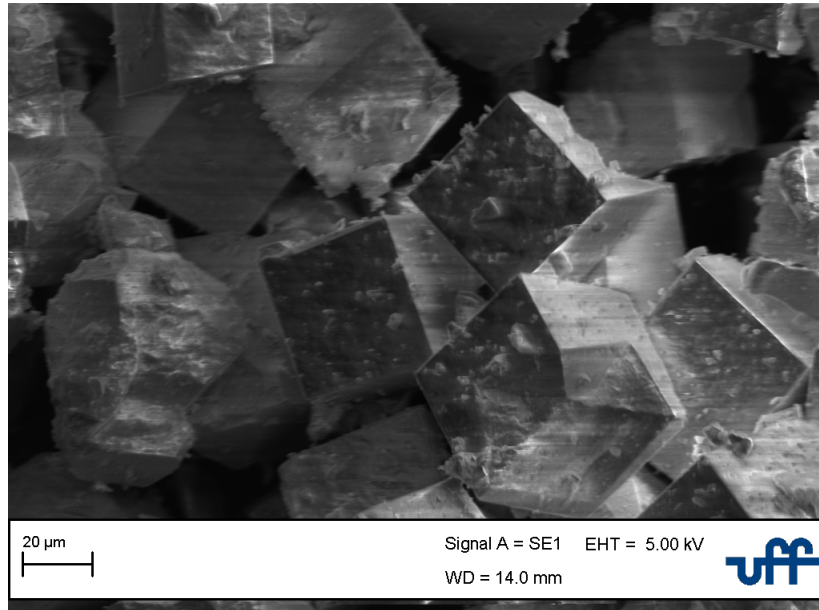


Figura 23 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,0

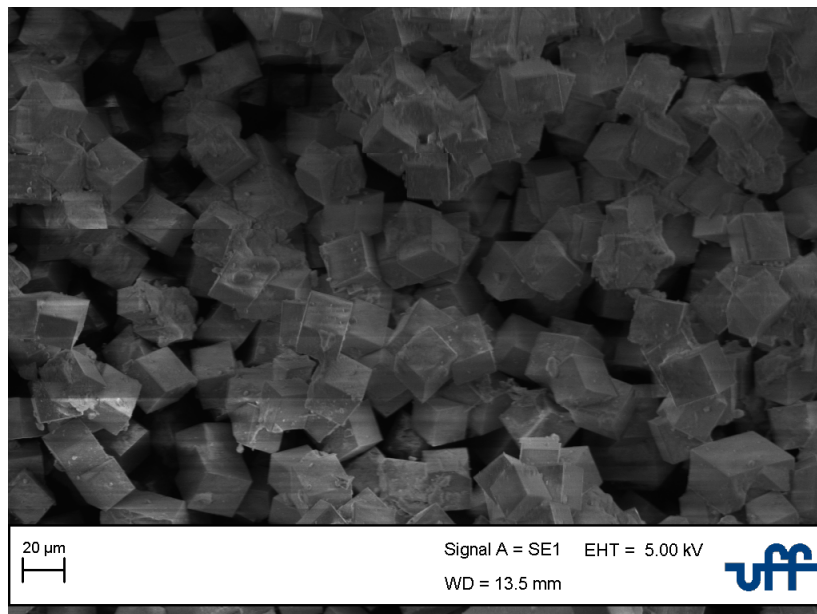


Figura 24 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,3

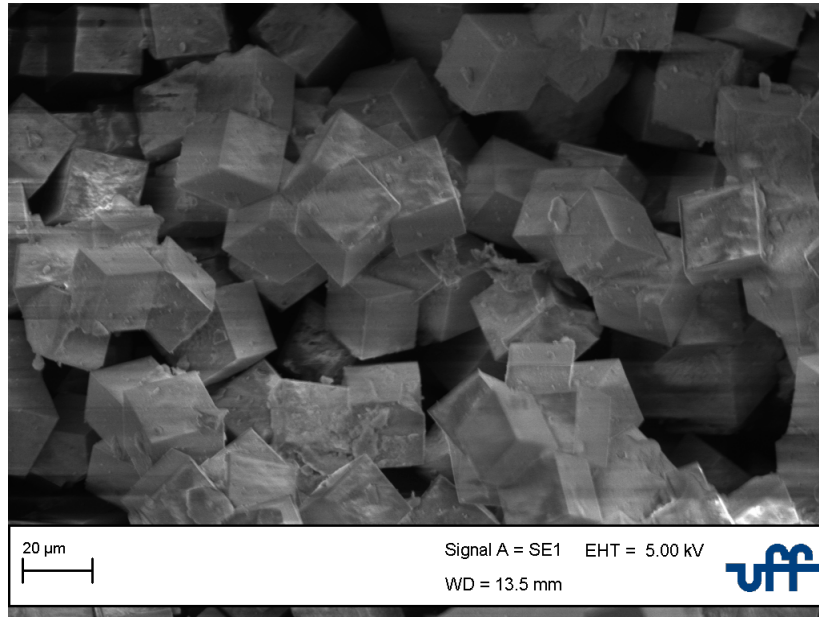


Figura 25 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,3

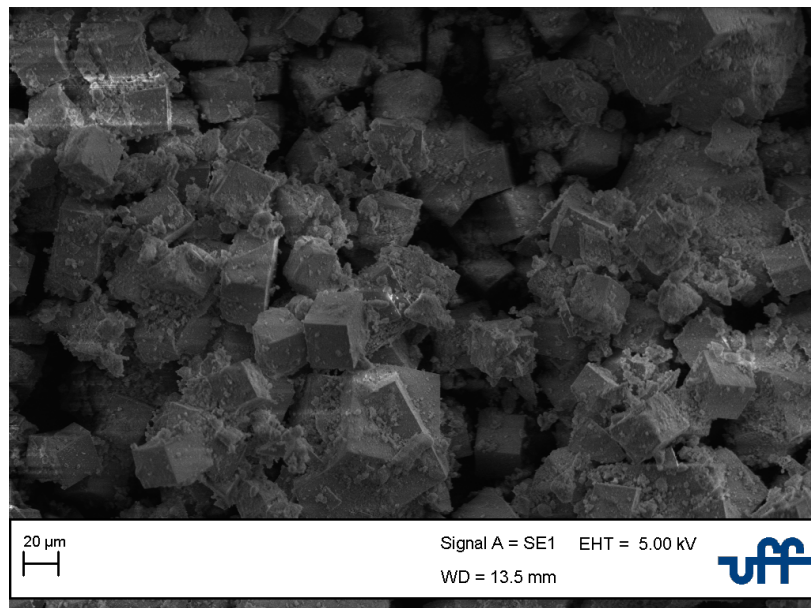


Figura 26 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,6

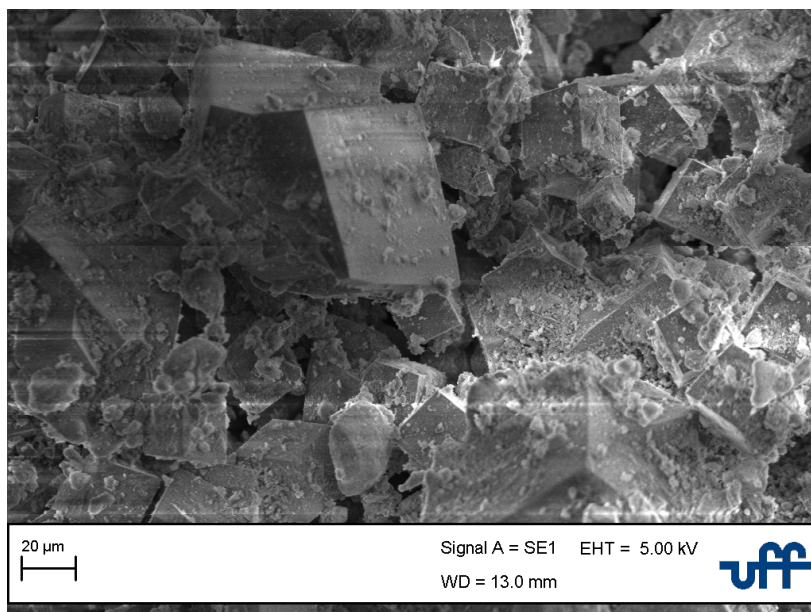


Figura 27 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR1,6

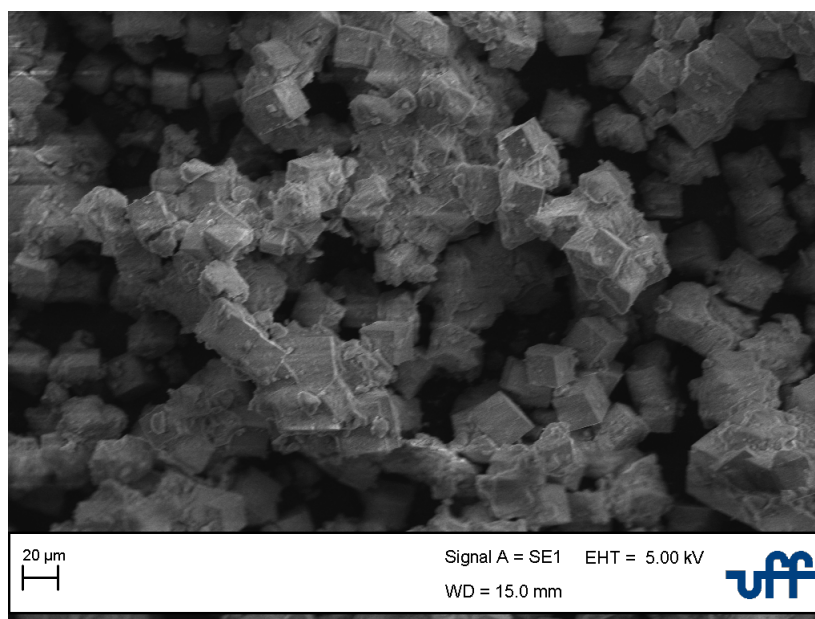


Figura 28 microscopia eletrônica de varredura SAPO-34 SAR 2,0

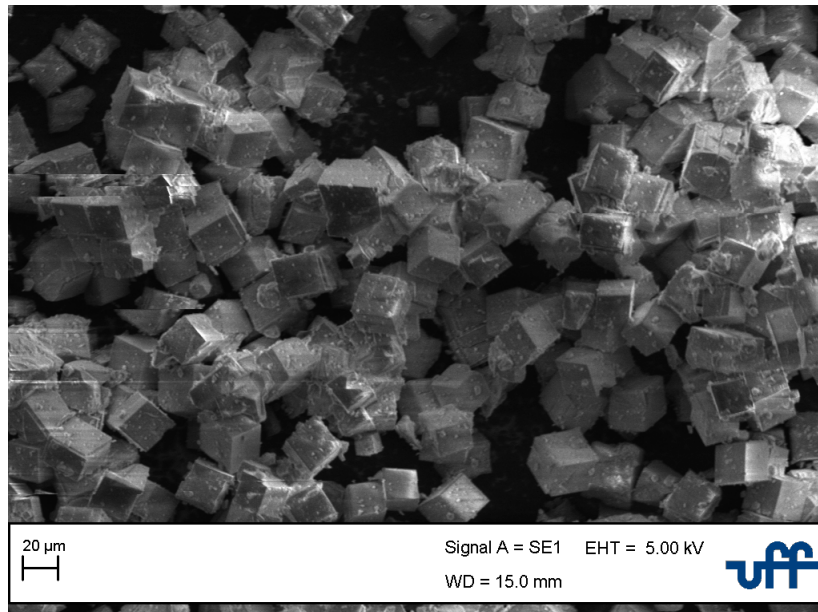


Figura 29 microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,01

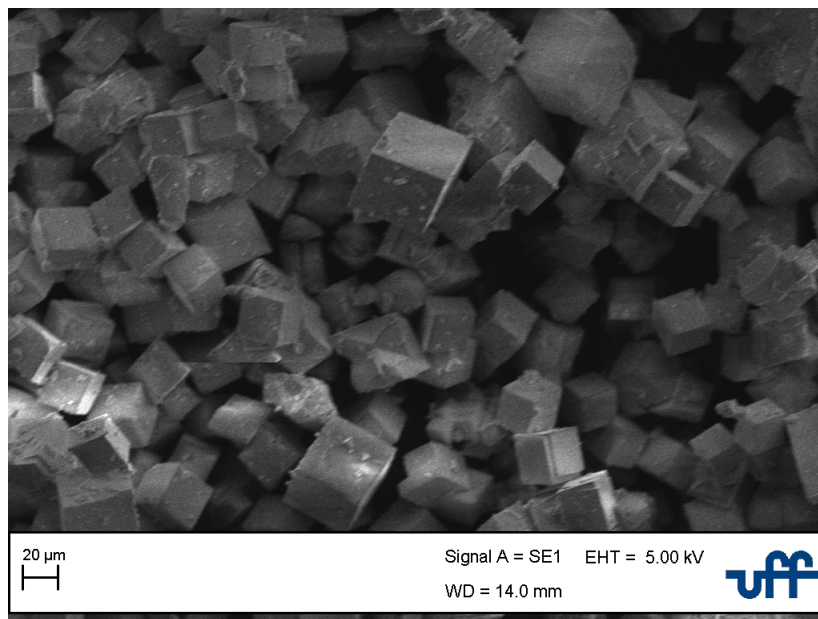


Figura 30 microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,02

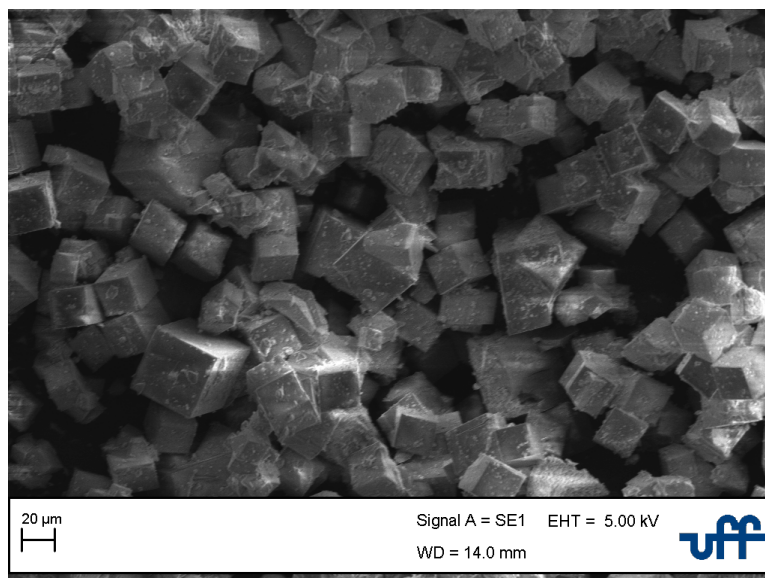


Figura 31 microscopia eletrônica de varredura NiAPSO-34 0,02

Observa-se nas figuras 22 a 31 que todas as amostras eram formadas principalmente por cristais de aproximadamente 20µm apresentando morfologia aparentemente cúbica conferindo a obtenção da estrutura romboédrica (tendo $\alpha=94^\circ$) da CHA. Observa-se que em algumas micrografias há presença de um material mais fino, possivelmente de algum material amorfo ou apresentando cristais menores.

4.3 Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos sintetizados e calcinados foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio para determinação de área superficial, microporos e volume de microporos. Os resultados estão apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela 04. Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,0

| Amostra | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--------------|--|---------|---|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| Síntese 24h | 559 | 3,8 | 0,261 | 0,010 |
| Síntese 48h | 584 | - | 0,275 | 0,015 |
| Síntese 120h | 594 | 5,8 | 0,221 | 0,005 |

Tabela 05. Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,3

| Amostra | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--------------|-------------------------------------|---------|--|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| Síntese 24h | 494 | 15,6 | 0,224 | 0,037 |
| Síntese 120h | 528 | 0,044 | 0,248 | 0,026 |

Tabela 06. Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=1,6

| Amostra | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--------------|-------------------------------------|---------|--|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| Síntese 24h | 510 | - | 0,243 | 0,006 |
| Síntese 48h | 480 | 12,3 | 0,220 | 0,159 |
| Síntese 120h | 499 | 4,1 | 0,233 | 0,082 |

Tabela 07. Área superficial e porosidade das amostras SAPO-34 com SAR=2,0

| Amostra | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--------------|-------------------------------------|---------|--|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| Síntese 24h | 484 | 16,5 | 0,220 | 0,195 |
| Síntese 48h | 199 | 7,3 | 0,090 | 0,095 |
| Síntese 120h | 637 | 17,2 | 0,218 | 0,175 |

Tabela 08. Área superficial e porosidade das amostras NiAPSO-34 SAR 1,0

| Amostra Razão Ni/Al ₂ O ₃ | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--|-------------------------------------|---------|--|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| 0,01 | 568 | - | 0,277 | 0,013 |
| 0,02 | 411 | 24,7 | 0,181 | 0,018 |
| 0,03 | 442 | - | 0,212 | 0,035 |
| 0,04 | 388 | - | 0,353 | 0,01 |

Tabela 09. Área superficial e porosidade das amostras CoAPSO-34 SAR 1,0

| Amostra Razão Co/Al ₂ O ₃ | Área específica (m ² /g) | | Volume específica (cm ³ /g) | |
|--|--|---------|---|-------|
| | BET | Externa | t-plot | BJH |
| 0,01 | 554 | 0,184 | 0,260 | 0,050 |
| 0,02 | 505 | - | 0,250 | 0,044 |
| 0,03 | 521 | 1,676 | 0,245 | 0,069 |
| 0,04 | 553 | - | 0,273 | 0,02 |

Nas tabelas 4, 5, 6 e 7 são apresentadas as propriedades retiradas das amostras de SAPO-34, determinadas por adsorção de nitrogênio, tendo SAR igual a 1,0, 1,3, 1,6 e 2,0 respectivamente.

Observa-se que as amostras de SAPO-34 apresentaram áreas específicas acima de 450m²/g e volume de microporos acima de 0,2gcm³/g. Estes valores estão próximos à aqueles relatados pela para as amostras de SAPO-34 com boa cristalinidade e confirmando os dados de DRX.

Podemos também observar uma tendência ao aumento de volume de mesoporos com o aumento do valor da SAR, isto pode ser devido ao aumento do número de defeitos estruturais com o aumento do teor de silício na estrutura.

Na tabela 8, são apresentadas as propriedades de amostras de NiAPSO-34. Observa-se que todas as amostras apresentadas apresentam valores alto de área específica e volume de microporos, compatíveis com amostras com boa cristalinidade .

Na tabela 9, são apresentadas as propriedades texturais das amostras de CoAPSO-34. Observa-se que todas as amostras apresentam área específicas e volume de microporos muito próximos.

4.4 Dessorção a Temperatura Programada de amônia

No caso de catalisadores do tipo silicoaluminofosfatos, a incorporação do Si na estrutura gera sítios ácidos de Bronsted. Por essa razão, no caso das SAPOs, a quantidade de sítios ácidos em amostras de SAPO depende da quantidade de Si na estrutura (KANG & LEE, 1999).

Ao utilizar a dessorção de NH₃ a temperatura programada dois picos são identificados, o primeiro a uma temperatura entre 150°C e 190°C que é atribuído aos sítios ácidos fracos, e o segundo pico entre as temperaturas de 420°C e 470°C que identifica a presença de sítos ácidos fortes (PRAKASH & UNNIKRISHNAN, 1994, DUMITRIU *et al.*, 1997).

Tabela 10 Acidez das amostras

| Amostra | Acidez total (μmol NH ₃ /g) | Teor de Silício μmol/g | Teor de Metal μmol/g |
|------------------|--|------------------------|----------------------|
| SAPO-34 Sar 1 | 989 | 3289 | -- |
| SAPO-34 Sar 1,3 | 1544 | 4276 | -- |
| SAPO-34 Sar 1,6 | 1939 | 5263 | -- |
| SAPO-34 Sar 2 | 2138 | 6578 | -- |
| NiAPSO-34 0,00 M | 1005 | 3289 | -- |
| NiAPSO-34 0,01M | 1443 | 3289 | 29,41 |
| NiAPSO-34 0,02M | 1643 | 3289 | 58,82 |
| NiAPSO-34 0,03M | 1747 | 3289 | 88,23 |
| NiAPSO-34 0,04M | 2503 | 3289 | 117,64 |
| CoAPSO-34 0,00M | 1063 | 3289 | -- |
| CoAPSO-34 ,001M | 1449 | 3289 | 16,44 |
| CoAPSO-34 0,02M | 2451 | 3289 | 32,88 |
| CoAPSO-34 0,03M | 2570 | 3289 | 49,32 |
| CoAPSO-34 0,04M | 3179 | 3289 | 65,76 |

Na tabela 10 são apresentados os resultados de acidez total determinados por adsorção de amônia. Na série de amostras de SAPO-34 variando a razão molar de

$\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, observa-se que a acidez total aumenta com o aumento do teor de silício na estrutura, indicando que a substituição de fósforo por silício dá origem a sítios ácidos.

Na série de amostras de NiAPSO-34 observa-se um aumento da acidez total com o aumento do teor de metal. Para a série de CoAPSO-34, observa-se uma forte influência do teor de metal na acidez total. Como os teores de metal incorporados a estrutura é muito inferior aos incrementos de acidez observada, pode-se inferir que a presença de metais influencia na dispersão do silício na rede cristalina.

Nas figuras 22, 23 e 24 são apresentadas as curvas de amônia a temperatura programada. Estas curvas indicam a distribuição de força ácida destas amostras.

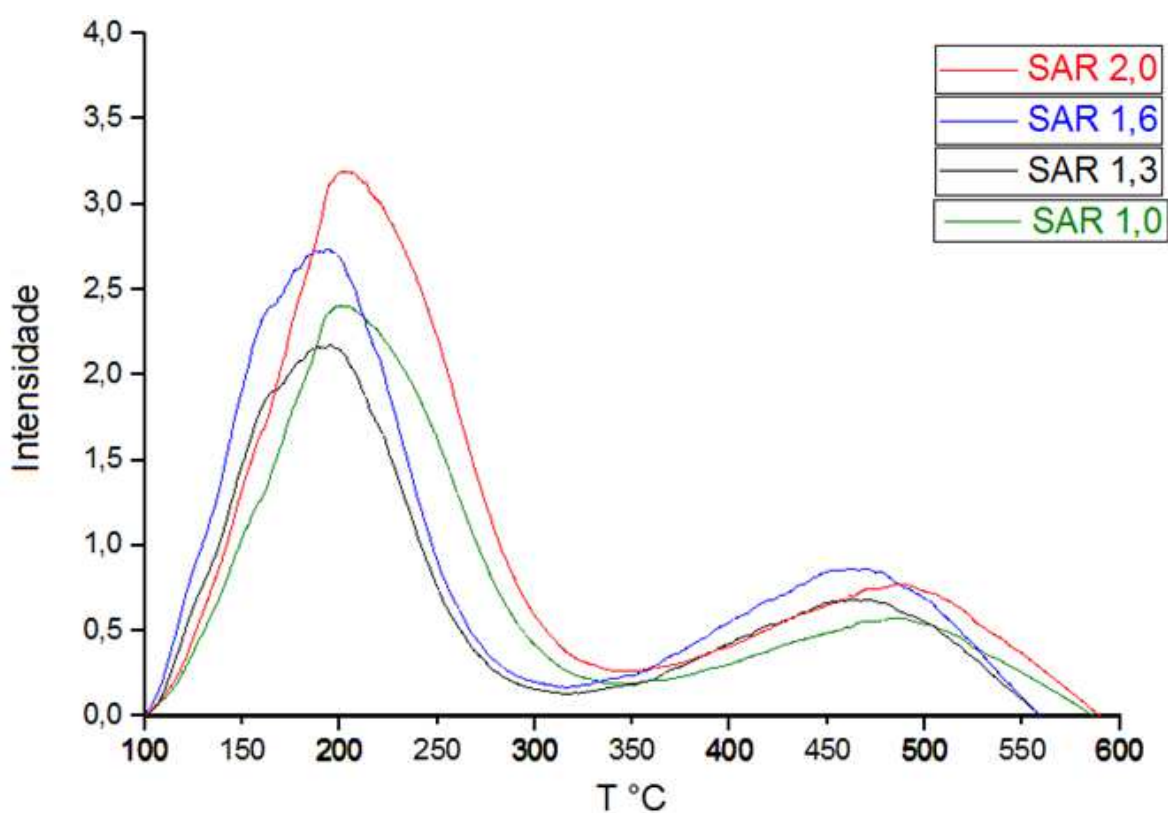


Figura 32 distribuição dos sítios ácidos das amostras de SAR 1,0 a SAR 2,0

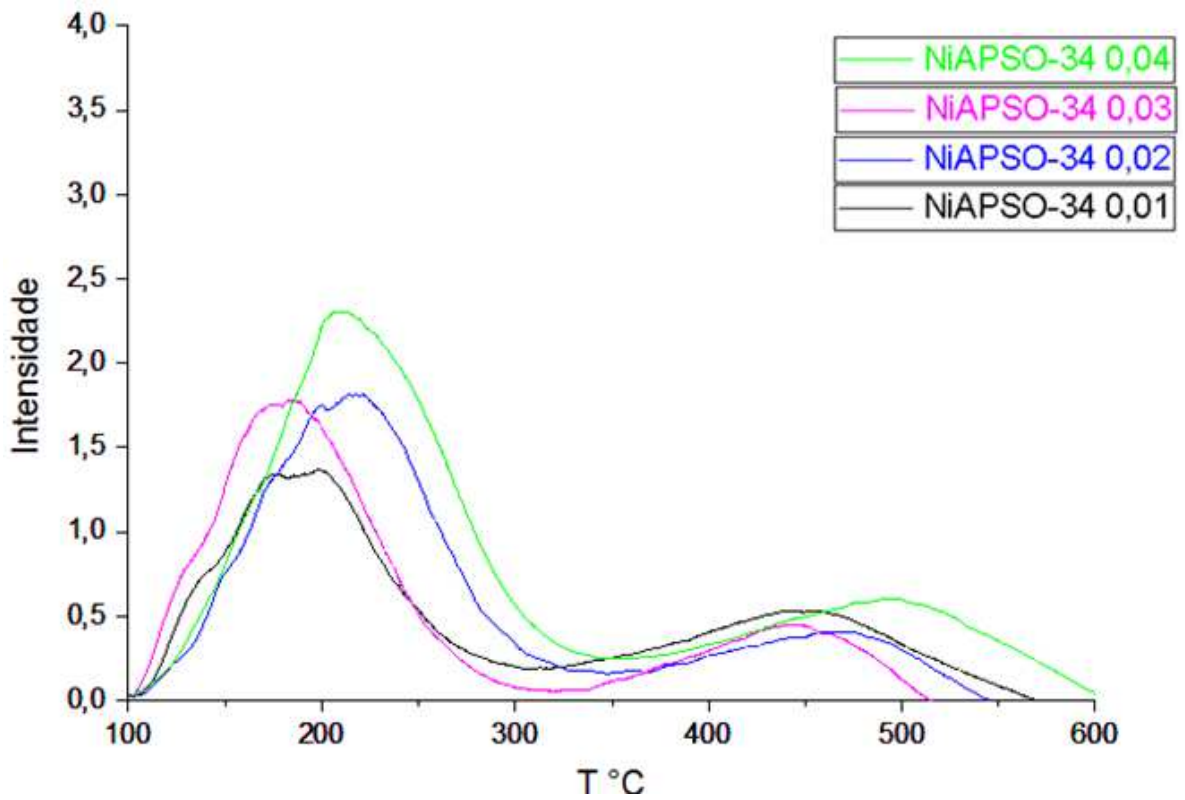


Figura 33 distribuição dos sítios ácidos das amostras de NiAPSO-34 0,01 a 0,04

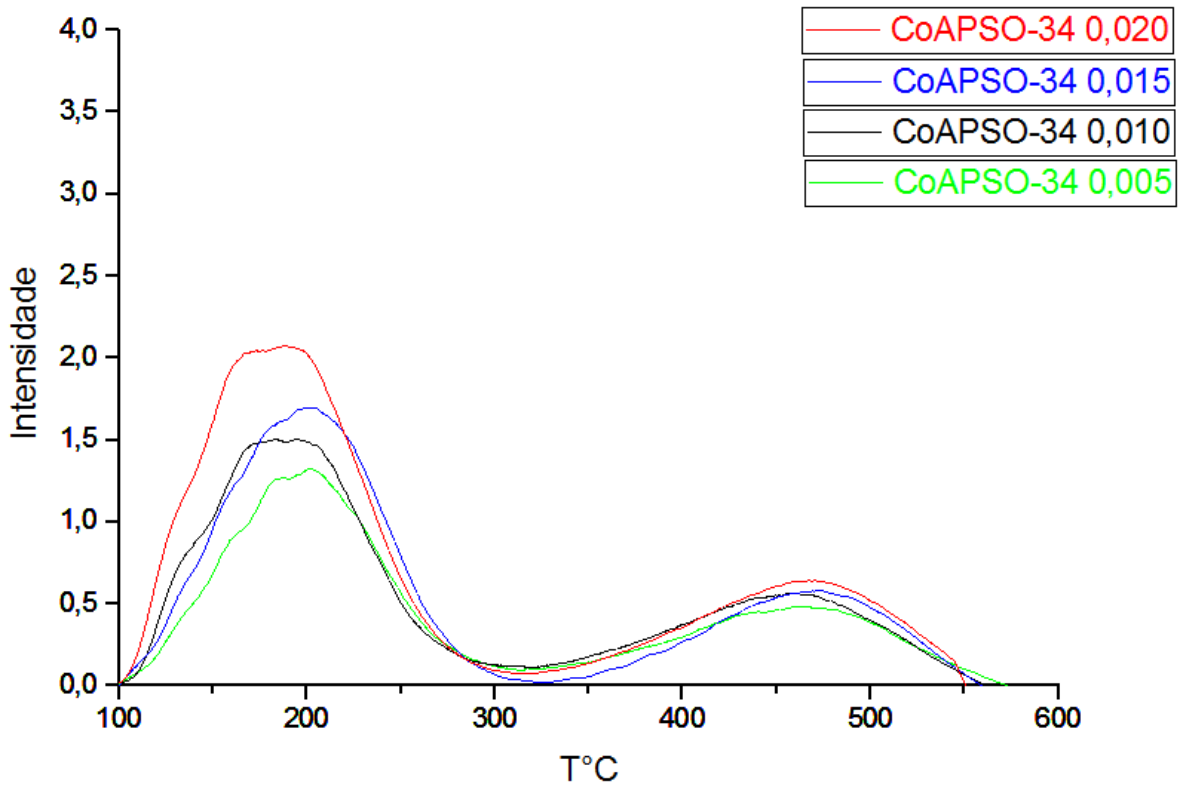


Figura 34 distribuição dos sítios ácidos das amostras de CoAPSO-34 0,01 a 0,04

Analisando as amostras de SAPO-34 SAR 1 a SAR 2, em um mesmo tempo de cristalização, observa-se que ao aumentar a quantidade de silício ocorre um aumento na acidez total, sendo que aquela contendo maior quantidade de silício apresenta maior densidade de sítios ácidos fracos. Analisando as amostras de NiAPSO-34 E CoAPSO-34 observa-se que com o aumento da quantidade de metais ocorre o aumento na acidez total e gerando um aumento nos sítios ácidos fracos. Devido a pequena quantidade de metais adicionados, não se observa alterações significativas da intensidade com o tipo e nem com o teor de metais.

A acidez das amostras depende do teor do metal incorporado e do procedimento utilizado e somente cerca de um terço dos átomos de Si na rede geram sítios ácidos, isso pode indicar que parte dos átomos de silício está presente em forma de ilhas ou na forma de pares isolados, gerados pelo mecanismo SM3 que não contribuem na acidez total.

CAPÍTULO V CONCLUSÃO

5.1 Conclusão

No presente trabalho foi realizado a síntese hidrotérmica do SAPO-34 e MeAPSO-34, que de acordo com os resultados encontrados para estas estruturas pode-se afirmar que a partir do procedimento de síntese utilizado foi possível a obtenção de amostras de SAPO-34 e de MeAPSO-34 contendo níquel ou cobalto, com características que permitem ser aplicados como catalisadores nas diversas reações de interesse industrial. Os resultados de caracterização por difratometria de raios-X indicaram que as amostras apresentaram boa cristalinidade. Foi observado que volume de microporos das amostras preparadas são superiores a $0,2 \text{ m}^3/\text{g}$, estando portanto na faixa de valores relatados na literatura para esta estrutura.

A análise de dessorção a temperatura programada mostrou que a acidez das amostras aumenta conforme aumenta o teor de silício. As amostras com teores mais elevados de silício apresentam densidades de sítios ácidos mais elevados. Somente cerca de um terço dos átomos de Si na rede geram sítios ácidos. A incorporação de um metal à estrutura resultou em amostras apresentando um número total de sítios ácidos mais elevados, porém com distribuições de força semelhante a da respectiva amostra de SAPO-34 e aumenta o teor da acidez total das amostras.

5.2 Sugestões

Algumas das propostas para trabalhos futuros são:

- Fazer o teste catalítico para analisar o desempenho dos catalisadores sintetizados, na conversão de metanol;
- Continuar a caracterização das amostras, com as outras técnicas, para obter mais informações a respeito do material.
- Sintetizar amostras de MeAPSO-34 com outros metais

CAPÍTULO VI REFERÊNCIAS

6.1 Referências bibliográficas

AMBROVA, A. V., *Synthesis of Ethylene and Propylene on a SAPO-34 Silica–Alumina– Phosphate Catalyst*. Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry, v.2, n.1, p. 29-37, 2010.

ARAÚJO, A.S.; *Síntese, caracterização e testes catalíticos das zeólitas H-ZSM-5 e Nb- ZSM-5*. Dissertação de mestrado, UFPB, João Pessoa -PB, 1988.

ARATA, K., *Solid super acid*, ADV. Catal., 17 (1990) 165.

AVERRACH, S.M.; CARRADO, R.A.; DUTTA, P.K.; *Handbook of zeolite science and Tecnology, Part II*; 2003,3.4

B. ELVERS E S. J.; THOMAS, J. M.; GREAVES, G. N.; STEEL, A. T.; HAWKINS, EDS. *VCH*, Weinheim, 1996, 476

BENVINDO, FERNANDA SOARES, *Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34*. Dissertação de mestrado. UFRRJ, 2006.

BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991)(BEKKUM, H. V., FLANIGEM, E. M., JANSEN, J. C. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991, 754 p.

BORDIGA, S.; REGLE, L.; COCINA, D.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A.; BJORGEN, M.; LELLERUD, K. P.; “FTIR Adsorption studies of H₂O and CH₃OH in the isostructural H-SSA-13 and H-SAO-34: Formation of H-Bondede adducts and protonated clusters”, The Journal of Physical Chemistry B, vol.109, n.16, pp.7724-7732, 2005a

CHANG, C. D.; SILVESTRI, A. J.; “*The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts*”, Journal of Catalysis, vol.47, pp.4249-259, 1977.)

CIOLA, Remolo. *Fundamentos da Catálise*. 1.ed. São Paulo: Moderna, (1981) 377.

CORMA, A.; CHEM. Rev. 1997, 97, 2373

COSTA, A. M.; BARBOSA, C. M.; FILHO, J. G.; ARAÚJO, A. S.; GORESTIN, L. A. *Utilização de peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos para produção de eteno e propeno a partir de dimetiletér*. In: 4º PDPETRO. Campinas: ABPG. 2007. p. 5.2.211-1 -5.2.211-10.

CULLITY, B. D. *X ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 473 p.

DINIZ, J.C., *Substituição isomórfica de silício em alumino fosfato com estrutura AEL*. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal, 2000.

DOMINGOS, T. B., *Isomerização do meta-xileno sobre catalisador composto de SAPO-11/HZSM-5*. Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, 1999.

DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J. ; ADEKKANATTU, P. M. ; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; *Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel- incorporated SAPO-34 molecular sieves*. Fuel Processing Technology, 83, p. 203– 218, 2003.

ERTL, D., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997, 510 p.

F. SENA; B. DE SOUZA; N. DE ALMEIDA; J. CARDOSO; L. FERNANDES, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 406(1), 59–62.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; *Catálise Heterogênea*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FLANIGEN, E., *Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective*. Studies in Surface Science and Catalysis 2001, 137

GIANNETTO, G.; *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, editorial Innovacion Tecnologica: Caracas, 1990.

GIANNETTO, G. *Zeolita: Características, propiedades y Aplicaciones Industriales, 1º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares*, CYTED, Ediciones Tecnicas Intevop, Caracas, Venezuelas, 1993, 25-49

GUIMARÃES, PAULO ROBERTO BRITO. *A inteiração metal-suporte em catalisadores de paládio -óxido de lantânio*. São Paulo: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 169 p. Tese (Mestrado)

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; “*Zeólitas – Um nanomundo ao serviço da catálise*” Fundação Calouste Gulbenkian, Janeiro 2004.

HAW, J. F.; SONG, W.; MARCUS, D. M.; NICHOLAS, J. B.; *The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis*, Accounts of Chemical Research, vol.36, n.5, p.317-326, 2003.

HU, H., YING, W., FANG, D. *Reaction and deactivation kinetics of methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor*. Journal of Natural Gas Chemistry, v.19, n.4, p. 409-416, March 2010a

INOUE, M.; DHUPATEMIYA, P.; PHATANASRI, S.; INUI, T. *Synthesis course of the Ni-SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion*. Microporous and Mesoporous Materials, 28, p. 19–24, 1999

JEWUR, S. S.; *Química das Zeólitas e Catálise*. Química Nova, 8 (1985) 103.

JHUNG, S. H., et al. *Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 64, p. 33-39, July

JIEXIANG, G., SUREN, T. *The application of natural zeolite in China, in: proceeding of the international congress on applied mineralogy; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993.*

KANG, M.; *Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s)*. J. Mol. Cat. A: Chem., 160, p. 437-444, 2000.

KAISER, S. W., US PATENT, 4 (1987) 677-242.

LEARDINI, L., QUARTIERI, S., VEZZALINI, G.; *Compressibility of microporous materials with CHA topology: I. Natural chabazite and SAPO-34*. Microporous and Mesoporous Materials, v.127, p. 219-227, July 2010.

L.LIU; F. JIN; G.XIONG; H. LONG; X. WANG, *J. Porous Media*, 2013, 20, 637–645.

LIU, G., et al. *Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template*. Microporous and Mesoporous Materials, v.111, n. 1, p. 143-149, 2008b.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C.; *Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: e-papers 2001

LUNA; SCHUCHARDT, 2001). (LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. Química Nova, v.24, n.6, p. 885-892, Março 2001.

MARCHESE, L.; FRACHE, A.; GIANOTTI, E.; MARTRA, G.; CAUSA, M.; COLUCCIA, S.; *ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent. FTIR and FT-Raman studies of the host-guest and guest-guest interactions within the zeolitic framework*, Microporous and Mesoporous Materials vol. 30, pp. 145–153, 1999

Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br>>.

NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSLI. *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Materials*, DecaGen Ltd., 1^o Edição, Szeged, Hungary, 1998

NEWSAM, J.M.; CHEETHAM, A.K.; DAY, P.; *Solid state Chemistry*, New York; oxford university Press, Part I, 1992, 1, 234.

PACHECO, CAROLINA DE MELO ALVES. *Síntese de olefinas leves a partir de metanol empregando peneiras moleculares*-2011. xxxi, 186 f.: il.

P. Wang; A. Lv; J. Hu; J. Xu; G. Lu, *Microp. Mesop. Mater.*, 2012, 152, 178–184.

PRAKASH, A. M; UNNIKRISHNAN, S.; *Synthesis of SAPO-34: High silicon incorporation in the presence of morpholine as template*, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, vol. 90n.15, pp.2291-2296, 1994.

PEREGO, G., *Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques*. Catal. Today, 41 (1998) 251

SALEHIRAD, F.; ANDERSON, M. W.; *Solid-State 13C MAS NMR Study of Methanol-to-Hydrocarbon Chemistry over H-SAPO-34*, Journal of Catalysis, vol.164, pp.301-314, 1996.

SANTOS, P. S.; *Tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blücher 1989.

SASTRE, G., LEWIS, D. W., CATLOW, R. A. *Structure and Stability of Silica Species in SAPO Molecular Sieves*. Journal of Physical Chemistry, v.100, n. 16, p. 6722-6730, January 1996.

GRECCO, SAULO DE T. F.; RANGEL, MARIA DO CARMO, *Zeólitas hierarquicamente estruturadas*, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013

SILVA, D. F., *Influência do Tamanho do Cristalino sobre as Propriedades Físico-Químicas de Zeólitas* Y Tese M. Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

SILVA, A. O. S.; *Síntese, caracterizações e propriedades catalíticas de aluminofosfato contendo nióbio*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal-RN,

T. Álvaro Muñoz; C. Márquez-Álvarez; E. Sastre, Catal.Today, 2012, 179, 27–34.1999.

TAN, J.; LIU, Z.; BAO, X.; LIU, X.; HAN, X.; HE, C.; ZHAI, R.; *Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34*. Microporous and Mesoporous Materials, v.53, p. 97-108, February 2002.

THOMAS, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 913.

TREACY, (M.M.J.; HIGGINS, J.B.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* International Zeolite Association, 4th Revised Edition, 2001.

TUEL, A.; *Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Titanium Silicoaluminophosphate TAPSO-5*. ZEOLITES, 15 (1995)228.

VENNA, S. R., CARREON, M. A. *Synthesis of SAPO-34 Crystals in the Presence of Crystal Growth Inhibitors*. Journal of Physical Chemistry B, v.112, n.51, p. 16261-16265, November 2008.

VISTAD, O. B. et al. *In Situ NMR of SAPO-34 Crystallization*. *Chemistry of Materials*, v.15, n.8, p. 1639-1649, January 2003.

VISTAD, O. B., AKPORAIYE, D. E., LILLERUD, K. P. *Identification of a Key Precursor Phase for Synthesis of SAPO-34 and Kinetics of Formation Investigated by in Situ X-ray Diffraction*. Journal of Physical Chemistry B, v.105, n.50, p. 12437-12447, September 2001.

WARD, D. W.; *In Zeolites Chemistry and Catalysis* (J. A. Rabo Ed.), ACS Monograph Series, 171, Am. Chem. Soc., Washington D.C, 1976, 118.

WEI, Y.; HE, Y.; ZHANG, D.; XU, L.; MENG, S.; LIU, Z.; SU, B.L.. *Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins*. Microporous and Mesoporous Materials,90, p.188-197, 2006

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M.; *Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids*, Journal of American Chemical Society, vol. 104, pp. 1146-1147, 1982.

WU, X.; ANTHONY, R. G.; *Effect of Feed Composition on Methanol Conversion to Light Olefins Over SAPO-34*, Applied Catalysis A: General, vol.218, pp.241-250, 2001.

ZHIDOMIROV, G. M., et al. *Molecular models of catalytically active sites in zeolites*. Quantum chemical approach. Catalysis Today, v.51, p. 397-410,