

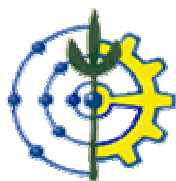
UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e
MeAPSO-34**

Fernanda Soares Benvindo

2006



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e
MeAPSO-34**

FERNANDA SOARES BENVINDO

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, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2006

543.0892

B478s

T

Benvindo, Fernanda Soares, 1979

Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SAPO-34 e MeAPSO-34 / Fernanda Soares Benvindo. – 2006.

41 f.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia.

Bibliografia: f. 37-41.

1. Peneiras moleculares – Teses. 2. Catálise heterogênea - Teses. 3. Olefinas – Teses. 4. Metanol – Teses. 5. Engenharia química – Teses. I. Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

FERNANDA SOARES BENVINDO

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, em Engenharia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __22_ / _02_ / _06_.

Lindoal Domiciano Fernandes, D.Sc. – DEQ/ UFRRJ (Presidente)

Pedro Augusto Arroyo, D.Sc. – DEQ/UEM

Lucia Gorenstin Appel, D.Sc. – LACAT/INT

“De tudo ficaram três coisas:

- a certeza de que estava sempre começando,

- a certeza de que era preciso continuar e,

- a certeza de que seria interrompido
antes de terminar.

Fazer da interrupção um caminho novo,

Fazer da queda um passo de dança,

do medo uma escada,

do sonho uma ponte,

da procura um encontro.”

Fernando Sabino

A Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida e por ter me concedido a graça de concluir mais uma etapa de minha caminhada com sucesso.

Aos meus pais, Antonio e Terezinha, às minhas irmãs, Giliane e Érika, pelo carinho, amor e, por todo incentivo que sempre me deram e pela confiança depositada em todos os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e irmãos de coração pelo apoio e incentivo que me transmitiram, dando-me a força necessária para prosseguir nesta jornada e o amor e paz necessária ao meu espírito.

Aos meus colegas da turma de pós-graduação, Gianaína, Wanderson e Paulista, pelas acolhida e a amizade durante todo o curso e, principalmente, por compartilhar as idéias e os ideais.

Às amigas Alice, Aline, Bianca e Emilly, que sempre me acolheram com carinho, afeto e amizade.

Aos meus amigos, cujas presenças, contribuições e palavras são o que nos mantém com coragem, nos fazendo caminhar em busca dos nossos objetivos.

Ao Prof. Lindoval pela orientação neste trabalho.

Ao Rodrigo, estagiário do LabCAT/UFRRJ, pela ajuda durante a realização dos experimentos.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas contribuições.

Ao NUCAT/COPPE-RJ pelas análises de difração e fluorescência de raios X.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização desse trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMO

ABSTRACT

I.	CAPITULO I	1
1.	INTRODUÇÃO	1
II.	CAPITULO II.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	Peneiras Moleculares Tipo SAPO	3
2.2.	SAPO-34	5
2.3.	Síntese das SAPO-34 e das MeAPSO-34	7
2.4.	Utilização	9
2.5.	Caracterização	10
2.5.1.	Difração de raios X.....	11
2.5.2.	Microscopia eletrônica	12
2.5.3.	Dessorção de NH ₃ com programação de temperatura	12
2.5.4.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	12
III.	CAPITULO III	14
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1.	Peneiras Moleculares Microporosas Estudadas	14
3.2.	Síntese da SAPO-34	14
3.2.1.	Cristalização do gel pela metodologia de DUBOIS <i>et al.</i> , (2003):	14
3.2.2.	Cristalização do gel pela metodologia de PRAKASH & UNNIKRISHNAN (1994):	15
3.3.	Síntese da MeAPSO-34	16
3.3.1.	Cristalização do gel.....	16
3.4.	Procedimento Experimental	18
3.5.	Calcinação das Amostras tipo SAPO-34 e MeAPSO-34	19
3.6.	Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Catalisadores.....	19
3.6.1.	Difração de raios X (DRX).....	19
3.6.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.6.3.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	20
3.6.4.	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada	20
IV.	CAPITULO IV.....	21

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Difração de raios X.....	21
4.2. Morfologia	26
4.3. Dessorção de NH₃ a Temperatura Programada	29
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho	34
V. CAPITULO V	36
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	36
5.1. Conclusões	36
5.2. Sugestões.....	36
VI. BIBLIOGRAFIA	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros (SILVA, 1993).....	4
Tabela 2.2 – Composição molar da SAPO-34 conforme literatura.....	8
Tabela 2.3 - Informações contidas em um difratograma.....	11
Tabela 2.4 - Características e detalhes que podem ser observados na microscopia eletrônica.	12
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese da SAPO-34(1).....	15
Tabela 3.2 – Reagentes utilizados para a síntese da SAPO-34(2).....	15
Tabela 3.3– Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da NiAPSO-34(1).....	17
Tabela 3.4 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da NiAPSO-34(2)....	17
Tabela 3.5 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da MnAPSO-34.....	17
Tabela 3.6– Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da FeAPSO-34	17
Tabela 3.7– Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da CoAPSO-34.....	18
Tabela 4.1 – Cristalinidade das amostras	25
Tabela 4.2 – Medidas aproximadas do tamanho dos cristais	29
Tabela 4.3 - Valores da acidez total, forte e fraca das amostras, medidos por TPD/NH ₃	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação dos anéis de 8 membros da estrutura SAPO-34 (BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2001).....	5
Figura 2.2 – Representação da estrutura Tridimensional da cela unitária da SAPO-34 (BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2001).....	6
Figura 2.3 – Representação esquemática da cela unitária do SAPO-34 (ZAMADIES <i>et al.</i> , 1992).....	6
Figura 2.4 – Possíveis mecanismos de substituição do Si (MERTENES, <i>et al.</i> ,1990)....	9
Figura 2.5 – Difratoograma característica da CHA (TREACY & HIGGINS, 2001).....	11
Figura 3.1- Condições de calcinação das amostras tipoSAPO-34 e MeAPSO-34.....	19
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da amostra SAPO-34 (1).....	22
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da amostra SAPO-34(2).....	22
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra MnAPSO-34.....	23
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X da amostra NiAPSO-34 (2).....	23
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da amostra FeAPSO-34.....	24
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da amostra NiAPSO-34 (1).....	24
Figura 4.7 – Difratoograma de raios X da amostra CoAPSO-34.....	25
Figura 4.8 – Micrografias da SAPO-34 (1). Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X.....	26
Figura 4.9 – Micrografias da SAPO-34 (2). Ampliações de (a) 400X e (b) 1500X.....	27
Figura 4.10 – Micrografias da MnAPSO-34. Ampliações de (a) 300X e (b) 2500X.....	27
Figura 4.11 – Micrografias da FeAPSO-34. Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X.....	27
Figura 4.12 – Micrografias da CoAPSO-34 . Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X.....	28
Figura 4.13 – Micrografias da NiAPSO-34 (2). Ampliações de (a) 300X e (b) 1000X.....	28
Figura 4.14 - Micrografias da NiAPSO-34 (1). Ampliações de (a) 100X e (b) 1500X.....	28
Figura 4.15 - Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da SAPO-34(2).....	31

Figura 4.16 – Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da MnAPSO-34	31
Figura 4.17–Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da NiAPSO-34 (2)	32
Figura 4.18 – Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da FeAPSO-34	32
Figura 4.19 – Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da SAPO-34 (1)	33
Figura 4.20 – Curva de dessorção de NH ₃ a temperatura programada da CoAPSO-34	33
Figura 4.21 - Espectros na região do infravermelho (a) NiAPSO-34(1); (b) SAPO-34(1); (c) CoAPSO-34; (d) SAPO-34(2).....	34
Figura 4.22 - Espectros na região do infravermelho (a) NiAPSO-34(2); (b) MnAPSO-34; (c) FeAPO-34	35

BENVINDO, Fernanda Soares. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares Microcoposadas Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34**. Seropédica: UFRRJ, 2006. 54p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

RESUMO

Neste trabalho amostras de SAPO-34 e MeAPSO-34 foram preparadas utilizando dois procedimentos distintos obtidos na literatura com algumas modificações. Na síntese das MeAPSO-34 foram utilizados os nitratos de ferro, manganês, níquel e cobalto, sendo que o níquel foi incorporado em dois teores distintos ($Me/Al = 0,025$ e $0,0075$). Os demais metais foram incorporados em uma razão Me/Al igual a $0,0075$. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e dessorção a temperatura programada de amônia. Por meio da difração de raios X foi confirmada a obtenção da estrutura tipo CHA característica das SAPO-34 e MeAPSO-34. A obtenção de SAPO-34 e MeAPSO-34 foi evidenciada por espectroscopia no infravermelho. Foi observado por termodessorção à temperatura programada de amônia que a incorporação de metal à estrutura resulta em amostras apresentando maior densidade de sítios ácidos. A acidez total foi função também do teor de sílica da amostra. Os sítios ácidos fortes foram gerados em amostras apresentando teores mais altos de sílica.

Palavras chave: Catálise heterogênea, conversão de metanol, olefinas.

BENVINDO, Fernanda Soares. **Synthesis and Characterization of microporous molecular sieves SAPO-34 and MeAPSO-34.**

ABSTRACT

Samples of SAPO-34 and MeAPSO-34 were prepared by two different procedures taken from literature, with small modifications. For MeAPSO-34 synthesis (Me/Al = 0,025 e 0,0075) Ni, Mn, Fe and Co nitrate were used. The NiAPSO-34 were obtained in two different Ni concentration (Ni/Al ratio of 0,025 and 0,0075). The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and temperature programmed desorption of ammonium. From X-ray diffraction, it was confirmed that samples presenting CHA type structure were obtained. These structure type are characteristic of SAPO-34 and MeAPSO-34 samples. From temperature programmed desorption of ammonium, it was observed that metal incorporation to SAPO structure results in samples presenting higher acid site density. The total acidity was also function of silica concentration of the sample. Strong acid sites were formed for silica rich samples.

Keywords: heterogeneous catalysis, methanol conversion, olefin.

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares microporosas são sólidos cujas estruturas contêm poros, canais e cavidades com dimensões moleculares. Dentre as peneiras moleculares, as zeólitas constituem o grupo mais conhecido. Estas são aluminossilicatos utilizadas em vários processos industriais como catalisadores e adsorventes.

As peneiras moleculares microporosas à base de aluminofosfatos são outra classe de materiais importantes. Os especialistas em síntese destes materiais já registraram mais de 150 espécies entre ocorrência natural e sintetizada (LOK *et al.*; 1984).

Muitas zeólitas sintéticas foram descobertas entre os anos de 1940 e 1950 por Breck *et al.* e Milton *et al.* (GUISNET & RIBEIRO, 2001) na Union Carbide. Esta companhia, até hoje, tem se dedicado à síntese de peneiras moleculares industrialmente aplicáveis. As primeiras zeólitas sintéticas ricas em alumínio, as zeólitas A, X e Y, foram as primeiras a serem introduzidas comercialmente como adsorventes e catalisadores.

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 Móbil Corporation e aplicadas em processos aproveitando suas propriedades de seletividade de forma (GUISNET & RIBEIRO, 2001).

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 apresentando várias estruturas já conhecida nas zeólitas. Também nesta década, CHANG & SILVESTRE (1977) utilizaram a ZSM-5 na reação de conversão de metanol para hidrocarbonetos.

A descoberta de uma série de aluminofosfatos (AlPO_4) microporosos por WILSON *et al.* (1982), abriu a possibilidade para síntese de novos materiais para a adsorção e catálise.

Variando os direcionadores de estrutura e condições de síntese, poderiam ser obtidos materiais apresentando um grande potencial de uso industrial, em processos catalíticos e de separação (INOUE, *et al.* 1999). A adição de silício ou de um metal aos elementos estruturais dos AlPO_4 resulta nas SAPOs e nas metalo-aluminofosfatos MeAlPOs (FENG *et al.*, 2001).

O aumento na demanda de poliolefinas, bem como o aumento de custo do craqueamento do petróleo para obtenção de monômeros, fez com que fossem buscadas novas alternativas para preparação de olefinas leves, como por exemplo, etileno e propileno. Uma destas alternativas é sua síntese a partir de compostos oxigenados que podem ser convertidos por reações catalisadas por peneiras moleculares. Existem relatos na literatura da conversão de metanol em olefinas leves catalisada por SAPO-34.

O objetivo do trabalho foi o estudo de peneiras moleculares microporosos tipo SAPO-34 e MeAPSO-34 utilizando procedimentos e composições distintas. A

caracterização das amostras foi feita por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho, dessorção a temperatura programada de NH₃ e microscopia eletrônica de varredura.

No capítulo II é apresentado um levantamento bibliográfico da literatura sobre a síntese, a caracterização e a utilização de materiais tipo silicoaluminofosfatos (SAPO-34 e MeAPSO-34) na catálise.

O capítulo III, materiais e métodos, descrevem-se os procedimentos experimentais de síntese das amostras e as técnicas de caracterização. No capítulo IV são feitas as análises e a discussão dos resultados.

No capítulo V são apresentadas às conclusões obtidas ao final deste trabalho e, finalmente, no capítulo VI citam-se as referências bibliográficas que nos serviram de suporte para o planejamento e para a execução deste trabalho.

CAPITULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas, em suas estruturas cristalinas.

A estrutura das peneiras moleculares microporosas é formada por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P, \text{ etc.}$) 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. A estrutura espacial é constituída por unidades secundárias de construção (USC), unidades estas que foram sugeridas por BARRER em 1959.

A presença destes canais e cavidades faz com que as peneiras moleculares apresentem alta área superficial e microporosidade que são estas algumas das propriedades responsáveis pela utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes importantes.

O aumento da demanda por olefinas leves, tem incentivado o desenvolvimento de novas rotas para obtenção desta matéria-prima. Uma das possíveis rotas é a conversão de metanol em olefinas utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dentre os catalisadores que se mostraram mais ativos, seletivos e resistentes a desativação encontra-se os silicoaluminofosfatos de poros pequenos com estrutura tipo CHA, como por exemplo, a SAPO-34 (BORDIGA *et al.*, 2005b; LOK *et al.*, 1987).

2.1. Peneiras Moleculares Tipo SAPO

Em geral, as peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos são constituídas por unidades tetraédricas $[SiO_2]$, $[AlO_2]^-$ e $[PO_2]^+$ através do compartilhamento de suas arestas.

As unidades tetraédricas formam um arranjo tridimensional apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares. Os canais apresentam aberturas formadas por anéis de 4, 6, 8, 10 ou 12 membros.

Para a transformação de metanol em olefinas, as peneiras moleculares mais efetivas são aquelas que apresentam canais com aberturas de 8 membros, conhecidas como peneiras moleculares de poros pequenos. Os poros destes materiais possuem entre 3,5 - 4,2 Å de diâmetro (LOK *et al.*, 1987).

A composição da estrutura pode ser representada pela formula geral:



onde R é o direcionador de estrutura; x, y, z e m são as frações molares do silício, alumina e fosfato e do direcionador de estrutura, respectivamente (KAISER, 1983).

Os silicoaluminofosfatos apresentam estruturas variadas, algumas das quais possuem análogos entre as zeólitas naturais. Dentre elas pode-se destacar a SAPO-34, SAPO-44 e SAPO-47, que são isoestruturais da chabazita, a SAPO-35, que é isoestrutural à levina, e a SAPO-37 isoestrutural à faujasita, além de outras que não possuem análogos naturais.

Peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse devido sua acidez, atividade catalítica e seletividade, que podem ser controladas pela natureza e concentração dos elementos incorporados a estrutura (LOK *et al.*, 1987). As peneiras moleculares, substituídas ou não, apresentam propriedades que variam de acordo com o procedimento da síntese e do tipo de estrutura.

As zeólitas e as peneiras moleculares, em geral, podem ser classificadas por diversas características, uma destas classificações foi proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), que classifica apenas a estrutura, independente da composição química, esta utiliza o código de três letras como, 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 2.1 (SILVA, 1993).

Tabela 2.1 – Classificação das peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros (SILVA, 1993)

Tamanho do poro da Peneira	Átomos de Oxigênio que formam a abertura do poro	Dimensões do Poro (Å)
Pequeno	8	3<d<5
Médio	10	5<d<6
Grande	12	6<d<9
Extra-Grande	18	d>9

As propriedades químicas das peneiras moleculares podem ser influenciadas por procedimentos de síntese e pelos precursores utilizados. Assim, podem-se obter estruturas que possuem cargas, que são compensadas por cátions de compensação, como é o caso dos silicoaluminofosfatos, ou neutras como os aluminofosfatos (AlPO₄).

Os aluminofosfatos intercalam P⁺⁵ e o Al⁺³ com uma razão molar P:Al igual a 1:1 gerando com isso uma estrutura neutra. Já os silicoaluminofosfatos (SAPO) apresentam regiões carregadas formadas pela substituição do P e/ou Al por Si em várias concentrações ou por metais de transição (Me⁺²), gerando, assim, metal-silicoaluminofosfatos (MeAPSO) (MEES *et al.*, 2003; NAKAYAMA *et al.*, 2002; GONZÁLES *et al.*, 1998).

Os sítios ácidos das SAPOs são formados por vários grupos de hidroxilas, como P-OH, Al-OH, Si-OH e SiAl-OH, que são responsáveis também pelo rearranjo da estrutura dos hidrocarbonetos (HÖCHTL *et al.*, 2001; MARCHESI *et al.*, 1993).

2.2. SAPO-34

SAPO-34 são peneiras moleculares microporosas, possuem 36 átomos T por cela unitária (ASTALA *et al.*, 2004), e seus parâmetros são: $\mathbf{a} = 13,675\text{Å}$, $\mathbf{b} = 13,675\text{Å}$ e $\mathbf{c} = 14,767\text{Å}$ (BAERLOCHER *et al.*, 2001, TREACY & HIGGINS, 2001).

As peneiras moleculares microporosas tipo SAPO-34 possuem uma acidez alta e excelente desempenho catalítico para a seletividade a olefinas (INUI & KANG, 1997), sendo essas características as responsáveis pelo interesse que a SAPO-34 vêm atraindo.

Originalmente desenvolvidas pela Union Carbide, a SAPO-34 possui estrutura é trigonal, com simetria romboédrica (ELAGOVAN *et al.*, 2004). A abertura dos poros possui anéis de oito membros, com diâmetros de $3,8 \times 3,8\text{Å}$ (MALLA *et al.*, 1995) como mostrado na Figura 2.1 e 2.2 (BAERLOCHER *et al.*, 2001). A cela unitária pode ser vista na Figura 2.3 (ZAMADIES *et al.*, 1992).

As SAPO-34 são hidrofílicas, têm carga negativa e possuem cátions de compensação que podem ser trocados, conferindo a acidez à peneira. A estrutura é semelhante ao da CHA (zeólita natural) (DUBOIS *et al.*, 2003; TUSAR *et al.*, 1995; ZHAO *et al.*, 2002).

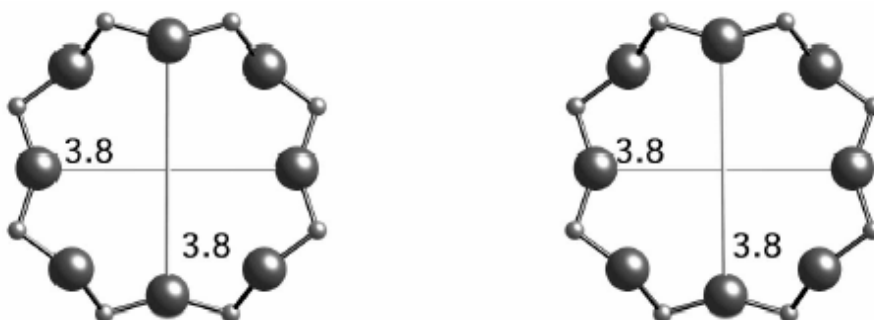


Figura 2.1 – Representação dos anéis de 8 membros da estrutura SAPO-34 (BAERLOCHER *et al.*, 2001).

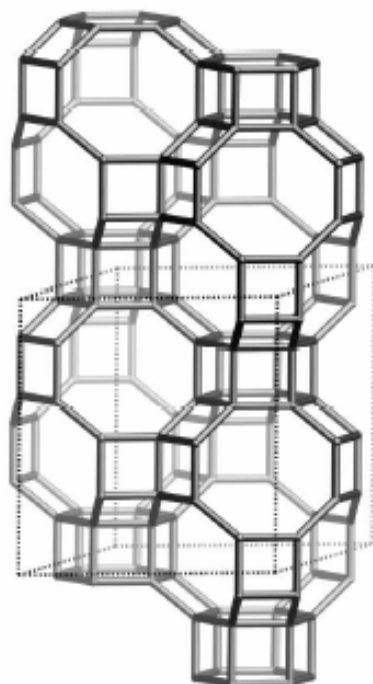


Figura 2.2 – Representação da estrutura Tridimensional da cela unitária da SAPO-34 (BAERLOCHER *et al.*, 2001).

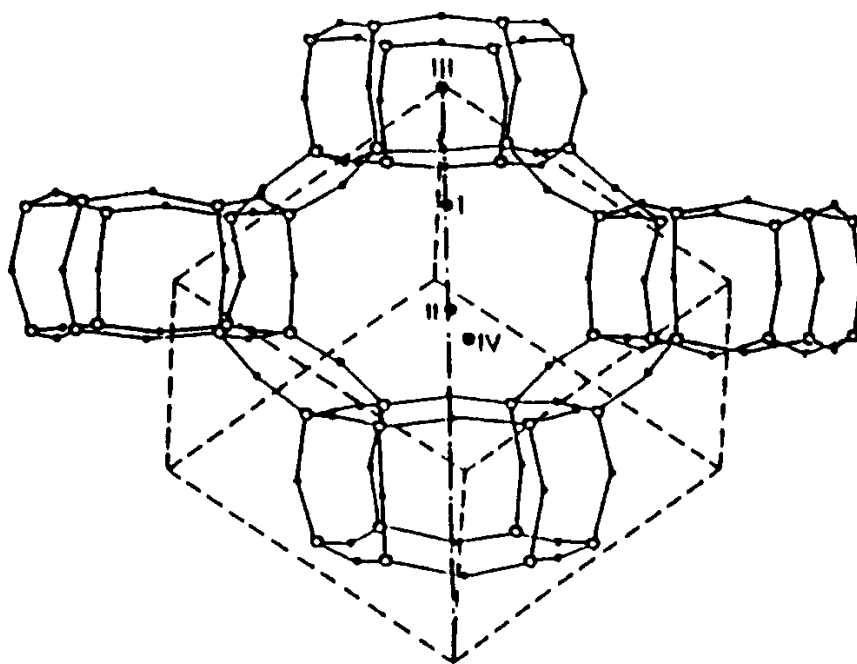


Figura 2.3 – Representação esquemática da cela unitária do SAPO-34 (ZAMADIES *et al.*, 1992).

Os sítios ácidos de Bronsted da SAPO-34 são gerados pela interação do átomo Si na estrutura neutra do $\text{AlPO}_4\text{-34}$ (WATANABE, *et al.*, 1993). Quando se quer analisar a desativação do catalisador, um dos parâmetros mais importantes que se deve considerar é a densidade dos sítios ácidos (DAHL *et al.*, 1999).

A substituição isomórfica do alumínio por cátions metálicos (Fe, Co, Ni, Mn, etc) origina materiais apresentando diferentes propriedades ácidas denominados MeAPSOs (KANG *et al.*, 2000; TUSAR *et al.*, 1995). Esta substituição também afeta suas propriedades ácidas.

2.3. Síntese das SAPO-34 e das MeAPSO-34

As primeiras sínteses de zeólitas e materiais relacionados, que ocorreram no início do século XX, tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas, pressões e por longos períodos de tempo, alguns demoravam até meses.

Pouco tempo depois, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziriam os materiais de interesse num tempo menor e em condições mais brandas (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em geral, as peneiras moleculares podem ser obtidas a partir de diversas composições. A união dos átomos formadores de estrutura, ao redor de um agente direcionador que pode ser um sal, um cátion hidratado, uma molécula orgânica ou de um arranjo de moléculas orgânicas, formam os canais e as cavidades (VISTAD *et al.*, 2001).

A preparação dos SAPOs-34 e MeAPSOs-34 consiste, basicamente, na mistura de uma solução aquosa contendo uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um composto orgânico que é utilizado como direcionador de estrutura, cátions de metais de transição para o caso dos MeAPSOs-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.

Vários são os trabalhos publicados na literatura que descrevem a síntese da SAPO-34. A Tabela 2.2 representa a composição molar de alguns géis iniciais já preparados para obtenção desse material.

Tabela 2.2 – Composição molar da SAPO-34 conforme literatura

Referência	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Direcionador de estrutura	H ₂ O
Lok <i>et al.</i> , 1984 Exemplo 33	1,0	1,0	0,1	0,5 TEAOH	57
Lok <i>et al.</i> , 1984 Exemplo 34	1,0	1,0	0,6	0,5 TEAOH	52
Lok <i>et al.</i> , 1984 Exemplo 36	1,0	1,0	0,6	1,0 Isopropilamina	50
Lok <i>et al.</i> , 1984 Exemplo 37	1,0	1,0	0,6	0,5 TEAOH 1,5 Di-n-propilamina	50
Dubois et al.; 2003	1,0	1,0	0,35	2,0 TEAOH	50
Prakash & Unnikrishanan, 1994	1,0	1,06	1,08	2,09 Morfolina	66
Kang, 2000	0,2	0,2	0,06	0,2 TEAOH	10

No caso da SAPO-34 e da MeAPSO-34, a acidez se deve à incorporação do silício na estrutura do aluminofosfato (AlPO₄). O mecanismo (SM3) consiste na substituição dos átomos de fósforo (P) e de alumínio (Al) por dois de silício (Si), formando uma rede neutra, sendo este mecanismo o responsável pela geração das ilhas de silício (MERTENS, *et al.*, 1990).

O átomo de silício também pode ser incorporado na estrutura por outros dois mecanismos de substituição: no primeiro mecanismo o fósforo (P) é substituído pelo silício (Si) (SM2), formando Si(4Al), que resulta uma carga negativa que dá origem a um sítio ácido de Brønsted. No segundo mecanismo (SM1), ocorre a substituição dupla do alumínio (Al) por dois átomos de Si para formar Si(nAl) (n = 3-0), que resulta na formação de uma rede catiônica (TAN *et al.*, 2002). Os possíveis mecanismos de substituição do silício em aluminofosfatos podem ser visualizados na Figura 2.4 (MERTENS, *et al.*, 1990).

Os direcionadores de estrutura são moléculas orgânicas neutras que agem como orientador do cristal e, geralmente, são empregados na síntese de zeólitas ricas em sílica e nos aluminofosfatos e derivados.

Supõe-se que a estrutura cresça ao redor do direcionador e, desta forma, estabilize certas estruturas porosas ou subunidades. A natureza e quantidade do agente direcionador escolhido agem como uma parte significativa na incorporação do silício em estruturas AlPO₄ para a formação de fases puras com alta cristalinidade (DUMITRIU *et al.*, 1997).

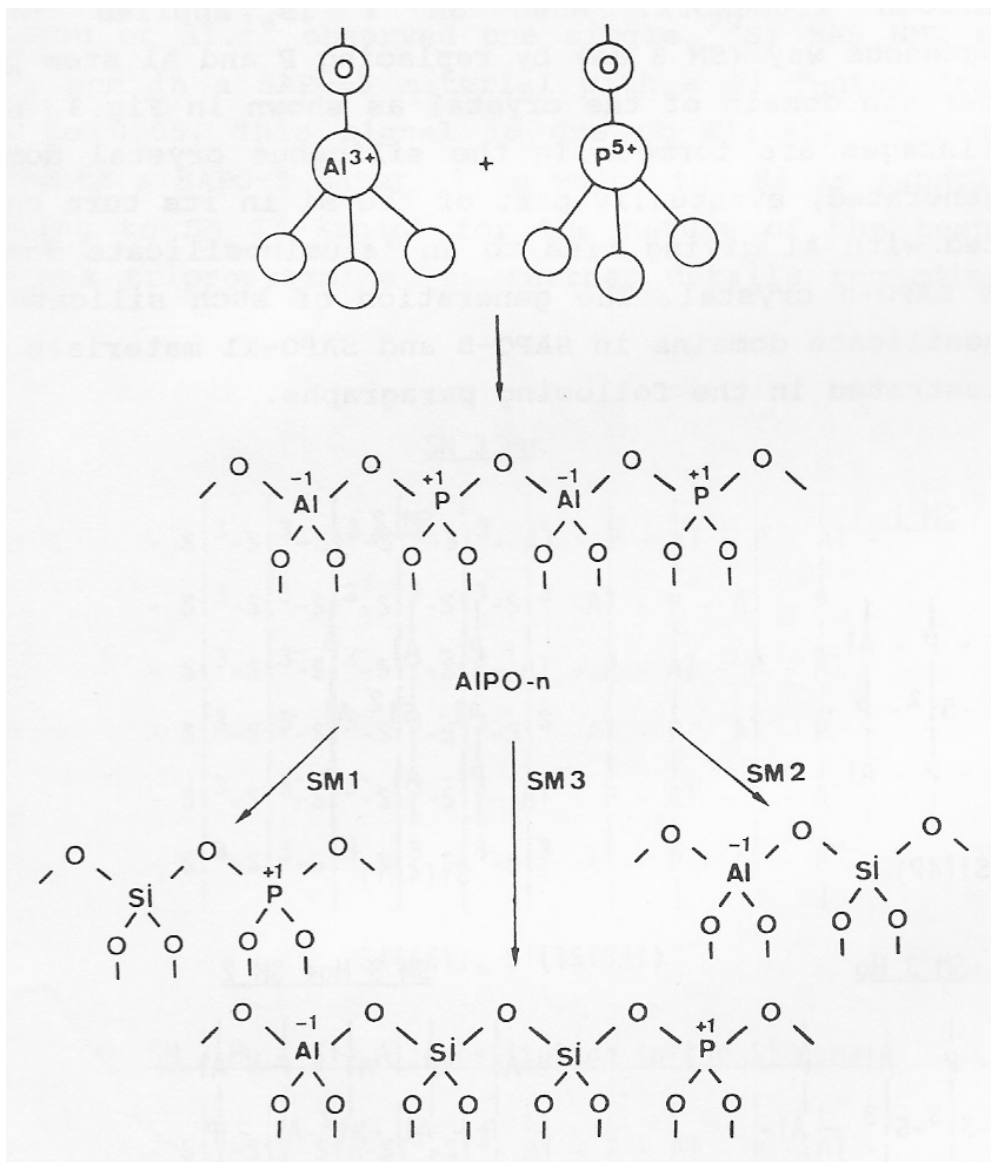


Figura 2.4 – Possíveis mecanismos de substituição do Si (MERTENES, *et al.*,1990)

2.4. Utilização

Os estudos feitos a partir da década de oitenta, foram impulsionados pela implementação de legislações ambientais que determinavam a 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.

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).

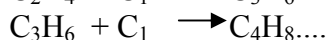
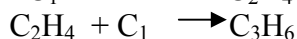
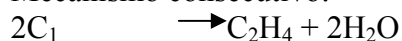
O processo MTO foi realizado pela primeira vez por KAISER (1983), que estudou a formação de olefinas com 2 e 4 carbonos sobre peneiras moleculares microporosas. Verificou-se que estes materiais possuem grande seletividade pra C₂-C₄, o que desperta interesse para a indústria petroquímica (SALEHIRAD & 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).

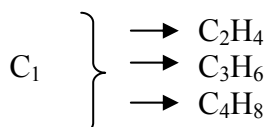
A peneira molecular SAPO-34 é um dos catalisadores que tem sido estudado por apresentar uma boa seletividade a C₂-C₄ que são matérias-primas para a petroquímica (CHEN *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2000; DJIEUGOUE *et al.*, 2000; HAW *et al.*, 2003).

Dois mecanismos têm sido propostos para a reação de conversão de metanol para hidrocarbonetos: um consecutivo e outro paralelo (DAHL & KOLBOE, 1994):

- Mecanismo consecutivo:



- Mecanismo paralelo:



2.5. Caracterização

O conhecimento das propriedades físico-químicas e texturais dos catalisadores são importantes para a compreensão de seu comportamento catalítico. Algumas das propriedades físico-químicas importantes dos catalisadores são: a estrutura, a composição química, o tamanho e a forma do cristalito, as propriedades de adsorção e a força dos centros ativos (VAUGHAN *et al.*, 1990).

As técnicas mais comuns utilizadas para a caracterização de peneiras moleculares são: difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, análise térmica, adsorção física de gases e ressonância magnética nuclear no estado sólido. Devido às limitações inerentes a cada uma dessas técnicas, faz-se necessário o uso de mais de um método, para se obter a caracterização da amostra.

2.5.1. Difração de raios X

A difração de raios X é utilizada para a identificação da estrutura dos catalisadores, determinando se este é uma fase cristalina ou amorfa e se existem fases contaminantes ou não.

Algumas das informações que são possíveis de se verificar em um difratograma estão descritas na Tabela 2.2 (MCCUSKER, 2001).

Na Figura 2.5 encontram-se os picos característicos de uma peneira molecular microporosa tipo CHA, que foi a utilizada para comparação dos resultados obtidos (TREACY & HIGGINS, 2001).

Tabela 2.3 - Informações contidas em um difratograma

Característica	Informação
Posição do pico (2θ)	Dimensão da cela unitária
Picos não indexáveis	Estrutura diferente da esperada
Ausência de reflexão	Grupo espacial
Ruído	Presença (ou ausência) de material amorfo e
	Grau de Cristalinidade
Largura do pico	Tamanho do cristalito (domínio)
	Força/Tensão
	Falhas
Intensidade dos picos	Grau de Cristalinidade

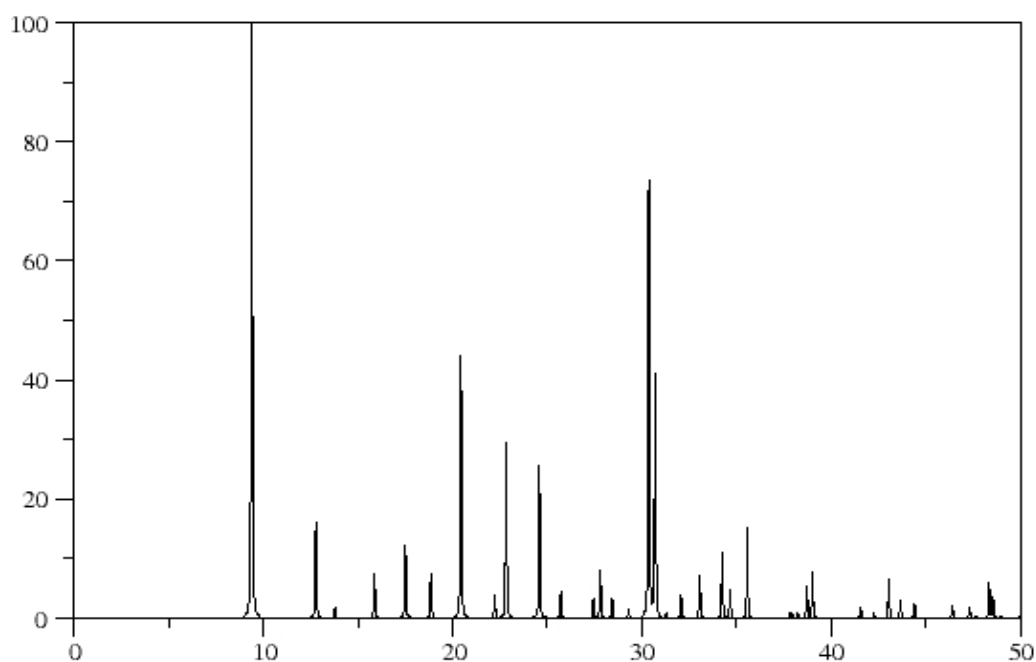


Figura 2.5 – Difratograma característica da CHA (TREACY & HIGGINS, 2001).

2.5.2. Microscopia eletrônica

A seletividade das peneiras moleculares é uma característica essencial na catálise, e esta depende das dimensões cristalinas do material. A microscopia eletrônica fornece uma idéia da pureza de um dado material e a morfologia dos cristais presentes, ou seja, caracteriza a forma e o tamanho dos cristalitos (VAUGHAN *et al.*, 1990).

A Tabela 2.3 (JANSEN, 2001) apresenta as principais características que pode ser analisadas a partir da microscopia eletrônica.

Tabela 2.4 - Características e detalhes que podem ser observados na microscopia eletrônica.

Característica	Detalhes
Forma do Cristal	Tipo de material Esfericidade Identificação de cristais únicos
Superfície Externa	Moléculas e Materiais extra estruturais
Pureza das Fases	Outros tipos de materiais Material Amorfo

2.5.3. Dessorção de NH₃ com programação de temperatura

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

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

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

2.5.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é utilizada para caracterizar a composição da rede. As principais regiões a serem analisadas são: de 1300 - 300 cm⁻¹, e essa região pode ser classificada em insensível à estrutura, que corresponde a vibração interna dos tetraedros (TO₄); e sensíveis à topologia da rede, que corresponde a vibrações das ligações externas entre os tetraedros(TO₄) (GUINET & RIBEIRO, 2004).

A distribuição das vibrações internas e externas dos tetraedros (TO₄ sendo T = Si ou Al), pode ser analisada com a seguinte divisão (KARGE, 2001):

1) Tetraedro interno: bandas no infravermelho entre $1250-920\text{ cm}^{-1}$ refere-se a tensão assimétrica; as vibrações $720-650\text{ cm}^{-1}$ são as simétricas; $500-420\text{ cm}^{-1}$ à banda T-O;

2) Ligações externas: vibrações $650-500\text{ cm}^{-1}$ referem-se as vibrações dos anéis duplos; $420-300\text{ cm}^{-1}$ à abertura do poro; $1150-1050\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento assimétrico e $820-750\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento simétrica.

CAPITULO III

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Peneiras Moleculares Microporosas Estudadas

Foram sintetizadas neste estudo, as seguintes peneiras moleculares microporosas:

- SAPO-34;
- MeAPSO-34 (Me = Ni, Co, Mn e Fe).

3.2. Síntese da SAPO-34

Amostras da peneira molecular tipo SAPO-34 foram sintetizadas utilizando várias metodologias diferentes entre elas as composições citadas na Tabela 2.2.

Foram utilizadas adaptações para a realização das sínteses e algumas metodologias não obtiveram resultados satisfatórios para as condições utilizadas durante os procedimentos.

Sendo assim, neste estudo, as metodologias que apresentaram os melhores resultados preliminares, baseados na difração de raios X. As duas metodologias utilizadas para a realização das caracterizações foram propostas por:

- DUBOIS *et al.*, (2003) que foi chamada neste estudo como SAPO-34(1) para melhor entendimento dos resultados;
- PRAKASH & UNNIKISHNAN (1994) que foi chamada de SAPO-34(2).

3.2.1. Cristalização do gel pela metodologia de DUBOIS *et al.*, (2003):

Na Tabela 3.1 está descrito as quantidades de reagentes utilizados na síntese da SAPO-34 segundo a metodologia de Dubois *et al.*, 2003.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese da SAPO-34(1)

Reagentes	Quantidade (g)
Isopropóxido de Alumínio - $[(CH_3)_2CHO]_3Al$	49,7400
Hidróxido de Tetraetilamônio - TEAOH (40%)	234,7851
SiO ₂ (aerosil 200)	6,7050
H ₃ PO ₄ (85%)	73,5208
H ₂ O	135,2505

O TEAOH foi colocado em um becher de polietileno, juntamente com o isopropóxido de alumínio, no qual estes reagentes ficaram em agitação por 90 minutos, com o auxílio de um agitador mecânico. Em seguida, a água foi adicionada, aos poucos, na solução. No outro becher, misturou-se o ácido fosfórico com um pouco de água. A SiO₂ foi adicionada a esta solução, aos poucos para melhor homogeneização do gel. A mistura permaneceu agitando por mais 180 minutos.

A composição molar da mistura de síntese foi:



Cristalização: O gel obtido foi transferido para autoclaves de aço inox com revestimento interno de Teflon, que foram colocadas em uma estufa à 200°C por 48 horas. Após este tempo, as autoclaves foram resfriadas e o sólido formado foi recuperado por centrifugação e lavados com bastante água deionizada a quente. O produto foi seco em estufa a 100°C por uma noite.

3.2.2. Cristalização do gel pela metodologia de PRAKASH & UNNIKRISHNAN (1994):

Na Tabela 3.2 está descrito as quantidades de reagentes utilizados na síntese da SAPO-34 segundo a metodologia de Prakash & Unnikrishnan, 1994.

Tabela 3.2 – Reagentes utilizados para a síntese da SAPO-34(2)

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - $Al(OH)_3$	43,3888
Morfolina - C_4H_9NO	67,4391
SiO ₂ (aerosil 200)	18,0460
H ₃ PO ₄	50,6425
H ₂ O	320,4838

Em um becher de polietileno foi misturado o ácido fosfórico com uma parte da água, após essa diluição, foi adicionado aos poucos o $Al(OH)_3$. A agitação foi feita com o auxílio de um agitador mecânico, sendo a solução agitada por 180 minutos, formando assim a solução A. No outro becher de polietileno misturou-se, manualmente, a morfolina (que possui pKa aproximadamente 8,8) (VISTAD *et al.*, 2003b), a SiO₂ e

parte da água. Essa segunda solução foi adicionada, aos poucos, à solução A, após misturar as soluções, o gel permaneceu sob agitação por 16 horas.

A quantidade de cada reagente utilizado para esta síntese da SAPO-34 por esta metodologia está descrita na Tabela 3.2 e a composição molar da mistura de síntese foi:



Cristalização: O gel obtido foi transferido para autoclaves de aço inox com revestimento interno de Teflon, que foram colocados em uma estufa a 38°C por 24 horas e à 200°C por mais 24 horas. Após este tempo, as autoclaves foram resfriadas, e os sólidos formados foram recuperados por centrifugação e lavados com bastante água deionizada a quente. O produto foi seco em estufa a 100°C por uma noite.

3.3. Síntese da MeAPSO-34

As MeAPSO-34, sendo Me = Ni, Co, Mn e Fe, foram sintetizadas utilizando a metodologia de PRAKASH & UNNIKRIISHNAN (1994) com algumas adaptações, que foi a metodologia que apresentou o melhor resultado preliminar, utilizando a difração de raios X como critério de comparação.

- A NiAPSO-34 teve sua relação Me/Al variada em 0,025, que foi chamada de NiAPSO-34 (1), e a 0,0075, chamada de NiAPSO-34 (2);
- A MnAPSO-34, CoAPSO-34 e a FeAPSO-34 tiveram sua relação fixa em Me/Al=0,075.

A concentração do níquel (Ni) foi a única a ser variada, na síntese das MeAPSOs, por ele ter apresentado um resultado preliminar melhor que os resultados obtidos no caso dos outros metais.

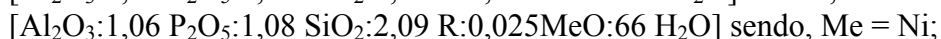
3.3.1. Cristalização do gel

O procedimento de preparação foi o mesmo para os quatro metais, variando somente a quantidade utilizada em cada síntese, como é mostrado nas Tabelas 3.3 - 3.7.

O ácido fosfórico diluído em um pouco de água e foi colocado em um becher de polietileno, aos poucos, o hidróxido de alumínio foi adicionado juntamente com o nitrato do metal, a ser incorporado, onde ficaram em agitação mecânica por 90 minutos.

Outra parte da água foi adicionada, aos poucos, na solução. Em outro becher de 250ml, misturou-se a morfolina com a SiO₂ e o restante da água. A mistura permaneceu agitando por mais 180 minutos.

A composição molar da mistura de síntese foi:



Onde, R= Morfolina

Cristalização: O gel obtido foi transferido para autoclaves de aço inox com revestimento interno de Teflon, que foram colocados em uma estufa à 200°C por 48 horas. Após este tempo, os autoclaves foram resfriados, e os sólidos formados foram recuperados por centrifugação, com bastante água deionizada a quente, depois o produto foi seco em estufa a 100°C por uma noite.

Tabela 3.3 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da NiAPSO-34(1)

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - Al(OH) ₃	43,2131
Morfolina - C ₄ H ₉ NO	67,1688
SiO ₂ - (aerosil 200)	17,9741
H ₃ PO ₄ (85%)	50,4388
H ₂ O	319,1920
Ni(NO ₃) ₂	2,0142

Tabela 3.4 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da NiAPSO-34(2)

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - Al(OH) ₃	43,3350
Morfolina - C ₄ H ₉ NO	50,5811
SiO ₂ - (aerosil 200)	18,0240
H ₃ PO ₄ (85%)	67,3578
H ₂ O	320,0949
Ni(NO ₃) ₂	0,6060

Tabela 3.5 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da MnAPSO-34

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - Al(OH) ₃	43,3422
Morfolina - C ₄ H ₉ NO	50,5889
SiO ₂ - (aerosil 200)	18,0280
H ₃ PO ₄ (85%)	67,3689
H ₂ O	320,1477
Mn(NO ₃) ₂	0,5231

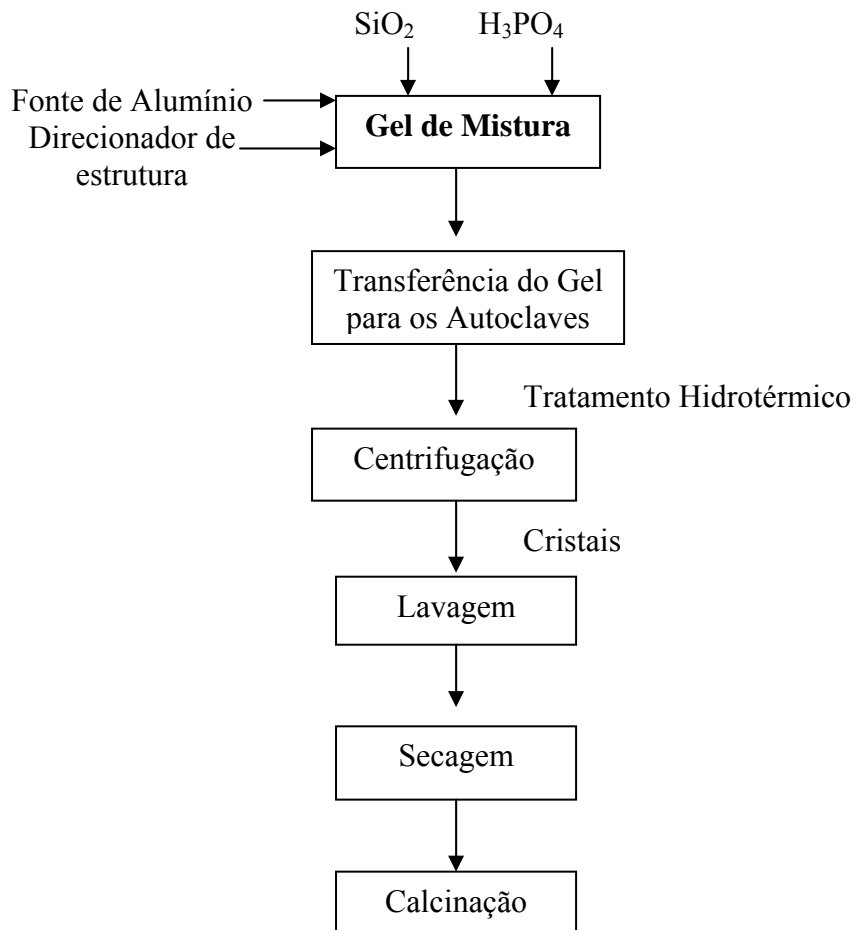
Tabela 3.6 – Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da FeAPSO-34

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - Al(OH) ₃	43,3150
Morfolina - C ₄ H ₉ NO	50,5567
SiO ₂ - (aerosil 200)	18,0160
H ₃ PO ₄ (85%)	67,3263
H ₂ O	319,9445
Fe(NO ₃) ₂	0,8410

Tabela 3.7– Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese da CoAPSO-34

Reagentes	Quantidade (g)
Hidróxido de Alumino - $\text{Al}(\text{OH})_3$	43,3350
Morfolina - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	50,5815
SiO_2 - (aerosil 200)	18,0250
H_3PO_4 (85%)	67,3579
H_2O	320,0420
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,6061

3.4.Procedimento Experimental



3.5. Calcinação das Amostras tipo SAPO-34 e MeAPSO-34

Tendo como objetivo a eliminação do direcionador de estrutura (TEAOH e Morfolina), das amostras preparadas neste estudo, todas elas foram calcinadas utilizando uma mufla. A Figura 3.1 mostra as condições de calcinação utilizada para todas as amostras sintetizadas.

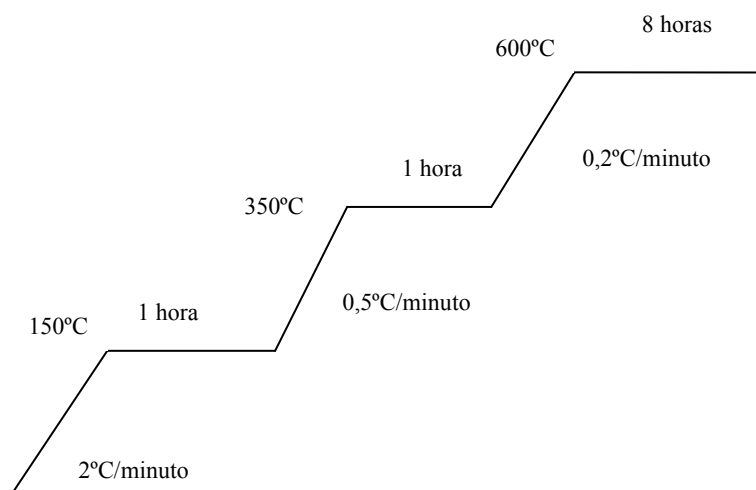


Figura 3.1- Condições de calcinação das amostras tipoSAPO-34 e MeAPSO-34

3.6. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Catalisadores

3.6.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das amostras, com o intuito de verificar se as amostras sintetizadas continham apenas a estrutura desejada, bem como a sua cristalinidade. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da área dos difratogramas na região 4-50° (2 θ), utilizando a amostra que apresentou a maior área como padrão (NiAPSO-34).

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura foi feita com intervalo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos.

3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras silicoaluminofosfato estudadas foi analisada utilizando um equipamento de microscopia eletrônica de varredura JEOL modelo JMS-5300.

3.6.3. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar as bandas de vibração estrutural, das amostras estudadas, utilizando um espectrômetro de Perkin Elmer FTIR modelo 1600. Para esta análise, foram preparadas pastilhas de KBr a 3% de concentração das amostras. Os espectros foram registrados entre as regiões 4000 e 400 cm^{-1} .

3.6.4. Dessorção de NH_3 a temperatura programada

A medida da acidez total e a distribuição da força dos sítios ácidos foram realizadas por dessorção de amônia a temperatura programada, utilizando-se um detector de condutividade térmica.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento, para a retirada de impurezas, por meio do aquecimento a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, ficando primeiramente por 30 minutos a uma temperatura de 300°C e 1 hora a 500°C , sob uma vazão de He (inerte) de $60\text{mL}/\text{min}$, aproximadamente. Ao final deste tratamento, as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente, para prosseguir com a análise.

Quando o equipamento chegava a uma temperatura de 150°C , iniciava-se o procedimento, estabilizando a passagem de He pelas amostras.

A primeira etapa consistia na adsorção de NH_3 , que era injetado no reator com uma vazão de $30\text{mL}/\text{min}$. Quando não se verificava mais a adsorção, iniciava-se a etapa de eliminação do NH_3 fracamente adsorvido. Esse processo era repetido duas vezes, a fim de quantificar o amoníaco fisissorvido. Após a retirada do NH_3 , iniciava-se o processo de dessorção do amoníaco, com temperatura programada, a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com início à 150°C até a temperatura de 500°C , sob uma vazão de He de $30\text{mL}/\text{min}$.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de raios X

A difração de raios X informa se há ou não a formação de material cristalino, presença de uma ou mais fases do material, porcentagem de cristalinidade conseguida, tamanho da cela unitária, identificação do tipo de estruturas formadas. Neste trabalho a difração foi utilizada apenas para a confirmação da presença da SAPO-34 e MeAPSO-34 e pureza das amostras.

A análise foi feita comparando os difratogramas obtidos com os espectros simulados das estruturas, utilizando como base de dados uma publicação feita pela International Zeolite Association (IZA) (Figura 2.5) TREACY & HIGGINS, 2001.

As Figuras 4.1 a 4.7 representam os resultados obtidos nas análises por difração de raios X das amostras sintetizadas. Os traços verticais, no eixo do 2θ , correspondem às posições dos picos de difração de uma estrutura tipo CHA com os parâmetros de cela unitária da SAPO-34. Sendo assim, todas as amostras apresentam os sinais de difração que caracterizam a presença de uma fase tipo CHA, ou seja, houve a formação de SAPO-34 e MeAPSO-34 em todas as sínteses. Além disso, não se observam outros picos indicando ausência de outras fases cristalinas.

Também foi calculada a área dos difratogramas obtidos, e os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.1. A cristalinidade foi calculada pela área dos difratogramas utilizando a amostra NiAPSO-34(1) como padrão.

As amostras NiAPSO-34(1) (Figura 4.6), CoAPSO-34 (Figura 4.7) e a FeAPSO-34 (Figura 4.5) foram as amostras que tiveram o melhor grau de cristalinidade, nesta ordem, evidenciada pela maior intensidade dos picos de difração e pela área calculada.

Observa-se que a incorporação de Mn (MnAPSO-34) resultou, provavelmente, uma amostra com grau de cristalinidade menor. Esta cristalinidade baixa pode ser visualizada pela presença de ruído no difratograma apresentado na Figura 4.3.

Comparando as amostras SAPO-34 (Figuras 4.1 e 4.2) observa-se que a maior intensidade dos picos está presente na SAPO-34 (1), então se pode dizer que ela possui um grau de cristalinidade maior que a SAPO-34 (2) e esta diferença também foi visualizada no cálculo da área do difratograma, ou seja, a mudança de procedimento afeta a cristalinidade do material formado.

Em relação às amostras sintetizadas com teores de Ni/Al diferentes (Figura 4.4 e 4.6), percebe-se que há uma diferença entre as intensidades obtidas. A amostra que possui o maior teor de metal incorporado (Ni/Al = 0,025) é a que possui a melhor cristalinidade. Assim, pode-se dizer que quanto maior é a concentração do metal incorporado maior será a cristalinidade.

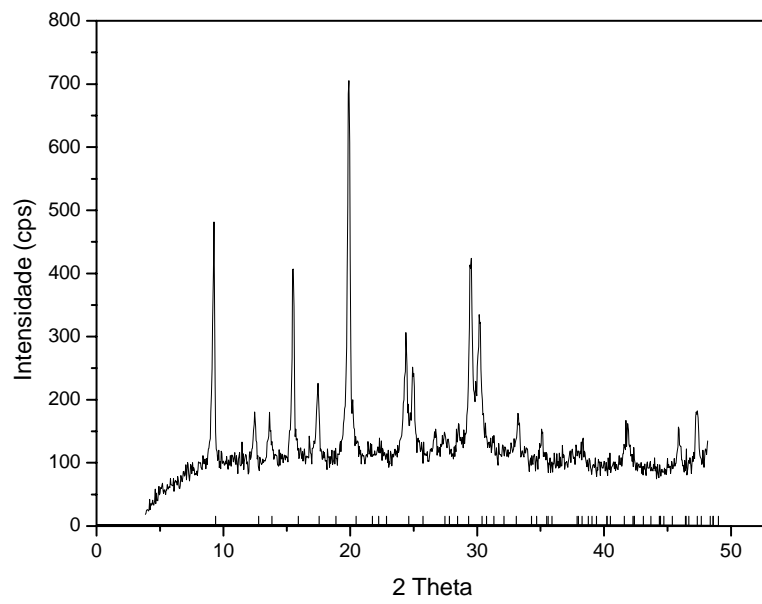


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da amostra SAPO-34 (1)

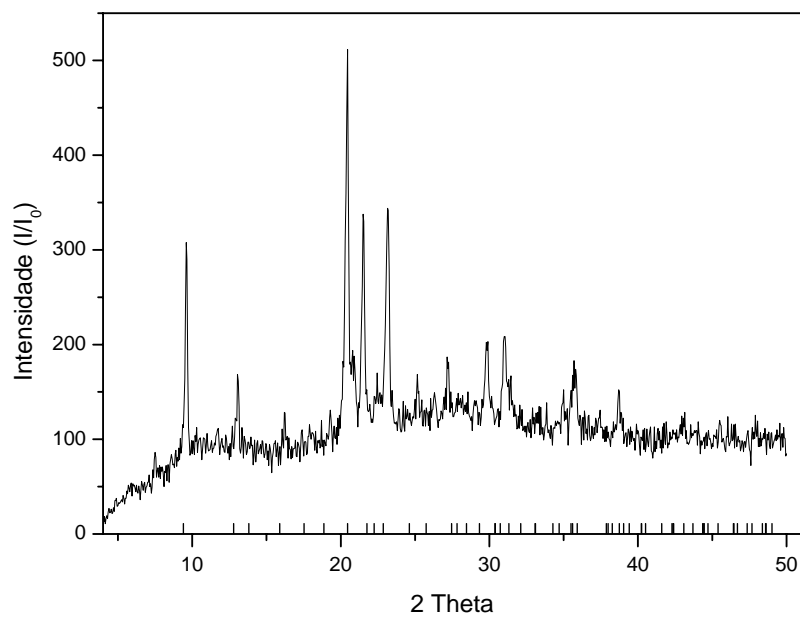


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da amostra SAPO-34(2)

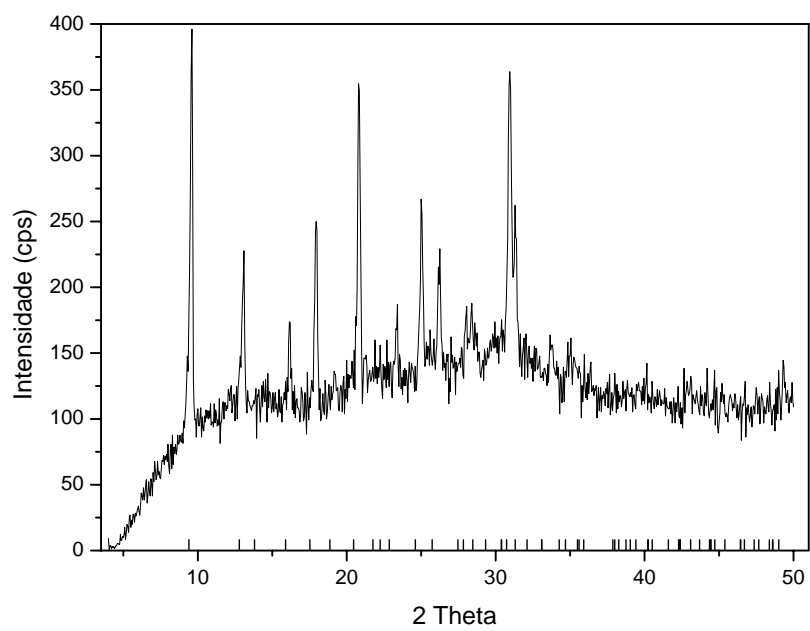


Figura 4.3 – Difratoograma da amostra MnAPSO-34

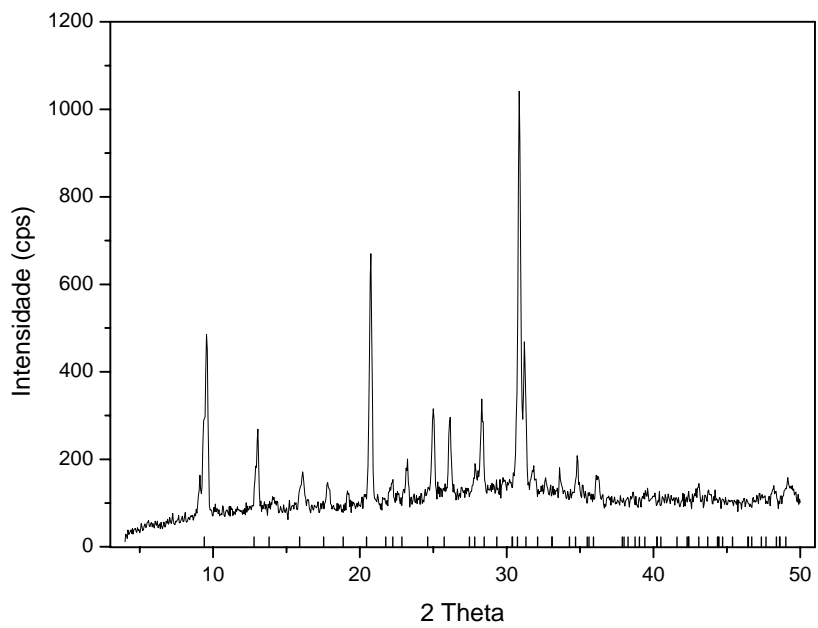


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X da amostra NiAPSO-34 (2)

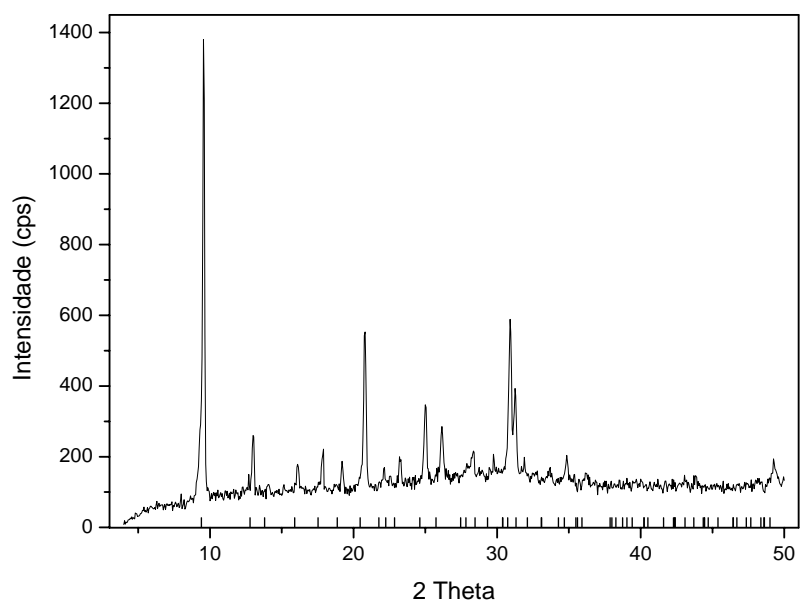


Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da amostra FeAPSO-34

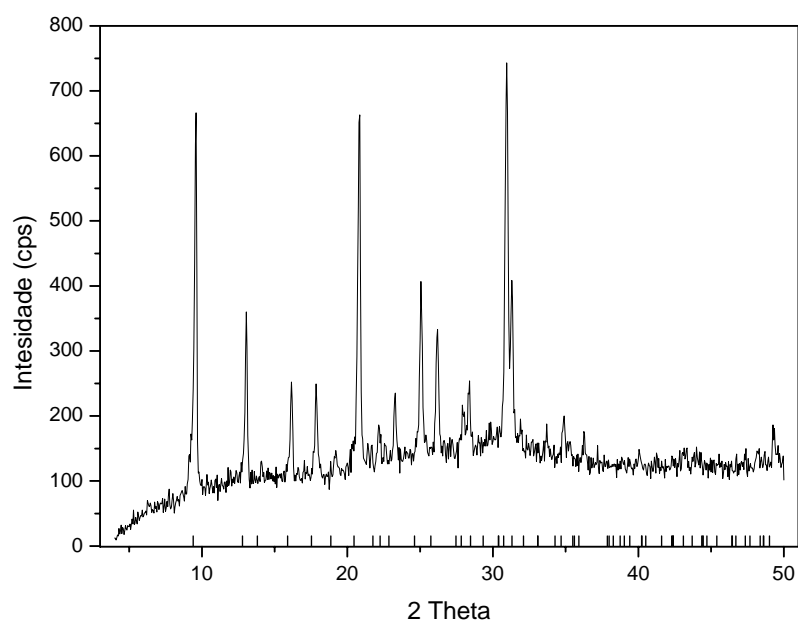


Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da amostra NiAPSO-34 (1)

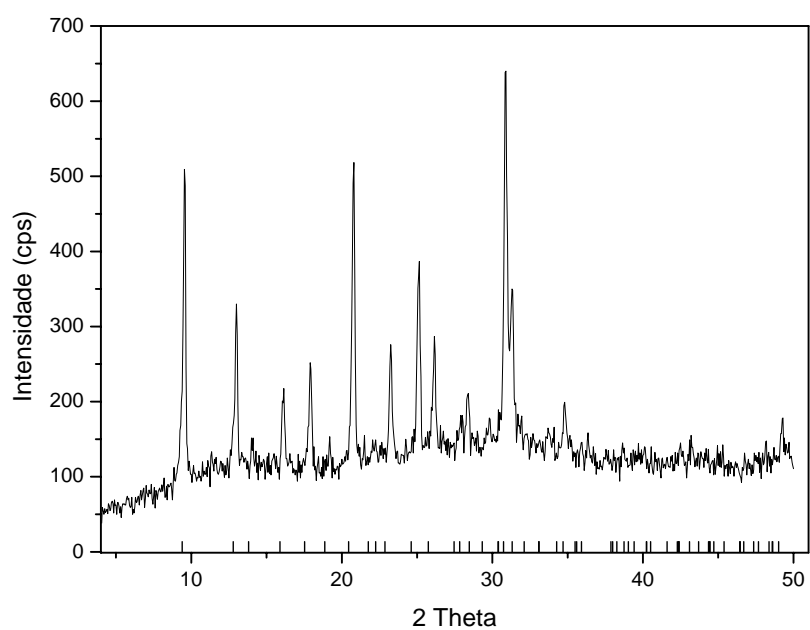


Figura 4.7 – Difratoograma de raios X da amostra CoAPSO-34

Tabela 4.1 – Cristalinidade das amostras

Amostras	Cristalinidade (%)
SAPO-34 (1)	89,7
SAPO-34 (2)	81,1
NiAPSO-34 (1)	100
NiAPSO-34 (2)	88,3
FeAPSO-34	95,8
CoAPSO-34	98,4
MnAPSO-34	89,0

4.2. Morfologia

As Figuras 4.8 a 4.14 mostram que todas as amostras possuem cristais, aparentemente, na forma cúbica, como já era esperado, pois esta é a morfologia típica da estrutura da CHA (KANG, 2000). Os cristais apresentaram entre 0,2 μm e 50 μm de aresta como pode ser visualizado na Tabela 4.2 (WILSON & BARGER, 1999; CHEN *et al.*, 1999; DAHL *et al.*, 1999; MARCHESE *et al.*, 1999).

Pode-se dizer que alguns dos motivos para essa diferença de tamanho sejam o modo de preparação, os reagentes utilizados e o tempo de cristalização.

Comparando a micrografia da amostra SAPO-34(1) com as outras amostras nota-se que esta apresentou uma distribuição de tamanho mais uniforme, como pode ser visto na Figura 4.8, comparando com as Figuras 4.9 a 4.14.

Em relação à SAPO-34(2) verifica-se que há alguns cristais que não estão aparentemente, na forma cúbica, indicando a possível formação de uma fase amorfa ou a presença de cristais muito pequenos para serem visualizados individualmente. No entanto, mesmo que os cristais não estejam com o formato aparentemente cúbico, percebe-se que há a formação de arestas similares as encontradas na forma cúbica, sendo assim não foram descartadas a hipótese da formação de cristais desejados. Por este motivo, o tamanho do cristal foi medido pela média dos maiores cristais encontrados nesta análise.

Quando a amostra de SAPO-32 (2) é comparada com a sintetizada pelo procedimento de DUBOIS *et al.* (2003), uma das conclusões que se pode chegar é que a utilização de direcionadores de estrutura e a variação na concentração dos reagentes interferem na formação dos cristais.

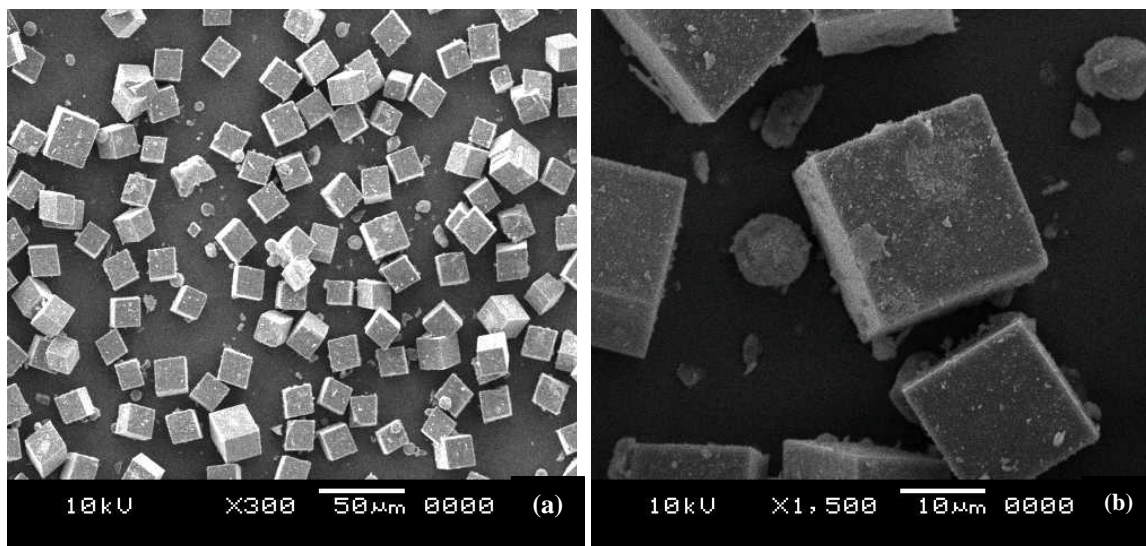


Figura 4.8 – Micrografias da SAPO-34 (1). Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X

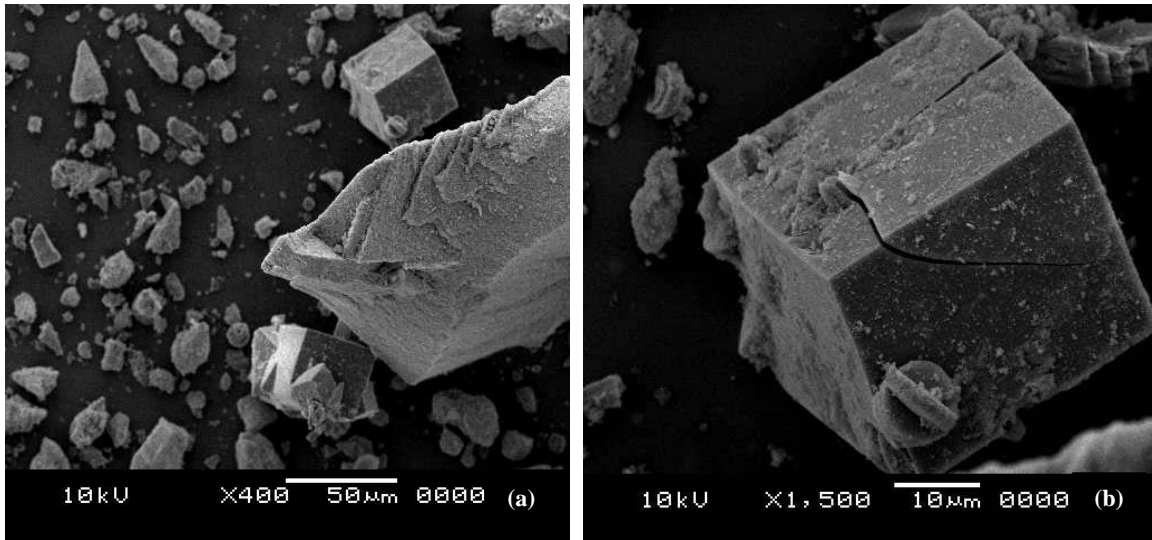


Figura 4.9 – Micrografias da SAPO-34 (2). Ampliações de (a) 400X e (b) 1500X

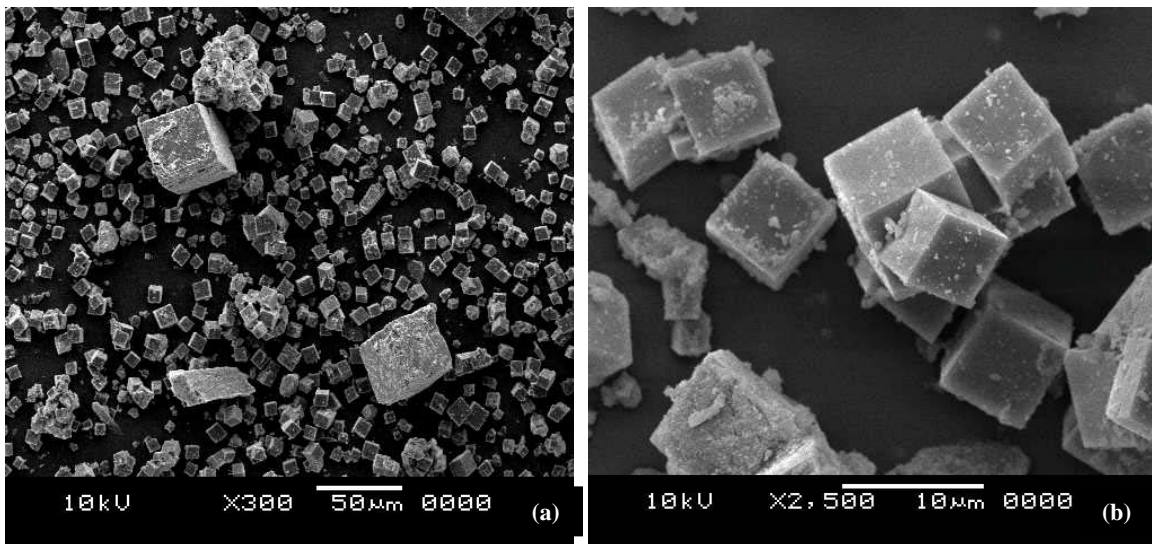


Figura 4.10 – Micrografias da MnAPSO-34. Ampliações de (a) 300X e (b) 2500X

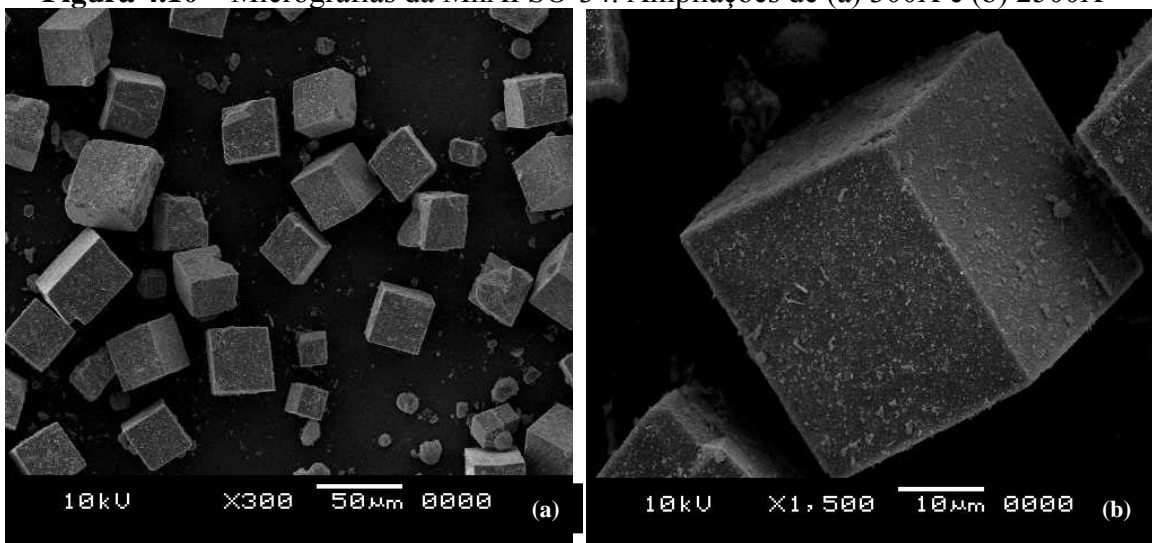


Figura 4.11 – Micrografias da FeAPSO-34. Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X

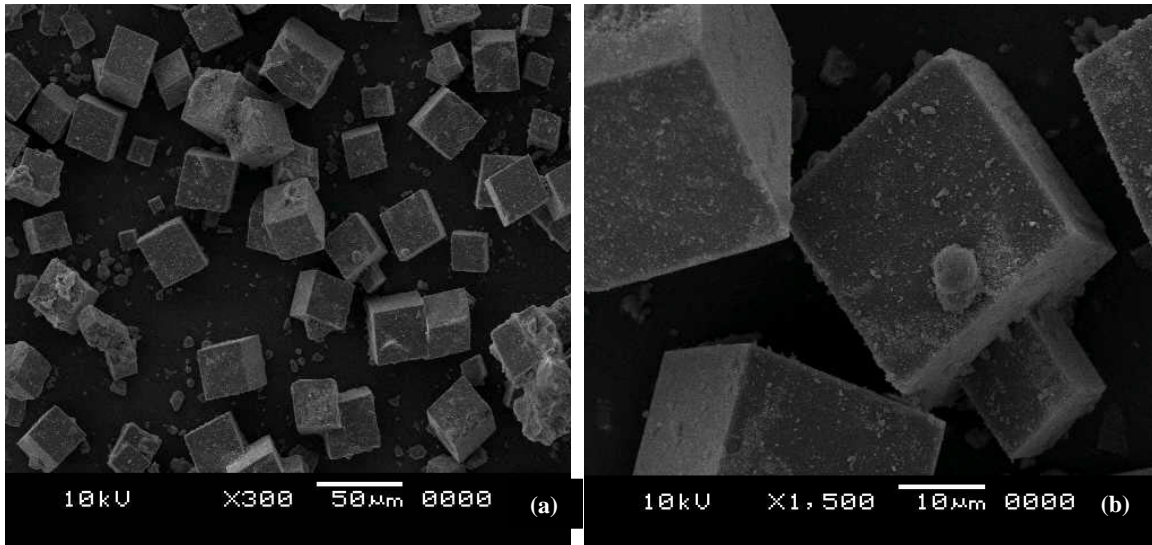


Figura 4.12 – Micrografias da CoAPSO-34 . Ampliações de (a) 300X e (b) 1500X

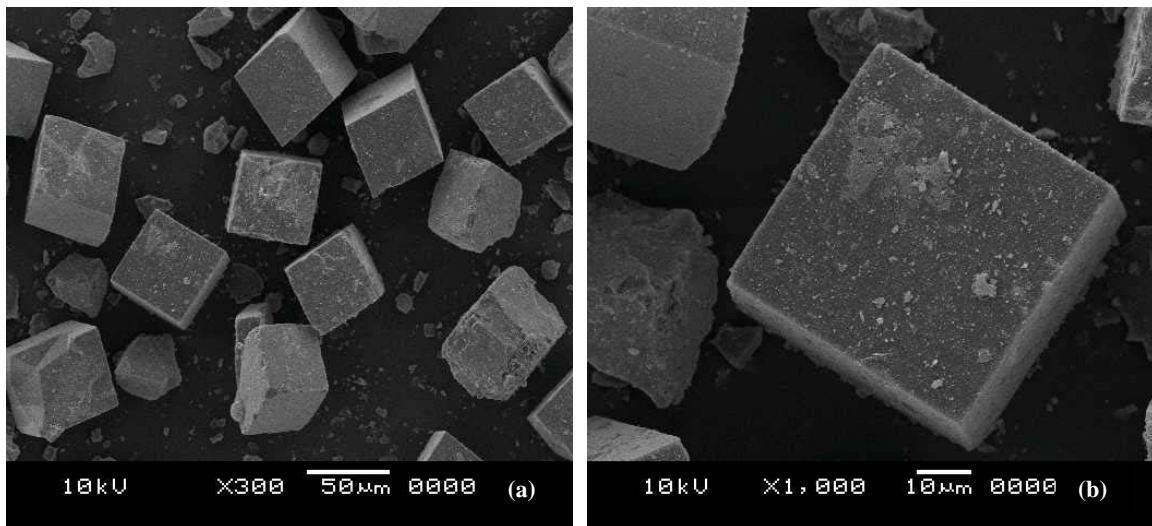


Figura 4.13 – Micrografias da NiAPSO-34 (2). Ampliações de (a) 300X e (b) 1000X

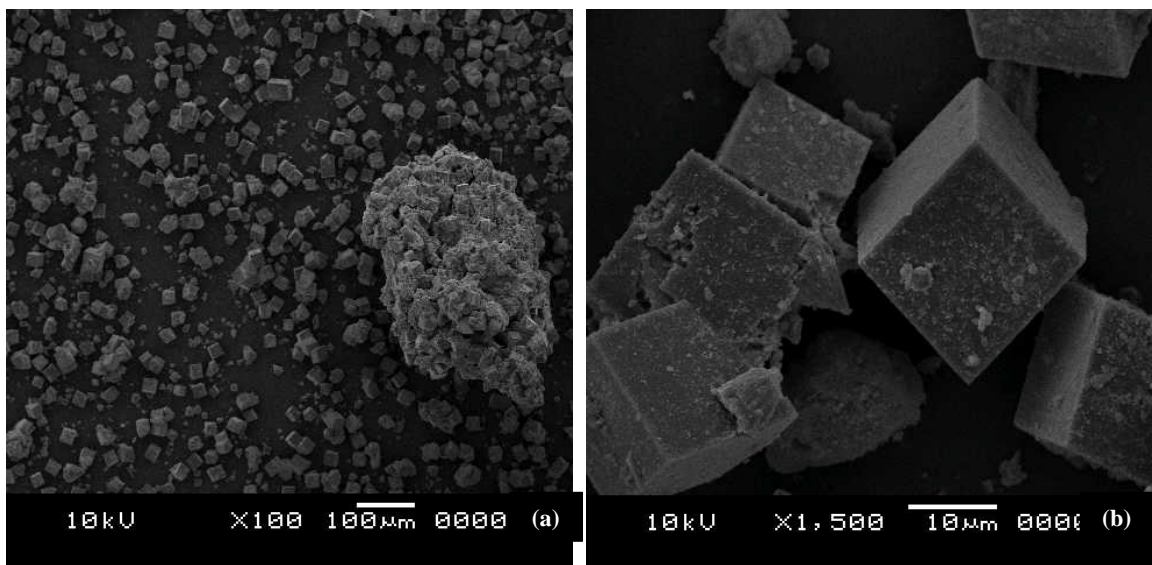


Figura 4.14 - Micrografias da NiAPSO-34 (1). Ampliações de (a) 100X e (b) 1500X

Tabela 4.2 – Medidas aproximadas do tamanho dos cristais

Amostras	Tamanho aproximado dos cristais (µm)
SAPO-34 (1)	20
SAPO-34 (2)	33
MnAPSO-34	8
FeAPSO-34	31
CoAPSO-34	27
NiAPSO-34(2)	48
NiAPSO-34(1)	20

No caso da NiAPSO-34, pode-se observar que as partículas da amostra com uma concentração maior de metal (Figura 4.14), possui um tamanho de cristal menor do que a amostra que possui uma concentração menor (Figura 4.13), mas apresenta uma distribuição de tamanho mais homogênea.

Desta forma, pode-se supor que a adição de cátions de níquel ao gel de síntese promove a formação de núcleos, preferencialmente, ao crescimento do cristal. Esse comportamento pode ser comparado com o obtido por KANG & LEE (1999), que observaram que quando a concentração do metal incorporado aumenta, o tamanho do cristal diminui. A única diferença entre os resultados obtidos e o trabalho de KANG & LEE (1999) é que o metal utilizado foi o gálio (Ga).

Analisando a MnAPSO-34 (Figura 4.10) observa-se que ela foi a amostra sintetizada que apresentou o menor tamanho do cristal, e este fato pode ter ocorrido pela presença de material amorfo em sua estrutura, como pode ser visualizado na sua superfície.

A CoAPSO-34 (Figura 4.12) e a FeAPSO-34 (Figura 4.11) também apresentaram uma boa distribuição do tamanho dos cristais, sendo que, no caso da CoAPSO-34 é visualizado alguns cristais que possuem em sua superfície materiais que podem ser considerados materiais amorfos.

4.3. Dessorção de NH₃ a Temperatura Programada

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 SAPOs 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 sítios ácidos fortes (PRAKASH & UNNIKRISSHANNAN, 1994, DUMITRIU *et al.*, 1997).

Na Tabela 4.3, a acidez total foi calculada a partir da quantidade de amônia adsorvida quimicamente. A distribuição entre acidez forte e fraca foi feita pela deconvolução das curvas de dessorção a temperatura programada (TPD).

Nas figuras 4.15 a 4.22 são apresentadas as curvas de dessorção a temperatura programada das amostras.

Observa-se que, na série de amostras sintetizadas a partir do procedimento de PRAKASH & UNNIKRIISHNA (1994), que apresentam razão Si/Al igual a 5,04, a amostra de FeAPSO-34 (Figura 4.18) foi a que apresentou uma proporção mais alta de sítios ácidos fortes. Isto indica que esta amostra pode ser mais ativa, comparando com as outras amostras sintetizadas.

Não foi observado na curva de dessorção de NH₃ da amostra SAPO(1) (Figura 4.19) o pico associado à presença de acidez forte, mas como o gráfico apresentou um prolongamento da curva na região de formação do pico característico, pode-se supor que há a presença de sítios fortes nesta região, mas, com uma intensidade menor do que a esperada.

Como a amostra de SAPO-34(1) possuía um menor teor de silício (razão Si/Al = 0,17) pode-se concluir que a acidez forte está, diretamente, relacionada com os teores de silício. Ou seja, comparando as amostras SAPO-34 (1) (Figura 4.19) e a SAPO-34 (2) (Figura 4.15) observa-se que aquela contendo maior quantidade de silício apresenta maior densidade de sítios ácidos (Tabela 4.3).

Comparando as amostras com variação na concentração do metal, observa-se que a amostra com menor concentração de níquel apresentou uma acidez total maior que a NiAPSO-34(1).

Observa-se também, que a incorporação de metais à estrutura, resulta em amostras que apresentam uma acidez total maior, como pode ser visto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores da acidez total, forte e fraca das amostras, medidos por TPD/NH₃

Amostra	Acidez total (μ moles NH ₃ /g)	Acidez fraca (%)	Acidez forte (%)
SAPO-34(1)	297	~100	Ø
SAPO-34(2)	654	27,76	72,24
MnAPSO-34	1267	31,22	68,78
NiAPSO-34 (1)	1268	30,30	69,70
NiAPSO-34 (2)	1671	29,16	70,84
FeAPSO-34	1143	24,27	75,17
CoAPSO-34	1018	27,06	72,94

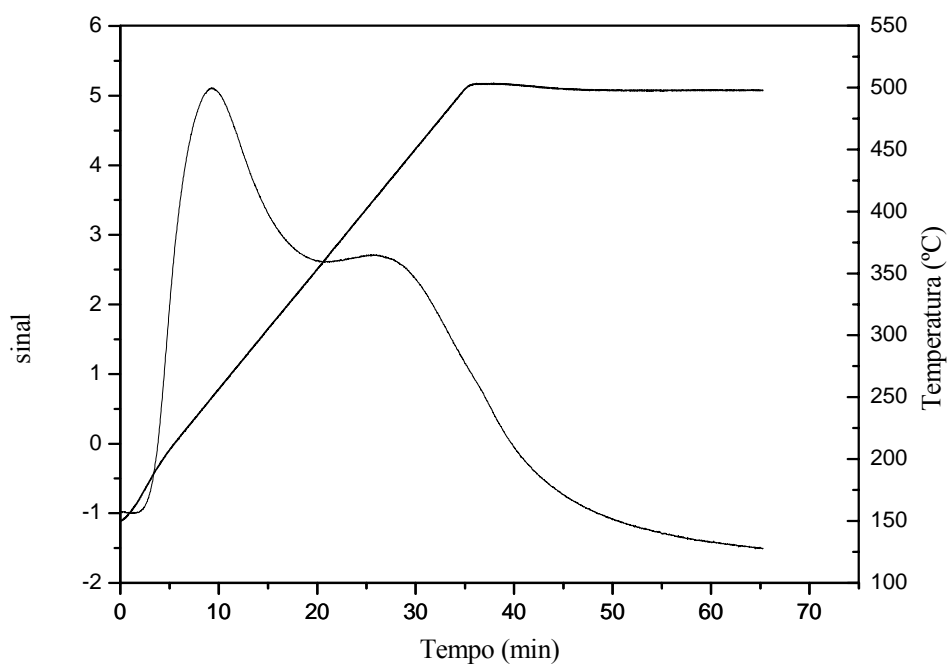


Figura 4.15 - Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da SAPO-34(2)

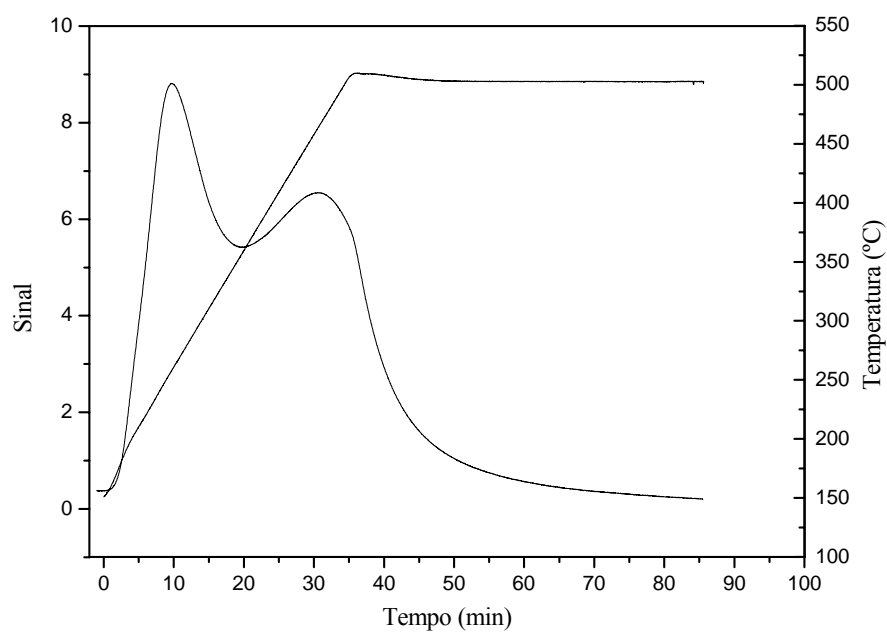


Figura 4.16 – Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da MnAPSO-34

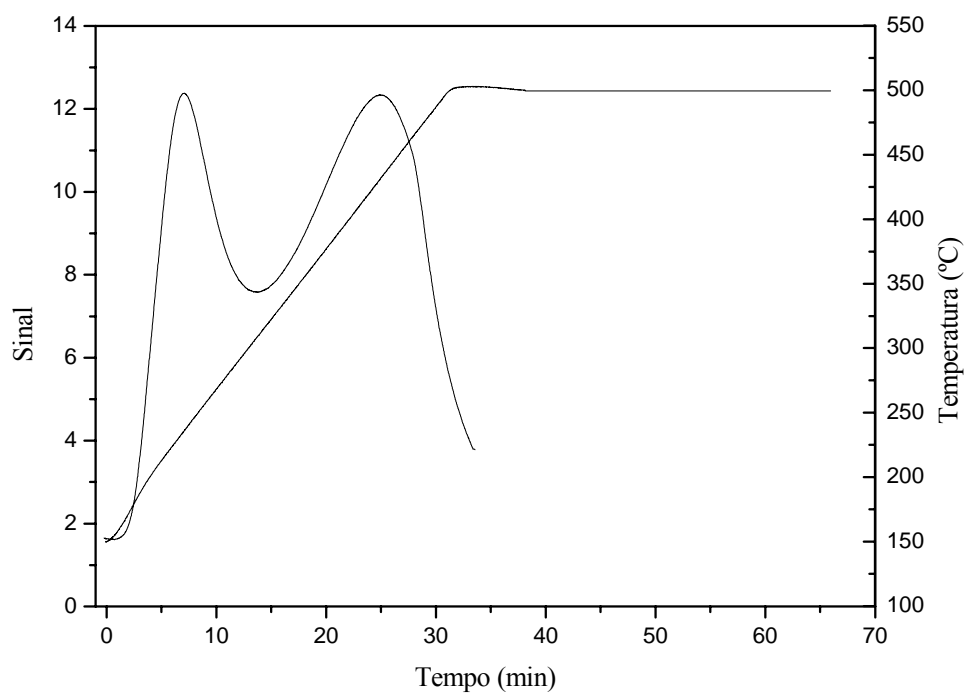


Figura 4.17–Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da NiAPSO-34 (2)

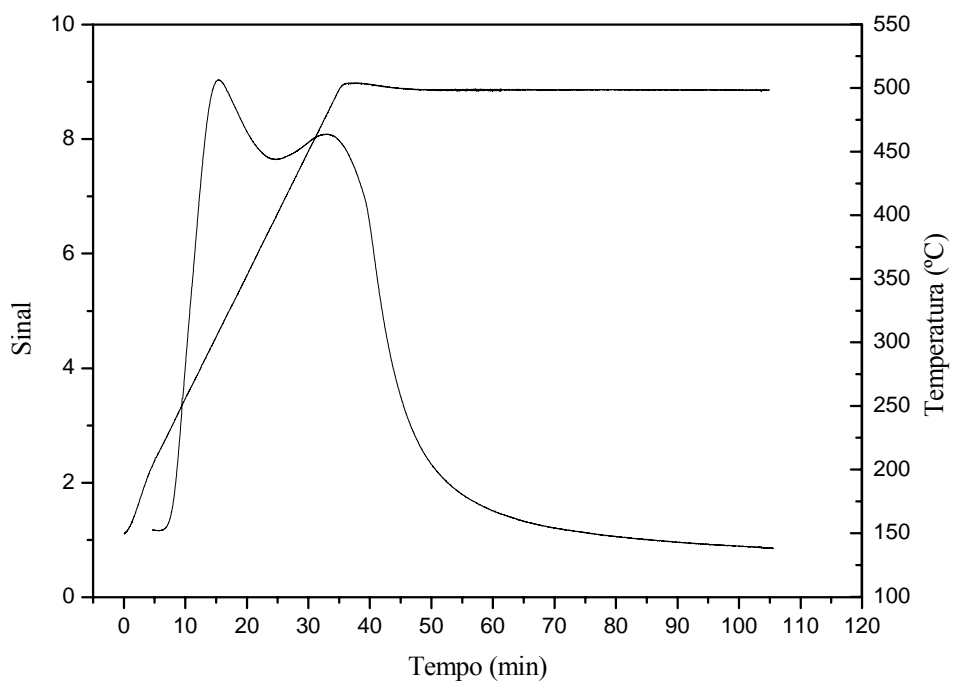


Figura 4.18 – Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da FeAPSO-34

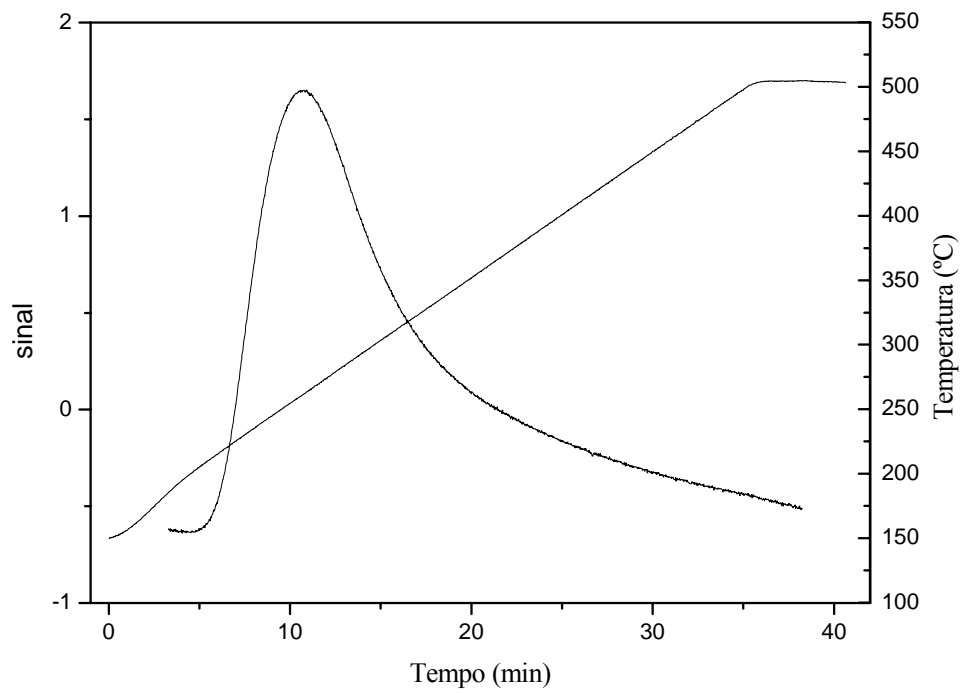


Figura 4.19 – Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da SAPO-34 (1)

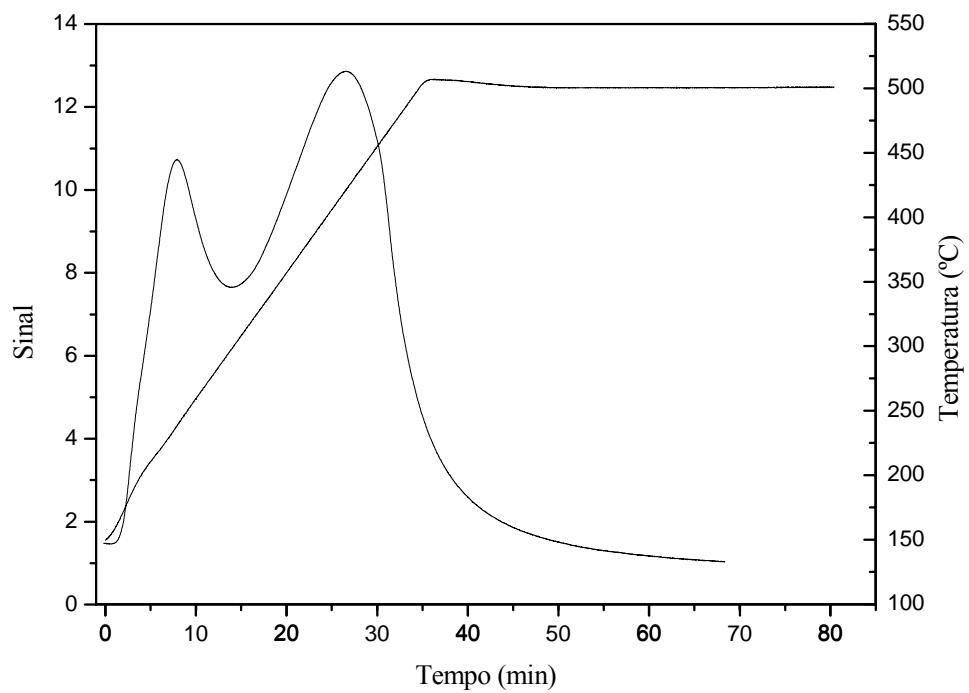


Figura 4.20 – Curva de dessorção de NH_3 a temperatura programada da CoAPSO-34

4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentados os espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas.

Observa-se, para todas as amostras a presença de picos característicos de vibrações de anéis de quatro e seis membros (região em torno de 550 cm^{-1}) característicos de uma estrutura tipo CHA.

Devido a falha do equipamento durante a leitura dos picos, alguns espectros não demonstram todos os picos característicos e nem foi possível a leitura de todas as regiões características das SAPOs-34 e MeAPSOs-34.

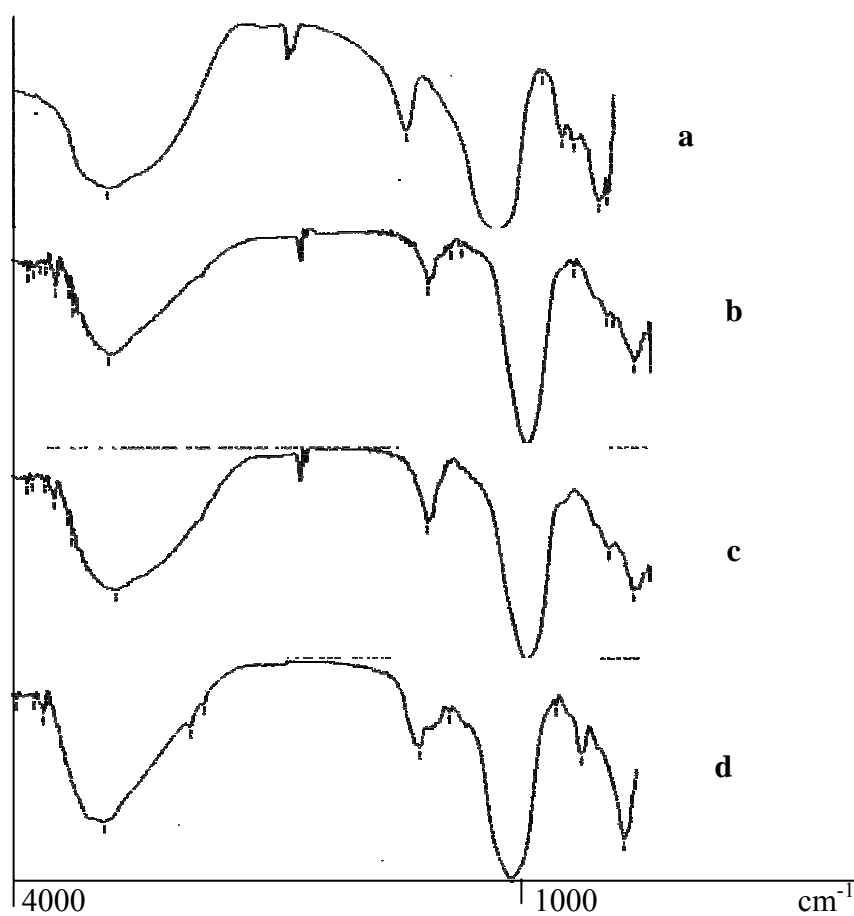


Figura 4.21 - Espectros na região do infravermelho (a) NiAPSO-34(1); (b) SAPO-34(1); (c) CoAPSO-34; (d) SAPO-34(2)

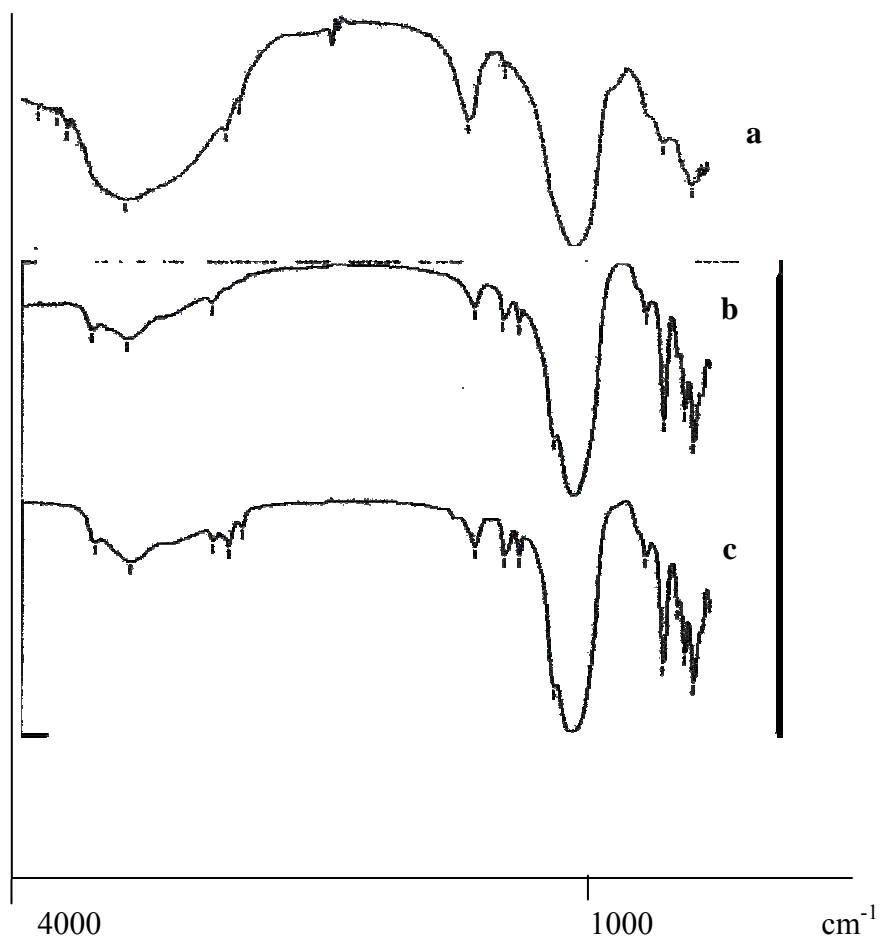


Figura 4.22 - Espectros na região do infravermelho (a) NiAPSO-34(2); (b) MnAPSO-34; (c) FeAPO-34

CAPITULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Os procedimentos de síntese utilizados resultaram em amostras com boa cristalinidade;
- A acidez das amostras depende do teor do metal incorporado e do procedimento utilizado;
- As amostras com teores mais elevados de silício, apresentam densidades de sítios ácidos mais elevados.

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.

BIBLIOGRAFIA

ASTALA, R.; AUERBACH, S. M.; MONSON, P. A.; “Density functional theory study of silica zeolite structures: stabilities and mechanical properties of sod, LTA, CHA, MOR, and MFI”, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol.108, n.26, pp.9208-9215, 2004.

BAERLOCHER, CH.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; “Atlas of zeólita framework types 5th revised editon” Elsevier, 2001.

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.

BORDIGA, S.; REGLE, L.; COCINA, D.; LAMBERTI, C.; BJORGEN, M.; LELLERUD, K. P.; “Assessing the acidity of high sílica chabazite –SSZ-13 by FTIR using CO as molecular probe: comparation with H-SAPO-34”, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol.108, n.7, pp.2779-2784, 2005b.

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.

CHEN, D.; MOLJORD, K.; FUGLERUD, T.; HOLMEN, A.; “The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction”, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.29, pp.191-203, 1999.

CHEN, D.; REBO, H. P.; GRONVOLD, A.; MOLJORD, D.; HOLMEN, A.; “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Kinetic modeling of coke formation”, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.35-36, pp.121-135, 2000.

DAHL, I. M.; MOSTAD, H.; AKPORIAYE, D.; WENDELBO, R.; “Structural and chemical influences on the MTO reaction: A comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts”. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.29, pp.185-190, 1999.

DAHL, I. M.; KOLBOE, S.; “On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34”, **Journal of Catalysis**, vol.149, pp., 458-464, 1994.

DJICUGOUE, M.A.; PRAKASH, A. M.; KEVAN, L.; “Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location and nickel concentration”, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol.104, pp.6452-6461, 2000.

DUBOIS, D.R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; AKEKKANATTU, 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”, **Full Processing Technology**, vol.83, pp.203-218, 2003.

DUMITRIU, E.; AZZOUZ, A.; HULEA, V.; LUTIC, D.; KESSLER, H.; “Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent”, **Microporous Materials**, vol.10, pp.1-12, 1997.

ELANGOVA, S. P.; OGURA, M.; ZANG, Y.; CHINO, N.; OKUBO, T.; “Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap”, **Applied catalysis B: Environmental**, vol.57, pp.31-36, 2004.

FENG, P.; BU, X.; YANG, C. S.; “Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate”, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.50, pp.145-149, 2001.

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

FREIDE, F.; MARIA, J. H.; LENG, ANTHONY, S.; GRIFFITHS; CHARLES, D.; United State Patente, US 6,903,140; 07 junho 2005.

GONZÁLES, G.; PIÑA, C.; JACAS, A.; HERNÁNDEZ, M.; LEYVA, A.; “Synthesis and characterization of ZNAPO-34 molecular sieves with CHA structure type”, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.25, pp.103-108, 1998.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; “Zeólitos – 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, pp.317-326, 2003.

HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H.; “Alkane conversion over Pd/SAPO molecular sieves: influence of acidity, metal concentration and structure”, **Catalysis Today**, vol.65, pp.17-177, 2001.

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**, vol.28, pp.19-24, 1999.

INUI, T.; KANG, M.; “Reliable procedure for the synthesis of Ni-SAPO-34 as a highly selective catalyst for methanol to ethylene conversion”, **Applied Catalysis A: General**, vol.164, pp.211-223. 1997.

JANSEN, K.; “Characterization of zeolites by SEM”, Em ROBSON, H.; LILLERUD, K. P.; editors, **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Revised Edition, pag. 55-56. Elsevier, 2001.

KAISER, STEVEN WILLIAM; Eur. Patent 426213, 1983.

KANG, M.; “Synthesis and catalytic performance on methanol conversion of NiAPSO-34 Crystals (II): Catalytic performance under various reaction conditions”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.150, pp. 205-212, 1999.

KANG, M.; LEE, C. T.; “Synthesis of Ga-Incorporated SAPO-34 (GaAPSO-34) and their Catalytic Performance on Methanol Conversion”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.150, pp.213-222, 1999.

KANG, M.; “Methanol conversion on Metal-Incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s)”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.160, pp.437-444, 2000.

KARGE, H. G.; “Characterization by IR spectroscopy”, Em ROBSON, H.; LILLERUD, K. P.; editors, **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Revised Edition, pag. 69-71. Elsevier, 2001.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; COTTAGE, V.; US Patent, 4,400,871, 1984.

LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; FLANIGEM, E. M.; Eur. Patente, 121.232, 1987.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; “Modificação de Zeólitas para uso em Catálise”, **Química Nova**, vol.24, n.6, pp. 885-892, 2001.

MALLA, P. B.; DOMARNENI, S.; “Effect of Pore Size on the chemical Removal of Organic Template Molecules from Synthetic Molecular Sieves”, **Zeolites**, vol.15, pp.324-332, 1995.

MARCHESE, L.; CHEN, J.; WRIGHT, P. A.; THOMAS, J. M.; “Formation of H₃O⁺ at Brönsted site in SAPO-34 catalysts”, **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 97, n° 31, pp.8109-8112, 1993.

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.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; “Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho”, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, edição especial, maio, 2001.

MCCUSKER, K. L.; “Product characterization by x-ray powder diffraction”, Em ROBSON, H.; LILLERUD, K. P.; editors, **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Revised Edition, pag. 47-49. Elsevier, 2001.

MEES, F. D. P.; VOORT, P. V. D.; COOL, P.; MARTENS, L. R. M.; JANSSEN, M. J. G.; VERVERCKMOES, A. A.; KENNEDY, G. K.; HALL, R. B.; WANG, K.; VANSANT, E. F.; “Controlled reduction of the acid site density of SAPO-34 molecular

sieve by means of silanation and disilanation”, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol.107, n.14, pp.3161-3167, 2003.

MERTENS, M.; MARTENS, J. A.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A.; “Effects of substitution in SAPO-n frameworks on their properties as acid catalysts”, Em BARTHOMEUF, D.; DEROUANE, E. G.; HOELDERICH, W.; editors, **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves. Relations between the Physico-chemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality**, pag. 1-52. Plenum Press, New York, 1990.

NAKAYAMA, H.; KATAOKA, H.; TAKETANI, Y.; SUMITA, C.; TSUHAKO, M.; “Synthesis of a New Template-free Microporous Silicoaluminophosphate (SiAlP₃O₁₃) and its Characterization by Solid-state NMR”, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.21, pp.7-15, 2002.

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.

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.

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.

TAN, J.; LIU, Z.; BAO, S.; LIU, S.; HAN, S.; HE, C.; ZHAI, R.; “Crystallization and Si incorporation Mechanisms of SAPO-34”, **Microporous and Mesoporous Materials** vol.53, pp.97-108, 2002.

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

TUSAR, N. N.; KAUCIC, V.; GEREMIA, S.; VLAIC, G.; “AZinc-rich CHA-type Aluminophosphate”, **Zeolite**, vol.15, pp.708-713, 1995.

VAUGHAN, D. E. W.; TREACY, M. M. J.; NEWSAM, J. M.; “Recent advance in techniques for characterizing zeólita structures.” Em BARTHOMEUF, D.; DEROUANE, E. G.; HOELDERICH, W.; editors, **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves. Relations between the Physico-chemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality**, pag.99-120. Plenum Press, New York, 1990.

VÉDRINE, J.C.; “Recent progress in the understanding of chemical properties of zeolites”. Em BARTHOMEUF, D.; DEROUANE, E. G.; HOELDERICH, W.; editors, **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves. Relations between the Physico-chemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality**, pag.121-143. Plenum Press, New York, 1990.

VISTAD, O. B.; AKPORIAYE, 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", **The Journal of Physical. Chemistry B**, vol.105, n.50, pp.12437-12447, 2001.

VISTAD, O. B.; AKPORIAYE, D. E.; TAULELLE, F.; LILLERUD, K. P.; "In situ NMR of SAPO-34 Crystallization", **Chemical Material**, vol.15, n.8, pp.1639-1649, 2003.

VISTAD, O. B.; AKPORIAYE, D. E.; TAULELLE, F.; LILLERUD, K. P.; "Morpholine, an in situ ¹³C NMR pH meter for hydrothermal crystallogenesis of SAPO-34", **Chemical Material**, vol.15, n.8, pp.1650-1654, 2003b.

WATANAVE, Y.; KOIWAI, A.; TAKEUCHI, H.; HYODO, S.A.; NODA, S.; "Multinuclear NMR studies on the thermal stability of SAPO-34", **Journal of Catalysis**, vol.143, pp.430-436, 1993.

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.

WILSON, S. T.; BARGER, P.; "The Characteristics of SAPO-34 Which Influence the Conversion of Methanol to light Olefins", **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.29, pp.117-126, 1999.

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.

ZAMADIES, M.; CHEN, X.; KEVAN, L.; "Study of Cu(II) Location and adsorbate Interaction in CuH-SAPO-34 Molecular Sieve by Electron Spin Resonance and Electron Spin Modulation Spectroscopies", **The Journal of Physical Chemistry**, vol.96, n.6, pp.2652-2657, 1992.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; WHITTAKER, A. K.; DRENNAN, J.; XU, H.; "Influence of synthesis parameters on the formation of mesoporous SAPOs", **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.55, pp.51-62, 2002.