



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE CATALISADORES
NiW SUPORTADOS EM SAPO-5 PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO
ÚMIDA**

PRISCILA DE SOUSA BEZERRA NOBREGA

CAMPINA GRANDE, PB

FEVEREIRO, 2014

PRISCILA DE SOUSA BEZERRA NOBREGA



**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE CATALISADORES
NiW SUPORTADOS EM SAPO-5 PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO
ÚMIDA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof.^a. Dr.^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

CAMPINA GRANDE, PB

FEVEREIRO, 2014

*2014
62.097.31(119)
11x54*



N754a Nóbrega, Priscila de Sousa Bezerra.
Avaliação de propriedades superficiais de catalisadores NiW suportados em SAPO-5 preparados por impregnação úmida / Priscila de Sousa Bezerra Nóbrega. - Campina Grande, 2014. 87 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
"Orientação: Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho".
Referências.

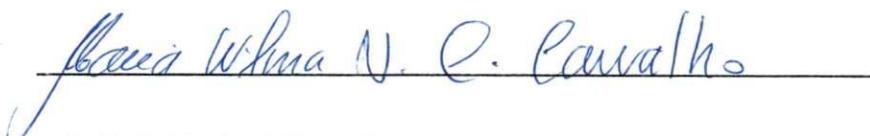
1. Catalisadores. 2. Catalisadores NiW. 3. Impregnação Úmida. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 66.097.3(043)

PRISCILA DE SOUSA BEZERRA NOBREGA

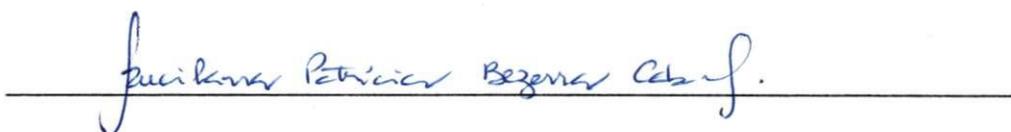
**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE CATALISADORES
NiW SUPORTADOS EM SAPO-5 PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO
ÚMIDA**

BANCA EXAMINADORA



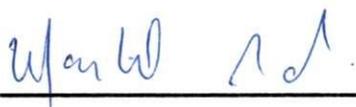
Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Carvalho (UAEQ/CCT/UFCG)

(Orientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral (UAEM/CCT/UFCG)

(Examinadora externa)



Prof^ª. Dr^ª. Maristela Alves da Silva (Departamento de Química/UEPB)

(Examinadora externa)



**Pesquisador Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
(UAEMa/CCT/UFCG)**

(Examinador externo)

“Nenhum sucesso na vida compensa o fracasso no lar”

(David O. McKay)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me deu sabedoria, sanidade, coragem, força e perseverança pra alcançar minhas metas.

Ao meu esposo Jardel Nobrega pela persistência, paciência, apoio, dedicação, companheirismo e amor, em todos os momentos.

Aos meus filhos pelo amor e por me lembrarem de que preciso ser cada dia melhor para dar-lhes o exemplo.

Aos meus pais Edmundo e Diana pela oportunidade, apoio e por acreditarem em mim, investindo em minha educação e cuidando dos meus filhos para que eu pudesse estudar.

As minhas irmãs Cíntia, Lílian, Natália, Cindy e Izis pelo incentivo e pelo apoio com meus filhos.

A minha tia Salete e prima Ainá pelo amor e dedicação aos meus filhos.

A professora Wilma pela confiança, orientação e apoio no desenvolvimento do trabalho e na prioridade a família.

A professora Rucilana Patrícia pelo apoio, paciência, incentivo e amizade.

Ao Pesquisador Kleberson pelas dúvidas sanadas, análises realizadas, conversas no LabCAB e amizade.

A amiga Clarice Rocha que apesar da distância nunca parou de me incentivar a buscar o mestrado.

As amigas Fabiana Medeiros e Janaína Menezes pelo incentivo, amizade, ajuda, pelo conhecimento compartilhado, pelos momentos de distração e conversas agradáveis.

Aos amigos Erivaldo, Lílian, Claudinha, Patrícia, Joseane, Rochélia e Henrily pelo conhecimento compartilhado, e momentos juntos.

Aos amigos de Engenharia de Petróleo Vinícius, Renan e Sammyra pelas novas amizades conquistadas.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade para desenvolvimento do projeto.

A Maricé pela atenção, preocupação e simpatia.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química/UFCG.

Ao coordenador Marcos Vinicius do Laboratório CERTbio da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pela amizade e pelas análises realizadas.

Ao professor Gelmires do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa), pelas análises realizadas.

A professora Ana Cistina F. de M. Costa do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UAEMa pela caracterização das amostras.

A professora Rucilana, professora Maristela e ao pesquisador Kleberson membros da banca examinadora pela leitura e críticas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

O acelerado desenvolvimento industrial e a preocupação com o meio ambiente exige que as indústrias busquem processos químicos mais rápidos, de baixo custo, eficientes e que não prejudiquem o ambiente. Logo, a catálise, através do catalisador veio a acelerar as reações químicas proporcionando agilidade nos processos químicos, pouca produção de resíduos, diminuição da quantidade de matéria-prima utilizada e energia gastos para a obtenção de produtos desejados. Os silicoaluminofosfatos (SAPO's) são peneiras moleculares que geram grande interesse por suas possíveis aplicabilidades na indústria química. O SAPO-5 é um membro da família silicoaluminofosfato, é um material microporoso de poro grande e com teores de silício variáveis possuindo assim uma acidez moderada. Ele pode ser utilizado como catalisador e como suporte de metais para formação de catalisadores, gerando interesse por suas propriedades semelhantes aos das zeólitas. Este trabalho tem como objetivo utilizar o SAPO-5 como suporte para metais. O suporte SAPO-5 foi sintetizado pelo método hidrotérmico bifásico. A combinação de metais escolhidos para a formação do catalisador, expressadas como óxidos, foi NiO-WO₃. Uma série de catalisadores NiW suportados em SAPO-5, com composições de 5, 10 e 15 wt.% de WO₃ e 2 wt.% de NiO, foram preparados por impregnação sequencial úmida dos materiais utilizando soluções aquosas precursoras de Ni(NO₃)₂.6H₂O e H₂WO₄. O suporte e os catalisadores sintetizados foram analisados pelas técnicas: DRX, EDX, MEV, FTIR, TG e BET. Os resultados obtidos através das caracterizações indicaram que o SAPO-5 cristalino foi obtido e que após calcinação o material ficou mais ordenado, indicando melhorias na cristalinidade. Através das curvas de difração de raios-X dos catalisadores NiW observou-se uma diminuição dos picos característicos do SAPO-5, pelo MEV verificou-se aglomerados dos óxidos impregnados. Pelo EDX observou-se que o SiO₂ diminuiu consideravelmente com o aumento do teor do WO₃. A amostra do BET apresentou uma diminuição no volume de poro e diâmetro dos poros com a impregnação do WO₃ e NiO. O catalisador SAPO-5/NiW teve suas propriedades superficiais afetadas pela impregnação como esperado.

Palavras – chave: Peneira molecular, catalisadores bimetálicos, impregnação.

ABSTRACT

The fast industrial development and the increased concern about environment require industries seek faster chemicals processes without higher costs, efficient and do not harm the environment. Thus, catalysis, through the catalyst came to accelerate chemical reactions providing agility in chemical processes, low waste production, reducing the amount of raw material and energy costs for obtaining the expected product. The silicoaluminophosphates (SAPO's) are molecular sieves that generate great interest for their potential industry applicability. The SAPO-5 is a member of the family of silicoaluminophosphates, is a microporous material with large pore and possess a variable silicon content, therefore a mild acidity. It can be used as catalyst and as a supported metal catalyst, generating interest for their properties similar to those of zeolites. The SAPO-5 was used as metal support. The SAPO-5 support was synthesized by biphasic hydrothermal method. The combination of metals selected for the formation of the catalyst, expressed as oxides, was NiO – WO₃. A series of catalysts NiW supported on SAPO-5, compositions with 5, 10 and 15 wt.% of WO₃ e 2 wt.% of NiO, were prepared by sequential incipient wetness impregnation of the materials with aqueous solution of Ni(NO₃)₂.6H₂O and H₂WO₄. The support and catalysts were analyzed by several techniques such as: XRD, EDX, SEM, FTIR, TG and BET. The results obtained by characterization indicated that crystalline SAPO-5 was obtained and after its calcination the material was more organized than before, what indicate better crystallinity. The XRD of NiW catalysts showed a decrease of the characteristics peaks of SAPO-5, it was found by SEM agglomerates impregnated oxides. The EDX revealed that the SiO₂ decrease considerably with increasing contente of WO₃. The BET sample showed a decrease in pore volume and in pore diameter by impregnation of NiO and WO₃. The SAPO-5/NiW catalyst had its surface properties affected by impregnation as expected.

Keywords: Molecular sieves, bimetallic catalysts, impregnation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.....	26
Figura 2 - Rede cristalina dos aluminofosfatos.....	28
Figura 3 - Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos $AlPO_4$'s.....	30
Figura 4 - Estrutura do SAPO – 5 vista ao longo do eixo [010].....	35
Figura 5 - Curvas de difração de raios - X da amostra padrão do SAPO-5.....	35
Figura 6 - Isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.....	47
Figura 7 - Fluxograma para a síntese do SAPO-5.....	49
Figura 8 - Determinação do volume poroso do suporte SAPO-5.....	51
Figura 9 - Impregnação do suporte SAPO-5 com o ácido tungstístico.....	51
Figura 10 - Curvas de difração de raios - X do SAPO-5 não calcinado.....	55
Figura 11 - Curvas de difração de raios - X do SAPO-5 calcinado.....	56
Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura do SAPO-5 calcinado com ampliações 500 x (a) e 1000 x (b).....	57
Figura 13 - Espectro do FTIR do SAPO-5 não calcinado.....	58
Figura 14 - Espectro do FTIR do SAPO-5 calcinado.....	59
Figura 15 - Curvas termogravimétricas do SAPO-5 não calcinado (TGA).....	60
Figura 16 - Curvas termogravimétricas do SAPO-5 calcinado (TGA).....	61
Figura 17 - Curva da isoterma do SAPO-5.....	62
Figura 18 - Curvas de difração de raios – X do trióxido de tungstênio.....	63
Figura 19 - Curvas de difração de raios – X do óxido de níquel.....	64

Figura 20 - Curvas de difração de raios - X do catalisador com 5 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).....	65
Figura 21 - Curvas de difração de raios - X do catalisador com 10 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).....	66
Figura 22 - Curvas de difração de raios - X do catalisador com 15 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).....	66
Figura 23 - Micrografia do catalisador com 5 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO com ampliações 500 x (a) e 1000 x (b).....	69
Figura 24 - Micrografia do catalisador com 10 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO, com ampliações 500 x (a) e 1000 x (b).....	69
Figura 25 - Micrografia do catalisador com 15 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO, com ampliações 500 x (a) e 1000 x (b).....	69
Figura 26 - Espectro do FTIR do catalisador com 5 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO.....	70
Figura 27 - Espectro do FTIR do catalisador com 10 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO.....	71
Figura 28 - Espectro do FTIR do catalisador com 15 wt.% de WO_3 e 2 wt.% de NiO.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo.....	22
Tabela 2 - Atribuição para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho (FTIR) para zeólitas e outras peneiras moleculares.....	46
Tabela 3 - Teores dos óxidos nos catalisadores suportados.....	52
Tabela 4 - Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado, expressos em óxidos.....	56
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do suporte SAPO-5.....	62
Tabela 6 - Análise química dos catalisadores preparados e calcinado, expressos em óxidos.....	67
Tabela 7 - Análise química do SAPO-5 calcinado e dos catalisadores preparados, expressos em óxidos.....	68
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas dos catalisadores preparados.....	72

LISTA DE SIGLAS

Å	Angstrom
AFI	Aluminophosphato number five
ALPO ₄	Alumínofosfatos
ATR	Método de pó
β	Zeólita Beta
BET	Brunauer, Emmett and Teller
CoAPO	Cobaltoaluminofosfato
CH ₄	Metano
CTMABr	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
DME	Dimetiléter
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada da termogravimetria
EDX	Energia dispersiva de raios-X
EIAPO	Alumínofosfato com elementos da tabela periódica
FSAPO-5	Silicoaluminofosfato n°5 em meio com ácido fluorídrico
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HCC	Hidrocraqueamento
HF	Ácido fluorídrico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MCM-41	Matriz de Composição da Mobil n° 41
MeAPO	Metalaluminofosfato
MEL	Zeólita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS1	Mecanismo de substituição 1
MS2	Mecanismo de substituição 2
MS3	Mecanismo de substituição3
MoO ₃	Óxido de molibdênio

μm	Micrometro
Nm	Nanômetro
N_2	Nitrogênio
NiO	Óxido de níquel
NiMo	Níquel e Molibdênio
NiW	Níquel e tungstênio
PAP	p-aminofenol
PET	Polietileno Tereftalato
SAPO-n	Silicoalumiofosfato
SAPO-5	Silicoaluminofosfato n°5
SiO_2	Sílica
Si/Al	Razão silício-alumínio
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
TG	Termogravimetria
TO_4	Unidades primárias de tetraedros em uma rede tridimensional de materiais microporosos
US-Y	Ultrastable Zeolite (Zeólita Y ultraestável)
WO_3	Trióxido de Tungstênio
WS1	SAPO-5 impregnado com 5% WO_3 e 2% NiO
WS2	SAPO-5 impregnado com 10% WO_3 e 2% NiO
WS3	SAPO-5 impregnado com 15% WO_3 e 2% NiO
wt. %	Porcentagem em peso
WZ	Zeólita tungstada
ZSM-5	Zeólita n°5 (zeolite socony mobil-5)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVOS.....	18
1.1.1 Objetivo Geral.....	18
1.1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 CATÁLISE.....	19
2.2 CATALISADORES.....	19
2.3 APLICABILIDADE DOS CATALISADORES.....	20
2.3.1 Aplicações Ambientais.....	20
2.3.2 Refino do Petróleo.....	21
2.3.3 Petroquímica.....	23
2.3.4 Química Fina.....	23
2.3.5 Aplicação Emergente em Energia e Meio Ambiente.....	24
2.3.6 Energia Sustentável.....	24
2.4 PENEIRAS MOLECULARES.....	24
2.4.1 $AlPO_4$	27
2.4.2 SAPO.....	28
2.4.3 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DOS SAPO'S.....	34
2.4.4 SAPO-5.....	34
2.4.4.1 SÍNTESE DO SAPO-5.....	36
2.4.4.2 APLICAÇÕES DO SAPO-5.....	38
2.4.4.3 INCORPORAÇÃO DOS METAIS AO SUPORTE.....	39
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
2.5.1 Difração de raios-X (DRX).....	43
2.5.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX).....	44
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
2.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
2.5.5 Análise termogravimétrica (TG).....	46
2.5.6 Análise Textural (BET).....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 SÍNTESE DO SUPORTE SAPO-5.....	49

3.2 PREPARO DOS CATALISADORES NiW/SAPO-5.....	50
3.2.1 Impregnação via úmida.....	50
3.2.2 Impregnação do ácido tungstíco.....	50
3.2.3 Impregnação o óxido de níquel.....	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E CATALISADORES.....	52
3.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	52
3.3.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX).....	53
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	53
3.3.5 Análise termogravimétrica (TG).....	53
3.3.6 Análise Textural (BET).....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE.....	55
4.1.1 Difração de raios-X (DRX).....	55
4.1.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX).....	56
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	58
4.1.5 Análise termogravimétrica (TG).....	60
4.1.6 Análise Textural (BET).....	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES NiW/sapo-5.....	63
4.2.1 Difração de raios-X (DRX).....	63
4.2.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX).....	67
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
4.2.5 Análise Textural (BET).....	71
5. CONCLUSÃO.....	73
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

As inovações tecnológicas e informações cada vez mais acessíveis e rápidas facilitam a vida humana. Atualmente grande parte dos utensílios domésticos, roupas, entre outras coisas são provenientes dos derivados do petróleo, tornando-o uma fonte de energia importante já que seus derivados estão sendo utilizados de várias formas na vida moderna. Além disso, pesquisas realizadas pela Agência Internacional de Energia (AIE) mostraram que a procura por energia primária em 2030 será 50 % mais elevada do que em 2005. A contribuição de outros combustíveis como álcool e gás natural irá aumentar, porém a contribuição do petróleo continuará a dominar o setor de transporte, embora se espere uma pequena queda devido ao aumento da contribuição dos biocombustíveis (SHIMADA *et al.*, 2008).

Para seguir o ritmo acelerado do mundo atual as indústrias recorrem a catálise para obtenção de reações mais rápidas e eficientes, com obtenção de produtos desejáveis, evitando o alto consumo de matéria-prima e energia, com baixa geração de resíduos, proporcionando assim, redução de custos e favorecendo o meio ambiente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Os catalisadores são muito bem empregados na destruição de poluentes, nas refinarias pela conversão do óleo cru em frações leves do petróleo, em petroquímicas, química fina e na maioria das reações biológicas. As peneiras moleculares utilizadas em indústrias modernas são conhecidas como zeólitas, pois, elas podem ser obtidas naturalmente ou por via de síntese. Elas possuem seletividade e atividade ácida muito forte, e são materiais microporosos que formam canais regulares com diâmetros de poro muito pequenos. As zeólitas de uso convencional têm poros de até 1nm (WEITKAMP, 2000).

As peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas (SAPO's) se tornaram uma atrativa opção na indústria catalítica, pois possuem funções similares às zeólitas, como atividade ácida moderada e diâmetro de poro na faixa de 0,3 - 0,8 nm. O SAPO-5 é um membro da família do silicoaluminofosfato com cristais de poro grande e teor de silício elevado, já reconhecido em escala laboratorial, pela sua boa atuação na alquilação de aromáticos, conversão de metanol em

olefinas leves, isomerização de n-alcanos, produção do p-xilenos, entre outros (SEELAN e SINHA, 2004).

O SAPO-5 pode ser utilizado também como um suporte para metais. O metal, sendo a fase ativa, proporcionará uma função hidrogenante-desidrogenante, e o suporte irá sustentar a fase ativa, conferir porosidade e resistência ao catalisador além de uma função ácida (CORMA *et al.*, 1995).

A introdução de dois metais em um mesmo suporte torna-o um catalisador bimetalico podendo aumentar a seletividade e atividade de um catalisador e ainda promover a redução de custos pela utilização de uma menor quantidade de um material muito ativo, porém de alto custo, já que outro metal fará parte do catalisador (GUINET *et al.*, 1993).

Os catalisadores de hidrorrefino, por exemplo, podem ser compostos por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente com Co ou Ni, os quais integram sua fase ativa, podendo ainda serem utilizados catalisadores a base de metais nobres (CABRAL, 2008). Entre os procedimentos utilizados para incorporar esses compostos de metais está a impregnação, que consiste em colocar compostos metálicos em contato com um suporte. A impregnação pode ocorrer de duas maneiras: impregnação ao ponto úmido e com excesso de solução (CORDEIRO, 1995).

Em trabalhos realizados nos últimos anos no LabCAB/UFCG por pesquisadores (CABRAL, 2008; AZEVEDO JÚNIOR, 2009) utilizando catalisadores do tipo NiMoSAPO-5, tem-se observado que após a inserção da fase ativa (Ni e Mo), o suporte sofre danos nas suas propriedades superficiais, fato que autores (THORET *et al.*, 1993; OKAMOTO, 1998; CAMBLOR *et al.*, 1998) atribuem a destruição parcial do suporte e ao bloqueio parcial dos poros.

Devido à necessidade da manutenção da fase cristalina do catalisador após a inserção de óxidos de metais, este trabalho tem como proposta a avaliação das propriedades superficiais de catalisadores NiW suportados em SAPO-5 preparados por impregnação via úmida, com diferentes teores de Ni e W.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese da peneira molecular microporosa SAPO-5, a qual será utilizada como suporte de catalisador NiW, e será submetida a avaliação de suas propriedades superficiais, entre elas a manutenção da fase cristalina após a inserção dos óxidos de Ni e W.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o suporte SAPO-5;
- Impregnar o SAPO-5 com os metais Ni e W por via úmida;
- Avaliar as propriedades estruturais do suporte e dos catalisadores;
- Identificar a composição química do suporte e dos catalisadores;
- Avaliar as propriedades texturais;
- Avaliar a morfologia das partículas do suporte.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CATÁLISE

Pela definição da IUPAC (1976), a catálise é o fenômeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo.

O catalisador participa no mecanismo da reação formando ligações químicas com um ou mais reagentes proporcionando um novo percurso para sua conversão em produtos, energeticamente mais favorável, diminuindo a energia de ativação e conseqüentemente aumentando a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico.

A catálise pode ser caracterizada de acordo com as fases existentes no sistema catalítico e se os reagentes ou produtos mudam de fase durante a reação. Na catálise homogênea o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase. Porém, quando a catálise é heterogênea os reagentes e o catalisador se encontra em fases diferentes; a reação ocorrerá na interface entre as fases e a existência de sítios ativos na superfície do catalisador é característica neste sistema catalítico (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

2.2. CATALISADORES

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico através da diminuição da energia de ativação da reação (CHELLAPPA, 2009).

Cada catalisador tem duas propriedades importantes, a seletividade, que favorece uma entre várias reações possíveis; e a atividade, que é medida pelo seu efeito sobre a velocidade da reação. A atividade catalítica de um catalisador está em sua superfície e por isso o catalisador sólido precisa apresentar uma superfície extensa e acessível aos reagentes. Os catalisadores industriais podem ser classificados como catalisadores mássicos e suportados. Os catalisadores mássicos são constituídos exclusivamente por substâncias ativas as quais incluem metais ou óxidos metálicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Os catalisadores suportados são os materiais nos quais as espécies ativas são dispersas, apresentam maior estabilidade térmica e química, alta área superficial e uma grande vantagem, pois são de fácil separação do meio reacional e tem capacidade de ser reciclado (PRADO, 2003).

A utilização de catalisadores permite não só aumentar a velocidade das transformações químicas como também orientar o processo para a formação do produto pretendido. Logo, os processos catalíticos são mais eficientes em termos de custos, pois consomem menos matéria-prima e energia; e em termos ambientais produzindo menor quantidade de resíduo (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

2.3. APLICABILIDADE DOS CATALISADORES

Mais de 80% de todos os processos industriais são processos catalíticos, a muitos deles usam a zeólita como principal catalisador. O número de processos industriais baseados na catálise heterogênea está aumentando, não só nas áreas do refino de petróleo e petroquímicas, mas também em novos campos emergentes (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

2.3.1. Aplicações ambientais

A fotocatalise heterogênea é um exemplo de utilização de catalisadores em reações que vem sendo estudada desde a década de setenta com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos visando à transformação de energia solar em química. Foi então que em 1983, a fotocatalise heterogênea ganhou destaque nas pesquisas de descontaminação ambiental pela sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Morais, (2010) estudou a aplicação da fotocatalise heterogênea, utilizando-se do TiO_2 como fotocatalisador para remoção de cor de um efluente sintético contendo corantes de uma indústria de cosméticos, obtendo-se uma remoção de cor de 80% com 15 minutos de irradiação. A diminuição dos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO), em aproximadamente 80%,

demonstra que o efluente foi efetivamente oxidado. O valor encontrado na relação DQO/DBO para o efluente inicial demonstra que este não é biodegradável, porém após o tratamento esta relação mostra que o efluente se tornou biodegradável. O efluente bruto apresentou uma leve ecotoxicidade enquanto que após o tratamento não houve ecotoxicidade alguma. Conclui-se com esse estudo que o método da fotocatalise heterogênea removeu a cor do efluente, tornou-o mais biodegradável e removeu sua ecotoxicidade.

2.3.2. Refino do petróleo

A catálise heterogênea é principalmente utilizada no refino do petróleo, pois este é constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos), podendo ser classificado como leve ou pesado em relação à quantidade de constituintes com baixo ponto de ebulição e densidade relativa (MOREIRA, 2006). As centenas de compostos químicos contidas no petróleo são dificilmente separadas em componentes puros. Logo, o petróleo é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos, como mostrado na Tabela 1 (SANTOS, 2005).

Por causa de todos esses derivados provenientes do petróleo, o refino do petróleo é um dos processos mais visados hoje, pela utilidade dos derivados do petróleo não só como combustível mais como matéria-prima para comódites indispensáveis para a humanidade contemporânea como polímero plástico.

A unidade de hidrorrefino ainda é a principal unidade de conversão em muitas refinarias, pois são capazes de processar grandes quantidades de frações de óleo pesado. Elas também são capazes de direcionar a produção preferencialmente para gasolina, diesel, ou pode maximizar a produção de propileno, sem muitas modificações na unidade ou nas condições de operação. Nos esquemas modernos de refinaria, o hidrocraqueamento é um processo chave altamente versátil, o qual viabiliza a conversão de uma ampla variedade de baixa qualidade de matéria-prima como, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo, e resíduos pesados em produtos leves com alto valor agregado, principalmente combustível de transporte. Além disso, durante a operação de hidrocraqueamento compostos contendo enxofre e nitrogênio são removidos e

saturação de aromáticos também é conseguida. Os catalisadores do hidrocrackeamento são bifuncionais, compreendendo uma função ácida e uma função hidrogenante-desidrogenante (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C ₁ – C ₂	Gás combustível
Gás Liquefeito de petróleo – GLP	até 40	C ₃ – C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustíveis de automóveis, solvente.
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de avião e jato.
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificante.
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: THOMAS, 2001

Souza *et al.*, (2003) estudaram o craqueamento catalítico da fração de hidrocarbonetos C_{5+} sobre zeólita HZSM-5 o que levou a formação de produtos como eteno, etano, propeno, propano, butano e isobutano, atingindo valores máximos de conversão à 450°C, de 74,38%.

2.3.3. Petroquímica

Na petroquímica os catalisadores são utilizados na produção de para-xileno que é o isômero do xileno mais valioso, pois é usado na produção de ácido tereftálico e dimetiltereftalato, os quais são intermediários na produção de polietileno tereftalato (PET) mais usados em fibras de poliéster, plásticos moldados e filmes. Na alquilação de aromáticos, produzindo etilbenzeno principalmente usado como intermediário na produção de estireno, um importante monômero do ponto de vista industrial. Na produção de cumeno, que é um intermediário para a produção de fenol e acetona (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

Segundo Martínez e Corma, (2005) a ZSM-5 é o componente zeolítico preferido como catalisador usado no processo de desalquilação de etilbenzeno (EB). Nesse processo o EB é convertido em benzeno e etileno de alta pureza e não é termodinamicamente limitado permitindo conversões maiores que 70%.

2.3.4. Química Fina

Na produção de química e química fina os catalisadores heterogêneos são materiais muito atrativos por causa de sua variedade de dimensões de poros, o que proporciona a hidroxil alquilação de compostos aromáticos, acetalização de compostos carbonílicos, reações de isomerização, a conversão de hidrocarbonetos policíclicos para químicos especiais, entre outros. Entre os processos realizados na química fina estão: a síntese de trioxiano, a isomerização de óxido de n-pinene, e a produção de metil metacrilato (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

Jury *et al.*, (2013) mostraram que as conversões de estireno, sob irradiação de micro-ondas foram de 9,0% para a zeólita MEL e de 7,3% para a

zeólita FAU, observando-se seletividade de 100% para as duas zeólitas utilizadas.

2.3.5. Aplicação emergente em energia e meio ambiente

Na emergente aplicação em energia e meio ambiente os catalisadores podem ser utilizados na conversão de gás natural já que ele é uma fonte alternativa atrativa para combustível e produção de químicos devido a sua abundância em reservatórios naturais. Na conversão de metanol para olefinas e metanol para gasolina, já que o metanol é produzido do gás de síntese, o qual é obtido pelo gás natural, ou pela reforma do carvão ou até mesmo pela gaseificação da biomassa lignocelulósica. A conversão de metanol para olefinas ou em gasolina de alta qualidade traz componentes altamente valiosos para a indústria petroquímica (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

2.3.6. Energia sustentável

Na aplicação em energia sustentável com a produção catalítica de biodiesel de alta qualidade através da conversão de biomassa (MARTÍNEZ e CORMA, 2011).

Wei *et al.*, (2013) estudaram a esterificação do ácido esteárico com etanol sobre uma resina de ácido aminofosfônico (D418), sob irradiação de micro-ondas. Observaram que o D418 exibiu um ótimo desempenho na formação de acetato de estereato, e a taxa de conversão de ácido esteriático atingiram mais que 90%.

2.4. PENEIRAS MOLECULARES

A estilbita foi o primeiro material zeolítico descoberto em 1756 como uma nova classe de minerais aluminossilicato hidratada de alcalino e alcalino terrosos. Em 1840, Damour observou que os cristais zeolíticos tinham a capacidade reversível de desidratação sem nenhuma mudança aparente na transparência e morfologia. Após observar que vários líquidos eram absorvidos pela zeólita desidratada, Friedel, em 1896, desenvolveu a ideia de que a estrutura da zeólita desidratada consistia de uma estrutura esponjosa aberta.

átomo de silício ou alumínio (aluminossilicatos), unido entre si por átomos de oxigênio (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Com contínuas descobertas de materiais microporosos contendo outros elementos além de silício e alumínio, surgiu a necessidade de um termo que diferenciarem as zeólitas (aluminossilicatos) dos outros tipos de materiais microporosos.

Em 1932, McBain estabeleceu o termo “peneiras moleculares” para definir materiais sólidos porosos que agem como peneiras em escala molecular. Uma estrutura de peneira molecular é baseada em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio contendo elementos do tipo (TO_4) , onde T representa o átomo central do sítio tetraédrico. Os cátions que irão ocupar estes sítios são: Si^{+4} e Al^{+3} , que compõem as zeólitas, e outros tipos de cátions, os quais não precisam ser isoeletrônicos com o Si^{+4} ou o Al^{+3} , mas necessitam ter a capacidade de ocupar os sítios na estrutura. Entre as classes das peneiras moleculares estão os silicatos, os metalossilicatos, os metaloaluminatos, os aluminofosfatos, os silico- e metal-aluminofosfatos bem como as zeólitas (SZOSTAK, 1989).

Os materiais porosos são classificados de acordo com suas dimensões como: macroporosos, materiais com diâmetro de poro excedendo 0,05 μm ou 50 nm (500 Å); microporosos, materiais com diâmetro de poro 2,0 nm (20 Å); e mesoporosos, materiais com diâmetro de poro intermediário (IUPAC, 1972). Como podemos ver na Figura 1.

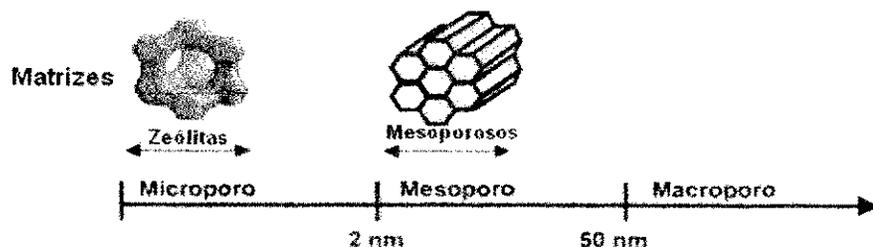
As peneiras moleculares fazem parte de uma família de materiais porosos que possuem a capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve a existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas (FÉLIX, 2009). A presença destes canais e cavidades faz com que as peneiras moleculares apresentem alta área superficial e microporosidade, propriedades estas, que são estas responsáveis

Em 1925, Weigel e Steinhoff relataram o primeiro efeito de peneira molecular (BEKKUM *et al.*, 1991).

As zeólitas são sólidos microporosos cristalinos, de rede tridimensional ordenada com sistemas de canais e/ou cavidades. Essa rede tridimensional é formada por unidades primárias de tetraedros TO_4 , onde T representa um

pela utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes importantes (BENVINDO, 2006).

Figura 1 - Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.



Fonte: SILVA, 2013

As zeólitas são materiais microporosos bem conhecidos pelas suas propriedades catalíticas em virtude de sua rede cristalina de aluminossilicatos e sua utilização na indústria petrolífera impulsiona estudos de pesquisas relacionadas aos melhoramentos da própria zeólita e de novas peneiras moleculares com possíveis aplicações nessa área.

Ellis *et al.*, (1992) utilizaram a peneira molecular mordenita no fracionamento de hidrocarbonetos mono aromáticos de um óleo cru onde foi observado que os isômeros de n-alkilbenzenos, n-alkiltoluenos e alguns isômeros de n-alkilxilenos foram obtidos por um método rápido e conveniente.

Armanios *et al.*, (1994) mostraram que em cromatografia líquida usando a peneira molecular US-Y como adsorvente houve a separação de triterpanes penta cíclicos do óleo cru em frações baseando-se predominantemente do tamanho e forma molecular.

Zhang *et al.*, (2007) sintetizaram uma peneira molecular de SAPO-11 com cristais nanométricos e mostrou que comparado ao SAPO-11 convencional, ele possui menor tamanho de poro, maior área superficial específica externa e total, e acidez e estabilidade térmica comparável ao SAPO-11 microporoso convencional. Quando utilizados como suporte para a Pt e aplicado a hidroisomerização do n-hexadecano, a conversão do Pt-SAPO-11 (convencional) foi de 67,8% enquanto a do Pt-SAPO-11 (modificado) foi de 89,6%.

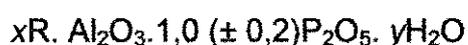
Qiang *et al.*, (2012) apresentaram a peneira molecular micro-mesoporosa ZSM-5/MCM-41 a qual mostrou alta atividade, seletividade e estabilidade para a desidratação do metanol para dimetiléter (DME) em ampla faixa de temperatura de 190 – 300°C, e especialmente em 210°C que forneceu uma ótima atividade, 86.6%, com 100% de seletividade e uma longa vida.

Mu *et al.*, (2013) atribuíram o aumento da vida útil do catalisador ao tamanho nano das peneiras moleculares; a ZSM-5 quando aplicado na reforma da gasolina aumentou o período de operação de 60 para 90 dias mantendo o alto rendimento de produto líquido e sua octanagem; o uso da zeólita Beta (β) na alquilação do benzeno com etileno teve tanto a estabilidade catalítica quanto o período de operação na unidade industrial aumentados.

2.4.1. AlPO_4

A descoberta de uma peneira molecular contendo exclusivamente fósforo penta valente e alumínio trivalente na estrutura chamou a atenção nos anos 90. Os aluminofosfatos (AlPO_4 's) são óxidos cristalinos microporosos, contendo poros dentro de suas estruturas com dimensões moleculares e são estruturalmente análogos as zeólitas.

A composição geral do AlPO_4 é escrita como:

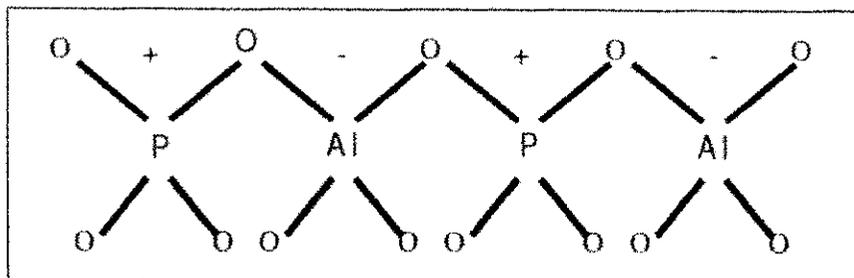


Onde R é uma amina orgânica ou um íon amônio quaternário. As quantidades de x e y representam as quantidades de orgânicos ou água que preenchem os poros do cristal já que o AlPO_4 não requer contra íons.

Nos AlPO_4 's os sítios da estrutura são ocupados por Al^{+3} e P^{+5} fazendo com que o raio iônico do Al^{+3} e P^{+5} sejam 0,28 Å. A notável característica do AlPO_4 é a não variação da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ e por isso o AlPO_4 não tem a capacidade de troca iônica, pois possui uma rede de carga balanceada. Os AlPO_4 's exibem uma modesta atração à água devido à natureza polar do meio Al-O-P dentro da estrutura (Figura 2). Os aluminofosfatos pode conter alumínio em outras coordenações além da tetraédrica e continuará uma estrutura neutra. Os AlPO_4 's obedecem a regra de Loewentein para evitar os

agrupamentos Al-O-Al, o que de acordo com suas composições invariáveis, as ligações P-O-P também não ocorrem (SZOSTAK, 1989).

Figura 2 - Rede cristalina dos aluminofosfatos.



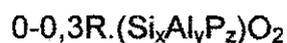
Fonte: CHELLAPPA, 2009

Outras características dos AlPO₄'s são a larga extensão de tamanho de poro e volumes que excedem os tamanhos de poros já conhecidos em zeólitas e um alto grau de diversidade estrutural. Por causa de alguns defeitos cristalinos, estes materiais apresentam propriedades ácidas muito fracas e de pouca importância em aplicações catalíticas. Para transformar esses materiais em catalisadores úteis aos processos catalíticos, estratégias de sínteses foram desenvolvidas para geração de centros ácidos na rede tetraédrica. Com a incorporação de silício na estrutura, houve a geração de acidez no AlPO₄, obtendo-se as peneiras moleculares silicoaluminofosfatos (SAPO's). Em seguida, foram realizadas as sínteses de peneiras moleculares metalaluminofosfato (MeAPO) e (ElAPO), com estruturas que contém Al, P e cátions metálicos (Me = Mg, Mn, Fe, Co e Zn) e (El = As, Be, B, Ga, Li e Ti) (CHELLAPPA, 2009).

2.4.2. SAPO's

O silicoaluminofosfato (SAPO) pode ocorrer pela adição de fósforo nos aluminossilicatos e pela incorporação de silício nos aluminofosfatos. O primeiro ocorre mais na natureza, porém o segundo tem sua síntese mais estudada, pois a adição do silício nos AlPO₄'s introduz tanto a capacidade de troca iônica quanto a atividade catalítica ácida. Como o SAPO é resultado da incorporação de silício nos aluminofosfatos geralmente haverá um AlPO₄ correspondente

para cada SAPO, e seus métodos de síntese são equivalentes. A composição do silicoaluminofosfato pode ser escrita como:



Onde, na forma desidratada, x, y e z são frações molares de silício, alumínio e fósforo na ordem de 0,01 a 0,98; 0,01 a 0,60; e 0,01 a 0,52, respectivamente. Como na síntese do aluminofosfato, a amina orgânica ou o cátion de amônia foi adicionado para direcionar o tipo de estrutura a ser produzida (SZOSTAK, 1989).

Assim como os aluminofosfatos, os SAPO's exibem uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, não modificando sua estrutura após exposição a temperaturas de 1000 °C em ar seco e 600 °C na presença de vapor de água (BEKKUM *et al.*, 1991). Os SAPO's possuem um volume poroso intracristalino de 0,18 – 0,48 cm³/g e diâmetros de poro compreendidos entre 3,0 – 8,0 Å, semelhantes ao apresentado pelas zeólitas, sílicas e algumas peneiras moleculares aluminofosfáticas (CABRAL, 2008).

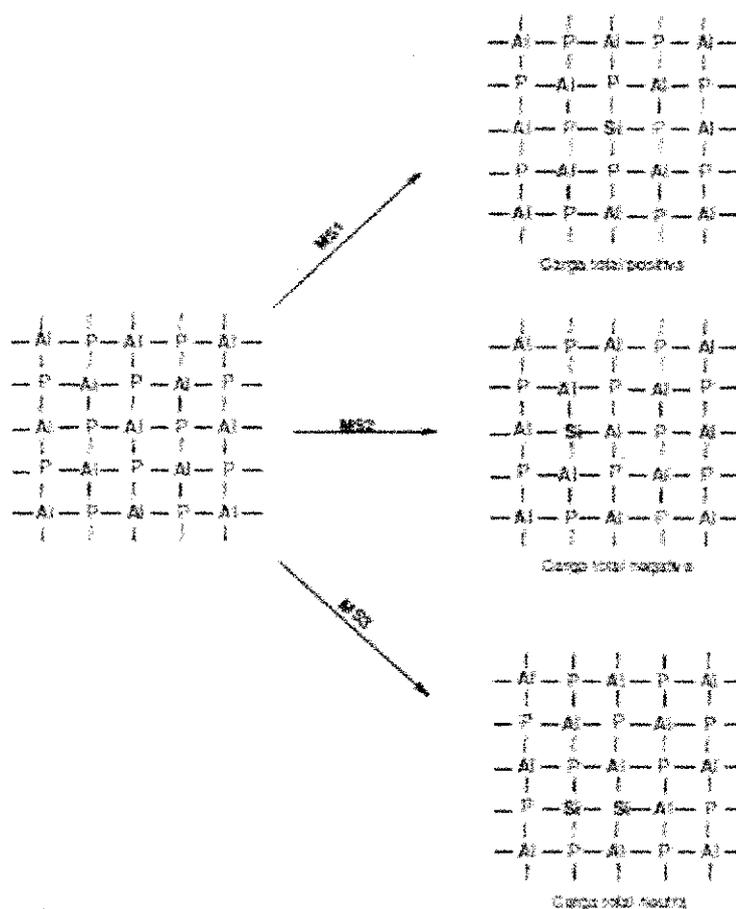
Os materiais silicoaluminofosfato exibem uma diversidade estrutural e composicional abrangendo estruturas de poro grande com diâmetro de poro compreendido entre 0,7 - 0,8 nm, como o SAPO-5 e o SAPO-37, estruturas de poros médios na faixa de 0,6 - 0,65 nm, como SAPO-11, SAPO-31 e SAPO-41, e estruturas de poro pequeno na faixa de 0,35 – 0,45 nm, como o SAPO-34 (BEKKUM *et al.*, 1991).

As peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfáticas são constituídas por tetraedros de [SiO₂], [AlO₂]⁻, [PO₂]⁺ ligadas entre si por suas arestas. Pela presença variável de cátions, grupos hidroxilas superficiais e diferença na eletronegatividade das estruturas, os silicoaluminofosfatos apresentam propriedades superficiais de moderada a alta hidrofobicidade (LOK *et al.*, 1984).

Recentemente, os silicoaluminofosfatos (SAPOs) tem sido amplamente utilizado em isomerização, transalquilação, e hidrogenação ou desidrogenação em reações de conversão devido sua acidez variável e sua potencial aplicação industrial. A acidez protônica dos SAPOs é devido as pontes hidroxilas nas espécies Si-OH-Al e é determinada pelo número e pela maneira de

incorporação do silício na estrutura do AlPO_4 . Existem três tipos de modelos de substituição do Si na cristalização dos SAPO's: a substituição de um átomo de Al por um átomo de Si (MS1), a substituição de um átomo de P por um átomo de Si (MS2), e a substituição de átomos adjacentes de P e Al por dois átomos de Si (MS3), como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos AlPO_4 's.



Fonte: CABRAL, 2008.

A substituição nos SAPO's acontecem pelo mecanismo MS2 e MS3. A substituição pelo mecanismo MS2 pode formar grupos de $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$ e resulta na formação de cargas negativas na estrutura o que dá origem aos sítios ácidos protônicos. Porém, a substituição pelo mecanismo MS3 não produz cargas negativas na estrutura, mas produz a formação de estruturas de Si e ilhas de Si o que resulta na distribuição de cargas negativas na estrutura e no aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted (WANG *et al.*, 2010).

Os SAPO's são materiais microporosos que têm sido testados em muitas reações que requerem catalisadores ácidos (HORTIGUELA *et al.*, 2009). Sua descoberta vem atraindo a atenção dos pesquisadores da área da catálise, por causa de seu tamanho de poro e por sua acidez, adquirida pela incorporação do silício, pois eles podem ser utilizados como catalisadores ou como suportes de óxidos metálicos, pela adição de metais, para formação de catalisadores metálicos.

Como peneira molecular o SAPO apresenta acidez moderada, exhibe considerável importância como catalisadores para a isomerização de n-alcenos (ZHOU *et al.*, 2009).

A utilização de SAPOs na obtenção de hidrocarbonetos de metanol é altamente influenciada pela acidez e pelo tamanho do poro da peneira molecular. A resistência difusional dentro dos microporos do SAPO-34 limita o espectro do produto para olefinas leves. A presença de poros grandes em SAPO-5 facilita a formação de alcenos com a presença de isômeros ramificados (CAMPELO *et al.*, 2000).

Marchi *et al.*, (1991) estudaram o efeito da estrutura de poro, o tipo de acidez, temperatura, razão silício/alumínio e quantidade de água na alimentação na conversão do metanol em hidrocarbonetos utilizando SAPO-34 e SAPO-11. Também mostraram que no caso do SAPO-34, água demonstra competir com moléculas de hidrocarbonetos e oxigênio pelos sítios de ácido forte. O aumento da quantidade de água resultou em produção de maiores alcenos e menores taxas de produção de coque. Os autores constataram que o mesmo efeito pode ser obtido pelo aumento da temperatura de reação e diminuição da razão silício/alumínio. Um tamanho de poro menor que 0,45 nm e sítios de ácido de Brønsted causado por grupos de alumínio-hidroxilas parecem desempenhar um importante papel na atividade e seletividade para os alcenos leves. Foi possível obter uma seletividade muito alta para alcenos leves quando a peneira molecular tem um tamanho de poro similar ao diâmetro cinético dos alcenos leves lineares e uma acidez intermediária é usada. Também foi visto que, o SAPO-34 com abertura de poro de 0,43nm permitiu uma alta seletividade para alcenos C₂-C₄, e foi possível alcançar de 90 – 95% de C₂-C₄ alcenos nas frações de hidrocarbonetos. Na utilização do SAPO-11 com uma abertura de poro de 0,60nm, foram produzidos isômeros ramificados

e aromáticos, mesmo a baixas taxas de conversões. Outro parâmetro que desempenhou um importante papel na conversão do metanol para hidrocarbonetos foi o tipo de acidez. SAPO-11, que tem principalmente sítios ácidos de Brönsted devido aos grupos de silício-hidroxila e fosforo-hidroxila, foi muito menos ativo que o SAPO-34, no qual os sítios ácidos de Brönsted presentes foram associados ao grupo alumínio-hidroxila. Estes grupos interagiram mais fortemente com as moléculas de reagentes e produtos, levando assim a um catalisador mais ativo.

Prakash *et al.*, (1996) estudaram a atividade catalítica de SAPO's de poros médios como os SAPO-11, SAPO-31 e SAPO-41, na alquilação do tolueno com metanol, concluindo que, enquanto o SAPO-11 e o SAPO-31 mostraram atividade moderada, o SAPO-41 mostrou uma alta atividade catalítica. A concentração de sítios ácidos fortes foram maiores no SAPO-41 comparado ao SAPO-11 e SAPO-31, os três SAPO's mostraram seletividade de forma para o p-xileno, e o SAPO-41 produziu a maior quantidade de 1,2,4-trimetilbenzeno entre os catalisadores estudados.

Höcchl *et al.*, (1999) ao sintetizar as peneiras moleculares SAPO e CoAPO observaram que a substituição de cobalto em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$ levou a um aumento considerável da força dos ácidos de Brönsted comparado ao SAPO. Foi observado que na isomerização do n-heptano sobre os catalisadores estudados, impregnados com paládio, houve maior atividade e uma seletividade ligeiramente maior para o CoAPO comparado ao SAPO.

Cheng-Hui *et al.*, (2004) estudaram a hidroisomerização do n-tetradecano sobre o catalisador de platina (4%) suportada em SAPO-11, o qual apresentou alta estabilidade e boas propriedades de regeneração, alta seletividade a isômeros ramificados sobre baixas pressões reacionais, mostrando-se um catalisador eficiente na hidroconversão de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Maple e Williams, (2008) utilizaram a cromatografia gasosa inversa para determinar rapidamente a retenção específica do volume e a entalpia de adsorção do N_2 e CH_4 na peneira molecular SAPO-18, SAPO-34. Nos SAPOs estudados, a retenção específica de volume e as entalpias de adsorção foram controladas pela estrutura do poro e a composição da rede, respectivamente. Os SAPO's separaram a mistura nitrogênio/metano, embora sua seletividade

favorecesse metano sobre nitrogênio. Foi observado recentemente, que uma variedade de materiais SAPO com poros pequenos estão sendo preparados com complexos contendo Ni. Na calcinação estes são encontrados contendo cátions extras de Ni^{+2} na estrutura, dentro das cavidades, assim oferecendo a possibilidade de obter adsorventes modificados sem recorrer à troca iônica na pós-síntese.

Wenbo *et al.*, (2009) sintetizaram o SAPO-46 utilizando uma mistura de H_3PO_3 e H_3PO_4 como fonte de fósforo e sua fase pura foi obtida a 200 °C. Como catalisador para a desidratação do metanol para DME exibiu alta seletividade para formação de DME bem como atividade na conversão do metanol.

Ocean *et al.*, (2012) trabalharam com SAPO-17, SAPO-35, SAPO-56 e SAPO-RHO) para testar suas capacidades de adsorção do dióxido de carbono. O SAPO-RHO foi o que adsorveu mais o CO_2 a 273K, seguido pelo SAPO-56 que mostrou uma capacidade ligeiramente maior de adsorver o CO_2 comparado à zeólita comercial 13X, além de ser facilmente regenerado sem tratamento térmico.

Min *et al.*, (2013) sintetizaram o SAPO-11 pelo método convencional térmico e por irradiação de micro-ondas e os aplicou na alquilação do naftaleno com metanol obtendo boa atividade na reação e estabilidade catalítica independente do método de síntese do SAPO-11.

Timofeeva *et al.*, (2013) investigaram a correlação entre propriedades ácido-base e catalíticas do SAPO-34 e do Fe-VSB-5, na reação de óxido de propileno com metanol. Os resultados indicaram que as propriedades ácido-base dos materiais Fe-VSB-5 e SAPO-34 dependem do teor de Fe e Si, respectivamente. O aumento do teor de Fe levou a um aumento da basicidade do VSB-5, enquanto o aumento do teor de Si aumentou a acidez do SAPO-34. A força e a quantidade de sítios ácidos de Brønsted de Fe-VSB-5 e SAPO-34 foram fatores chaves para controlar suas atividades catalíticas, enquanto a força e a quantidade de sítios ácidos de Lewis e sítios básicos controlaram a seletividade de isômeros.

2.4.3. VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DO SAPO

O processo de síntese de uma peneira molecular envolve certo grau de dificuldade, principalmente quando se requer um material com uma determinada estrutura e composição química, com elevado grau de pureza. Os parâmetros que influenciam a síntese dos SAPO's são: natureza dos reagentes, composição da mistura reacional (gel), modo de preparação do gel, envelhecimento do gel, tipo e natureza do reator, temperatura de cristalização, pressão, agitação e tempo de reação (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

O comprimento da cadeia da molécula de surfactante também pode alterar a natureza do silicoaluminofosfato formado já que os surfactantes com cadeias longas e temperaturas baixas levam a formação de estruturas mesoporosas, enquanto a com surfactantes com cadeias curtas e altas temperaturas de síntese favorecem a formação de materiais microporosos (CABRAL, 2008).

No caso dos SAPO's, o controle da incorporação de silício e a mudança do meio na estrutura do $AlPO_4$ por modificação do processo de síntese geram diferentes graus de acidez e atividade catalítica (WANG *et al.*, 2010).

Segundo pesquisas realizadas por Seelan e Sinha (2004), o SAPO tem potencial como catalisador para reações de catálise ácida industrial, quando sua síntese é realizada com altos teores de sílica, pois aumenta o número de sítios ácidos localizados nas espécies de silício dispersas e nas ilhas de silício. Porém, o teor de sílica nos SAPO's e a concentração de sílica no gel tem que ser limitados para não causar baixa cristalinidade no material.

Como a acidez da peneira molecular silicoaluminofosfato pode ser controlada, ele também é um material interessante para catálise ácida em reações onde materiais de baixa acidez é requerido, pois a formação de coque pode ser diminuída, a vida do catalisador aumentada e reações consecutivas indesejadas prevenidas (GUINET *et al.*, 1993).

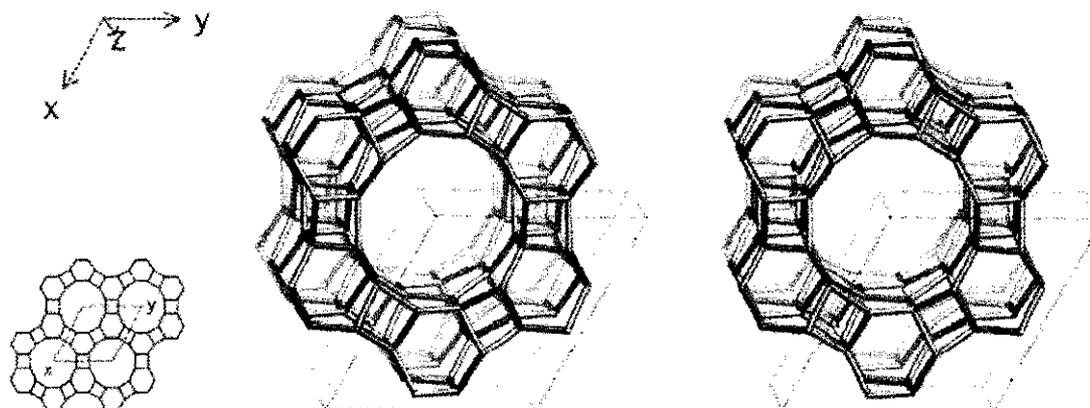
2.4.4. SAPO-5

O SAPO – 5 é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores

intermediários entre os da zeólitas e dos AlPO_4 's. Sintetizado pela primeira vez por Wilson, Lok e Flanigen (1982).

A estrutura cristalina do silicoaluminofosfatos (SAPO – 5) com estrutura AFI (Figura 4) apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária $a=13,73 \text{ \AA}$ e $c=8,4 \text{ \AA}$, sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros.

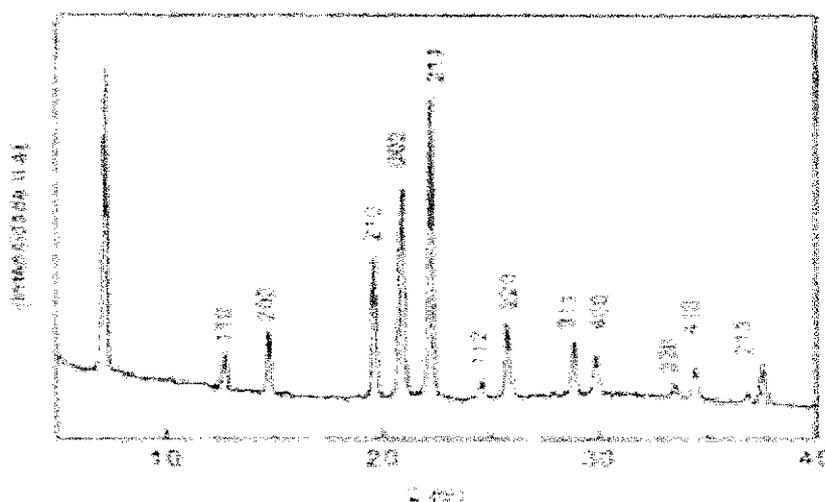
Figura 4: Estrutura do SAPO – 5 vista ao longo do eixo [010]



Fonte: IZA - SC (http://izasc.fos.su.se/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/AFI.pdf)

O difratograma de raios-X característico da estrutura AFI é apresentado a Figura 5, indicando os índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

Figura 5: Curvas de difração de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.



Fonte: CABRAL, 2008.

A dimensão uniforme de poro definida pela estrutura cristalina possibilita o uso destes materiais para processos de separação e como catalisadores em processos de seletividade de forma. Em estruturas como o SAPO – 5, a acidez pode ser variada através do controle do modelo de incorporação de Si (HORTIGUELA *et al.*, 2009).

Os materiais SAPO-5 com alto teor de Si mostram alta atividade para reação de alquilação do tolueno, na isomerização de n-alcenos, na produção de p-xilenos, oligomerização e isomerização de olefinas, conversão de metanol em olefinas leves e alquilação de aromáticos (SEELAN e SINHA, 2004).

2.4.4.1. Síntese do SAPO-5

Na tentativa de encontrar um sistema de síntese e condições de cristalização que induzissem a incorporação do silício principalmente nos sítios ocupados pelo fósforo, que gera materiais mais ativos, a Móbil Oil criou em 1984 uma nova rota de síntese que tinha como base na cristalização de materiais do tipo SAPO a partir de uma mistura reacional contendo duas fases imiscíveis, uma aquosa e outra orgânica, denominada síntese em sistema bifásico (CABRAL, 2008).

Independente do método a ser utilizado, na síntese da peneira molecular silicoaluminofosfato deve estar presentes três componentes principais: as fontes de silício, fósforo e alumínio, o direcionador da estrutura, e surfactantes. As presenças do direcionador e dos surfactantes orientam a formação da estrutura porosa do SAPO-5 e influenciam no tamanho dos poros do material obtido. Os direcionadores são aminas orgânicas ou cátions de amônia que podem ser escolhidos de acordo com o material a ser estudado (ROLDAN *et al.*, 2007).

Nos estudos realizados por Urbina *et al.*, (1999) as sínteses do SAPO-5 foram realizadas por dois métodos de cristalização, o aquoso e o bifásico, com a finalidade de obter materiais com diferentes ambientes de silício e maior distribuição de acidez nestes materiais. Cada método de preparação gerou diferentes ambientes químicos para o Si na rede do SAPO-5. O material obtido pelo meio aquoso apresentou maior cristalinidade do que o sintetizado em meio bifásico, porém, a presença de surfactantes no meio bifásico, promoveu a

formação de agregados cristalinos, além de uma eficaz incorporação do silício presente na mistura reacional devido a presença de surfactantes e de hexanol. Outro fator observado foi o aumento da acidez e do rendimento dos cristais no meio bifásico. A utilização do meio bifásico de síntese, na presença de surfactantes, promoveu a formação de sítios ácidos de Brønsted e com o aumento do teor de silício no sólido observou-se o aparecimento de grande quantidade de grupos silanóis.

Wang *et al.*, (2010) utilizaram dois meios para a síntese hidrotérmica do SAPO-5. O primeiro foi o meio aquoso convencional, e o segundo um meio com fluoreto de hidrogênio (HF). A adição do HF inibiu significativamente a geração de uma sílica gel reticulada a altas concentrações de Si e promoveu a incorporação de mais Si na peneira molecular e facilitou a formação da coordenação do meio Si(4Si). O aumento da quantidade de Si(4Si) dominante nos amostras de FSAPO-5 levaram a diminuição na quantidade de ácido e um aumento na força ácida das amostras. Também mostraram a existência de uma correlação entre a atividade catalítica ácida, para a reação de rearranjo, e a superfície ácida da peneira molecular, para as amostras pelos dois meios utilizados. O efeito da força ácida na atividade catalítica foi forte, devido à presença de sítios ácido forte. A amostra com ânions fluoretos mostrou um melhor desempenho que amostra do meio aquoso para a síntese do p-aminofenol (PAP), e uma produção de PAP de 53,2% foi obtida. O aumento na força ácida e o número de sítios ácidos fortes no SAPO-5 foram importantes para o melhoramento do seu desempenho catalítico na síntese do PAP.

A técnica por irradiação de micro-ondas pode ser utilizada para obter materiais microporosos não estáveis utilizando a cristalização rápida do processo. SAPO-5 e SAPO-34 podem ser formados seletivamente com irradiação de micro-ondas e hidrotérmicamente, respectivamente, do mesmo gel. A estrutura do SAPO-5 pode se transformar na estrutura do SAPO-34 com o aumento do tempo de cristalização provavelmente devido à estabilidade relativa das duas fases nas condições de reação. A cristalização com irradiação de micro-ondas pode ser sugerida como um método seletivo de fases para preparação de materiais instáveis por causa de sua cristalização rápida (JHUNG *et al.*, 2003).

O aquecimento controlado e gradual do gel precursor do silicoaluminofosfato até uma temperatura requerida resulta na formação de SAPO's altamente cristalinos em um curto período de tempo. SAPO-5 cristaliza com um alto teor de silício (0,4-0,6 mol SiO₂) e elevado pH (6,9-7,1), enquanto o SAPO-11 cristaliza a um baixo teor de silício (0,1-0,3 mol SiO₂) e um pH de aproximadamente 6,8. Usando sílica sol ao invés de sílica defumada resulta em SAPO-31 depois de um tempo de cristalização de 4 horas, a qual se transforma em SAPO-11 depois de um tempo de cristalização de 10 horas. A cristalização rápida resulta em partículas de tamanhos uniformes e morfologia com a incorporação de silício preferencialmente nos sítios de fósforo. Como um resultado, a amostra mostra atividade e seletividade maior em isomerização de m-xilenos e alquilação de tolueno (SINHA *et al.*, 1999).

2.4.4.2. Aplicações do SAPO-5

O SAPO-5 é material poroso atrativo para futuras utilizações na catálise por exibir acidez moderada, dependendo do teor de Si contido, e por serem estruturas de poro grande com poros delimitados por anéis de 12 tetraedros. Suas aplicações vêm sendo estudadas em escala laboratorial.

Campelo *et al.*, (2000) aplicaram os SAPO's: -5, -34, -11, -31 e -41, na conversão do metanol. Através deste estudo foi constatado que o SAPO-5 e SAPO-34 apresentam maior atividade que o SAPO-11, -31 e -41 de acordo com suas propriedades ácidas determinadas usando amônia e piridina, e os principais produtos obtidos com os sólidos mais ativos são olefinas leves (SAPO-34) e alcenos altos com a presença de isômeros ramificados (SAPO-5), porém suas atividades decrescem fortemente com o tempo devido à formação de coque.

Seelan e Sinha, (2004) citaram a alta atividade do SAPO-5 com alto teor de Si para reação de alquilação do tolueno, na isomerização de n-alcanos, na produção de p-xilenos, oligomerização e isomerização de olefinas, conversão de metanol em olefinas leves e alquilação de aromáticos.

Cabral, (2008) avaliou catalisadores de NiMo suportados em zeólita Beta e SAPO-5 em reações de HCC do cumeno, impregnando teores de 10, 15, e 20% de MoO₃ com valor fixo de 4% de NiO. A reação foi realizada a 300°C e

50 bar. As atividades dos catalisadores em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno apresentaram o mesmo valor de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e para o SAPO-5 os valores foram 0,21; 0,28 e $0,23 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Wang *et al.*, (2010) aplicaram o SAPO-5 na síntese catalítica do p-aminofenol, mostrando uma boa performance catalítica e produzindo 53,2% de p-aminofenol.

Oliveira *et al.*, (2010) prepararam materiais MCM-41 e SAPO-5 e os impregnou com metais de transição (Cr e Fe 1%) e estes foram avaliados na isomerização do n-butano para observar suas propriedades relacionadas com transformações de alcanos. Observou-se que a adição de Fe e Cr aprimorou a habilidade catalítica dos silicoaluminofosfatos para produzir isobutano e que os metais suportados no SAPO mostrou maior eficiência na transformação de n-butano que suportados no MCM-41.

2.4.4.3. Incorporação dos metais ao suporte

Como já citado os catalisadores de maior utilização industriais são os catalisadores suportados, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007). A fase ativa proporciona uma atividade para hidrogenação-desidrogenação da molécula e saturação de precursores de coque, proporcionando uma maior estabilidade do catalisador.

Para a preparação dos catalisadores suportados a operação mais importante é a impregnação das espécies ativas. A impregnação consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente adsorvido. Os sais precursores das espécies ativas são normalmente usados, em fase aquosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

A impregnação pode ser realizada de duas maneiras:

- Impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (PINNA, 1998).
- Impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume do poro do suporte (CAMPANATI *et al.*, 2003).

Em seguida o catalisador é seco, esta operação possibilita a cristalização do precursor dentro dos poros do suporte por simples evaporação em estufa a temperaturas entre 100 – 150 °C por algumas horas. Após a secagem os catalisadores são calcinados a temperaturas entre 400 – 450 °C.

A atividade catalítica de um catalisador não é somente função do número e força de seus sítios ácidos, mas também é influenciada pelo tamanho da abertura do poro e da localização dos grupos hidroxilas cataliticamente ativa. A indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios ácidos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na microestrutura por síntese direta, por impregnação ou por troca iônica (ESWARAMOORTHY e LINGAPPAN, 2004).

A substituição de Si ou Al em silicoaluminofosfatos por cátions de metais de transição que podem transmitir propriedade redox nas moléculas e fazê-las ativas para novas reações ou melhorar sua atividade em algumas reações (MURTHY *et al.*, 2001).

Nagy *et al.*, (1998) verificaram que um grande número de compostos pode ser introduzidos em suportes para funcionar como fase metálica ou ativa no catalisadores: os metais nobres (Pd, Pt...), os metais de transição (Ni, Co...), os óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO, MoO₃...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS), e complexos metálicos. Cristais microporosos com metal representam um importante grupo de materiais inorgânicos por causa de seu largo potencial como adsorventes e catalisadores.

Os catalisadores bimetálicos estão sendo muito utilizados industrialmente, principalmente no refino do petróleo, pois eles têm a capacidade de melhorar a seletividade do catalisador e reduzir os custos referentes aos metais que serão utilizados. Alguns metais são muito ativos, porém é de custo elevado, por isso a utilização de um metal mais barato para que a quantidade do mais caro seja diminuída pode permitir a viabilidade econômica do processo. Os catalisadores bimetálicos também tem a capacidade de melhorar a atividade do catalisador através do efeito sinérgico entre os dois metais utilizados resultando em tempos de reações menores, baixa produção de subprodutos, menores cargas de catalisadores, e melhorias na seletividade (GUINET *et al.*, 1993).

Estes catalisadores bimetálicos são tipicamente compostos por sulfetos de metais de transição (Mo ou W), promovidos quimicamente com Co ou Ni, suportados em um sólido ácido. Os metais de transição são utilizados em sua forma óxida e são o componente ativo dos catalisadores, o Ni e Co também são utilizados em sua forma oxida e atuam como promotores, incrementando a atividade do catalisador (CABRAL, 2008).

Segundo estudos realizados por Minchev *et al.*, (1994) a introdução de níquel pode afetar o processo de cristalização, levando a catalisadores com propriedades ácidas expressivas não causando diferenças significativas em suas seletividades.

Eswaramoorthi e Lingappan, (2004) sintetizaram o SAPO-5 e SAPO-11 hidrotérmicamente com várias combinações de Pt e Ni, notando que o tamanho das partículas dos metais aumentaram de acordo com a adição de Ni, e que nos catalisadores com maior teor de Ni (0,6 wt.%) existe Ni não reduzidos. Os catalisadores SAPO-5 e SAPO-11 com 0,4 wt.% de Ni e 0,2 wt.% de Pt, mostraram uma aprimorada atividade na isomerização de n-heptano comparada com catalisadores com maior ou menor teor de Ni.

Os catalisadores contendo tungstênio suportado vêm se destacando em trabalhos, pois ele, em sua forma óxido, apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis muito fortes, já bastantes explorados na indústria e em reações catalisadas por ácidos (COSTA, 2011).

Martínez *et al.*, (2006) reportaram a preparação de uma série de catalisadores de zircônia tungstadas (WZ) de elevada área superficial com densidade variada de tungstênio de 4,8 - 9,9 W/nm² pela coprecipitação na presença de álcool polivinílico (PVA) a um pH constante de 10 e oxidação final a 800°C. Catalisadores bifuncionais foram obtidos pela impregnação de Pt (1 wt.%) na amostra de WZ calcinada. Os materiais foram caracterizados e avaliados na hidroconversão de n-hexadecano. O fluxo conversão de n-C16 aumentou bruscamente com a densidade de tungstênio e alcançou seu máximo quando coberto pela monocamada. A seletividade do produto variou significativamente com a cobertura da superfície do tungstênio. Assim, a maior hidroisomerização foi obtida por Pt/WZ com uma densidade de tungstênio abaixo da capacidade da monocamada.

O óxido de tungstênio gerou sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregada como na forma suportada. Porém, suas propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas características do suporte, e sendo assim, vários estudos tem explorado a interação entre o suporte e o óxido de tungstênio (HERERA *et al.*, 2006).

Os óxidos de tungstênio após serem suportados podem apresentar espécies superficiais isoladas (monotungstatos), espécies poliméricas (politungstatos), partículas cristalinas (WO_3), assim como formar compostos com o respectivo suporte (por exemplo, $Al_2(WO_4)_3$, $Zr(WO_4)_2$) (WACHS *et al.*, 2006).

O estudo que trata os íons de tungstato com relação ao grau de hidratação do suporte mostrou que os íons de tungstato em óxidos iônicos sob condições secas e próximas da cobertura da monocamada são tetracoordenadas com uma ligação curta $W=O$. Acredita-se que as espécies de tungstato com acidez de Lewis possam reagir com a água e serem convertidas em suas formas hidratadas ou polimerizadas (BUSCA, 2007).

Segundo Thorn-Csányi, (2002) para a conversão de metatase a altas temperaturas (80-150°C) o catalisador de tungstênio, por ser muito estável, foi o mais adequado comparado ao molibdênio. Na conversão convencional de olefinas como 1-hexeno, a influencia de diferentes ligantes foi notável quando os substratos que são esfericamente exigente são usados, especialmente os derivados volumosos, a pesquisa revelou que os complexos de tungstênio tiveram melhor desempenho na degradação da borracha do isopreno. Entre os complexos de tungstênio, catalisadores com ligantes de 2,6-di-isopropil-fenil-imido e 2,6-dimetilfenil-imido, mostraram boa atividade porém, no caso do complexo de molibdênio somente os com ligantes de 2,6-dimetilfnil-imido foram adequados.

A polimerização metátase do norbornene utilizando complexos de bis(acetonitrila) de molibdênio e tungstênio. O complexo de tungstênio catalisou a polimerização de terminais acetilenos, como fenil-, tert-butil, e trimetilsililacetileno, enquanto que o complexo de molibdênio foi um catalisador desfavorável para o processo (YAMAGUCHI *et al.*, 2005).

Na oxidação do etanol, o melhor desempenho com relação à persistência do efeito eletrocatalítico foi exibido pelo sal catalítico modificado com tungstênio, invés do sal molibdato (ZUROWSKI *et al.*, 2010).

Muitos trabalhos realizados nos últimos anos no LABCAB/UFCG por pesquisadores (CABRAL, 2008; AZEVEDO JÚNIOR, 2009) tem utilizado catalisadores do tipo NiMo suportados em SAPO-5. Porém a escolha do tungstênio foi baseada na bom desempenho dele quando comparado ao molibdênio.

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de peneiras moleculares é feita a partir de estudo em laboratório, que tem como objetivo a determinação das suas propriedades físicas, composição química, estrutura e morfologia (GIANNETTO, 1990).

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é de fundamental importância também, para explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

São aplicadas várias técnicas para caracterização da estrutura microporosa, dentre elas: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TG), Análise de área (BET).

2.5.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite o estudo da caracterização dos sólidos a nível atômico.

Os raios-X são pequenas radiações eletromagnéticas produzidas pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. A variação dos comprimentos de onda dos raios-X variam de 0,1 Å a 100 Å (SKOOG e LEARY, 1992).

Uma técnica bastante utilizada para análise de raios-X é o método ATR (método do pó). O método baseia-se em uniformizar a amostra de modo a obter um pó fino e homogêneo, desta forma quando em feixe de raios-X

atravessar a amostra, um número significativo de partículas podem ser orientadas em todas as possíveis direções, obedecendo assim à condição de Bragg para reflexão de cada distância interplanar (SKOOG e LEARY, 1992).

O difratograma padrão de raios-X para materiais microporosos do tipo SAPO - 5 apresentam seus picos característicos na faixa de 5 a 45°.

2.5.2. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas.

O EDX é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos está presente naquele local e assim identificar, em instantes, que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 µm), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOEIRO, 2001).

2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista

de sua morfologia e sua organização ultraestrutural. O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm) (BARBOSA, 2009).

A Microscopia Eletrônica de Varredura é a caracterização micro estrutural mais versátil hoje disponível, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica, ciências biológicas entre outros. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o micro volume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia.

2.5.4. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada em estudos de superfície com o objetivo de determinar grupos funcionais contidos em um determinado material (BARBOSA, 2009), cada grupo funcional absorve uma frequência característica.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro de infravermelho mais rapidamente. Esta técnica permite caracterizar uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo analisar amostras como as peneiras moleculares.

A caracterização de materiais microporosos por FTIR complementa informações que podem solucionar alguns problemas estruturais, como por exemplo a razão Si/Al, o tipo de cátion incorporado, a sua estrutura, as mudanças decorrentes do tratamento térmico e a natureza dos grupos estruturais superficiais (grupos hidroxilas). Esta análise verifica as vibrações intrínsecas dos tetraedros TO₄ que fornecem as bandas internas e externas características desses materiais.

A atribuição para as principais bandas de adsorção dos espectros de infravermelho (FTIR) para as zeólitas e outras peneiras moleculares, inclusive o SAPO-5, estão indicados na Tabela 2, segundo Flanigen (1976).

Tabela 2 – Atribuição para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho para zeólitas e outras peneiras moleculares.

Números de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1250-950	Estiramento assimétrico às vibrações das ligações internas aos tetraedros.
1150-1050	Estiramento assimétrico às vibrações das ligações externas aos tetraedros.
820-750	Estiramento simétrico às vibrações das ligações externas aos tetraedros.
720-650	Al-O, Si-O, P-O (ligações internas aos tetraedros).
650-500	Anel duplo
500-420	Deformações das ligações Al-O e P-O.

Fonte: Flanigen, 1976.

2.5.5. Análise Termogravimétrica

Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) são técnicas frequentemente utilizadas para caracterização de suportes e catalisadores (CARDOSO *et al.*, 2001).

A termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo e da temperatura. A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização da degradação dos polímeros e outros tantos materiais (CHELLAPPA, 2011). Também são frequentemente utilizadas para caracterização de suportes e catalisadores (CARDOSO *et al.*, 2001).

Esta técnica permite determinar propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal-gás, entre outros (BASTON, 2007).

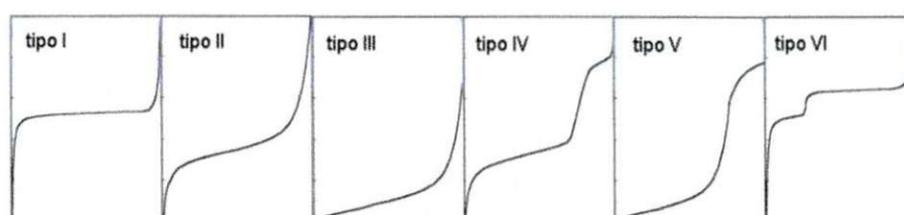
No estudo de Cardoso *et al* (2001), nota-se que a TG e DTG permite a determinação da variação de massa em função da temperatura e as temperaturas ótimas onde ocorre um determinado fenômeno, respectivamente. A DTG é representada pela derivação da TG, possibilitando a verificação de pontos de inflexão que ocorrem na curva de TG devido à desidratação e/ou decomposição.

2.5.6. Análise Textural

A avaliação das características texturais de um catalisador ou suporte consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. A caracterização tem por objetivo avaliar o quanto a área específica e o volume de microporos foram alterados após a introdução dos óxidos metálicos. O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador é muito importante, pois a dimensão das partículas/porosidade tem influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos (CABRAL, 2008).

As propriedades como área superficial, volume e distribuição de poros baseiam-se no fenômeno da adsorção. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) como pode ser observado na Figura 6, são comumente encontradas em caracterizações de catalisadores (ROQUEIROL *et al*; 1994; EVERETT, 1988).

Figura 6 - Isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



Fonte: CHELLAPPA, 2011

Para os materiais microporosos do tipo silicoluminofosfatos (SAPO) as isotermas de adsorção mostram comportamento igual à isoterma do tipo I, ao adsorverem nitrogênio a 77K.

O método BET foi elaborado por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938), e permite entrar em detalhes no fenômeno de adsorção física permitindo também determinar a área específica. O método BET pressupõe que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938 e CARDOSO *et al.*, 2001).

A área específica BET é uma das técnicas mais antigas de caracterização e consistem na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. O método de adsorção de nitrogênio empregando a técnica BET é largamente utilizado para caracterização de porosidade e superfície específica de materiais porosos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DO SUPORTE SAPO-5

A síntese do SAPO-5 foi realizada usando-se o meio bifásico, baseado na metodologia de URBINA (1997). Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das amostras do SAPO-5: Tetraetil Ortossilicato – TEOS (98%, Aldrich), pseudoboehemita (cedida pelo CENPES/PETROBRAS), trietilamina (Merck), ácido fosfórico (85%, Merck), n-hexanol (Merck) e brometo de hexadeciltrimetilamônio – CTMABr (Merck).

A mistura dos reagentes tomou por base a composição química molar apresentada na equação abaixo e a Figura 7 apresenta o fluxograma da síntese do SAPO-5:

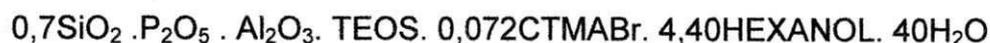
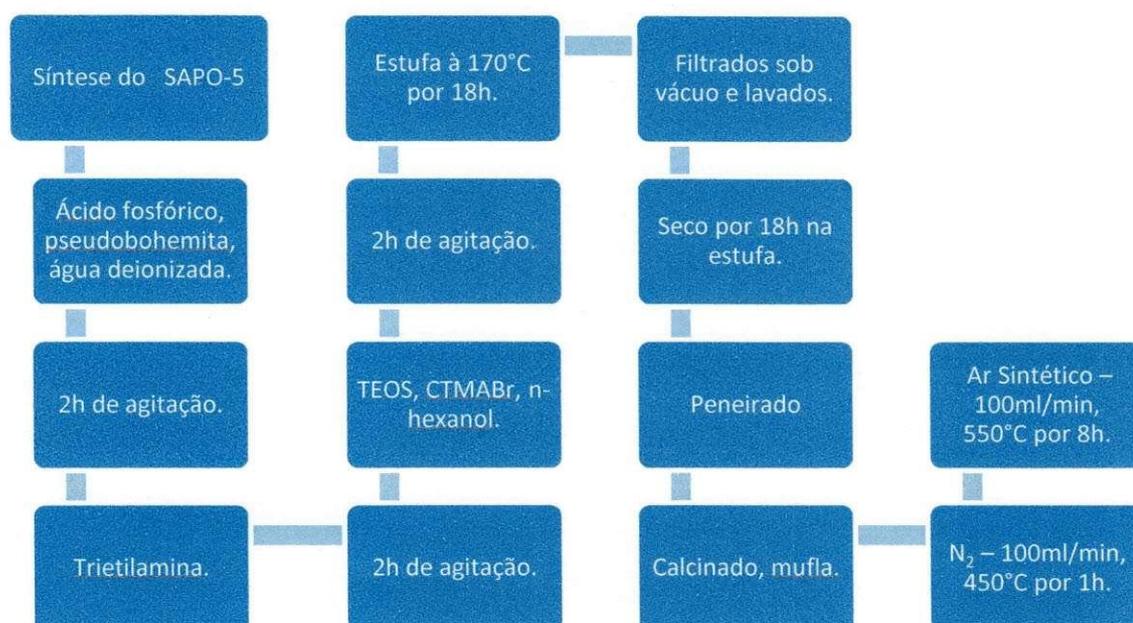


Figura 7 - Fluxograma para a síntese do SAPO-5.



A preparação obedeceu a seguinte metodologia: inicialmente adicionou-se 20,34 mL de ácido fosfórico em um Bécker contendo uma mistura de 23,54 g de pseudoboehemita em 101,45 mL de H₂O já homogeneizadas e manteve-se

sob agitação por 2 horas. Após isto, adicionou-se 29,57 mL de trietilamina e deixou-se sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, preparou-se uma solução com 24,03 mL de TEOS + 84,50 mL de hexanol + 4,04 g de CTMABr, e adicionou-a na solução sob agitação, deixando-se sob agitação por mais 2 horas. Ao final dividiu-se a mistura em autoclaves de aço inox, compostas por recipientes de Teflon, sob pressão autógena e levou-se para a estufa pré-aquecida a 170 °C por 18 horas. Os materiais resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com cerca de 1500 mL de água deionizada e seca a 80 °C em estufa por 18 horas. Posteriormente o material foi peneirado e calcinado em forno tipo mufla, sob fluxo de gás N₂ 100 mL/ min a 450 °C por 1 hora, seguido por fluxo de ar sintético 100 mL/ min a 550 °C por 8 horas.

3.2. PREPARO DOS CATALISADORES NiW/SAPO-5

A preparação dos catalisadores por impregnação via úmida foi realizada de acordo com o método utilizado por CABRAL, (2008). Para isso foram utilizados como precursores o ácido tunguístico (H₂WO₄) (98 % - Merck) e o nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O) (97 % - Isofar), com concentrações apropriadas para se obter 5, 10 e 15 % WO₃, mantendo o teor de 2 % NiO para todos os catalisadores.

3.2.1. Impregnação via úmida

A impregnação via úmida consiste inicialmente na determinação do volume poroso do suporte a ser impregnado, este foi determinado pela quantidade de água adsorvida pelo suporte, mostrado na Figura 8. O volume poroso do SAPO-5 foi da ordem de 1,26 cm³/g.

3.2.2. Impregnação do ácido tunguístico

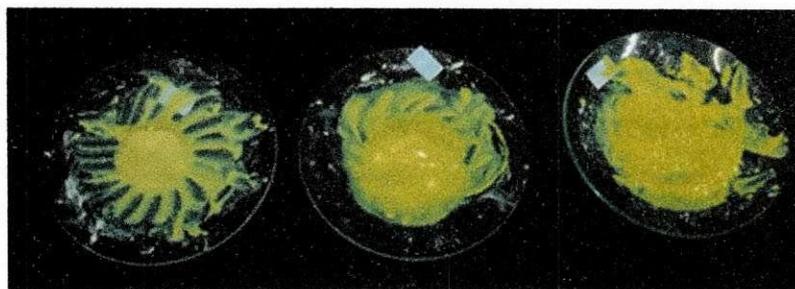
Em seguida, foram preparadas soluções de ácido tunguístico (98 %), de maneira a se obter as concentrações desejadas de 5, 10 e 15 %, o ácido foi dissolvido em água deionizada, e utilizando-se uma bureta, a solução foi gotejada lentamente sobre o suporte, de forma que o tungstênio ficasse bem

disperso. Após impregnação, a mistura foi seca em estufa, a 80 °C por 12 horas. A mistura por via úmida suporte (SAPO-5) + ácido tungstístico (Figura 9) foi submetida à calcinação a 450 °C por 6 horas

Figura 8 – Determinação do volume poroso do suporte SAPO-5.



Figura 9 – Impregnação do suporte SAPO-5 com o ácido tungstístico.



3.2.3. Impregnação do óxido de níquel

A metodologia adotada para a impregnação do óxido de níquel em WO_3 /SAPO-5 utilizou inicialmente o volume poroso das amostras dos WO_3 /SAPO-5 (5, 10 e 15 % WO_3) no valor de 1,26 cm^3/g , 1,27 cm^3/g e 1,28 cm^3/g , respectivamente. O nitrato de níquel foi dissolvido em água deionizada seguida da preparação da solução com concentração apropriada para se obter 2 % de níquel na forma de óxido, e em seguida foram realizadas as

impregnações e ativação nas mesmas condições utilizadas para os catalisadores $WO_3/SAPO-5$. Na Tabela 3 estão apresentadas as diferentes composições dos catalisadores preparados.

Tabela 3 - Teores dos óxidos nos catalisadores suportados.

Suportes	Teores impregnados (por via úmida)		Nomenclatura dos catalisadores
	WO_3	NiO	
SAPO-5	5 %	2 %	NiWS1
SAPO-5	10 %	2 %	NiWS2
SAPO-5	15 %	2 %	NiWS3

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE

Os SAPO-5 sintetizados foram submetidos às seguintes caracterizações: Difração de Raios – X (DRX), Espectroscopia de Raios – X por Dispersão em Energia (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (BET).

3.3.1. Difração de Raios - X (DRX)

A análise por difração de raios - X é muito importante na caracterização dos sólidos, pois informa qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta técnica foi utilizada no presente trabalho para confirmar a ordenação estrutural do suporte sintetizado e verificar possíveis alterações na estrutura do material após a impregnação dos óxidos metálicos.

As análises foram realizadas no Laboratório CERTBio, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando-se um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD 7000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54$ nm), obtida por 40 KV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram realizadas a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$. Os dados foram obtidos na faixa de varredura 2θ de 5 a 45 graus.

3.3.2. Espectroscopia de Raios – X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da (UFCG), em um espectrômetro SHIMADZU modelo 720. Estas foram realizadas para determinação química semi-quantitativa do suporte.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises do MEV do suporte e catalisadores foram realizadas para avaliação e comparação das estruturas morfológicas do material preparado. Estas foram realizadas no Laboratório CertBio da UFCG, as amostras são dissolvidas em acetona e dispostas em uma pequena quantidade em um porta amostra de alumínio e recebem um pré-tratamento que consiste em uma pulverização (nanométrica) com ouro, para uma melhor condução de elétrons. As ampliações foram de 100, 500 e 1000 vezes.

3.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras analisadas foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e com resolução de 2 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório CERTbio da UFCG e o equipamento utilizado foi o espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

3.3.5. Análise Termogravimétrica

A análise térmica foi realizada para o suporte sintetizado SAPO-5 no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM-UFCG), foi usada uma balança termogravimétrica SHIMADZU TG/DTA 60H em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 100 mL/min. A faixa de temperatura foi de 30 – 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi analisado aproximadamente 2 mg de cada amostra que foram depositados em cadinhos de alumínio.

3.3.6. Análise Textural (BET)

O método de BET foi utilizado para determinação da área superficial e o volume total de poros, distribuição e diâmetro médio dos poros por meio da adsorção de N₂ à temperatura do N₂ líquido 77 K. As isotermas das adsorções das amostras de SAPO-5 calcinado foi obtida de um equipamento Nova 1200e Quantachrome. Para isso, cerca de 0,21 g da amostra foi previamente tratada a 300 °C por 3 horas, sob vácuo, para que em seguida fosse submetida à adsorção de nitrogênio a 77 K.

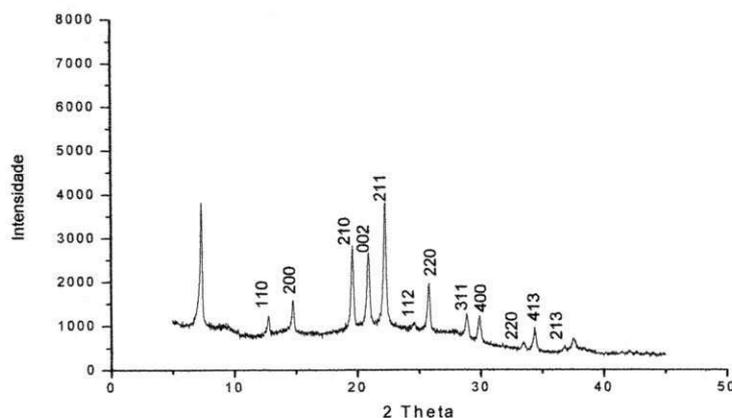
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Suporte

4.1.1. Difração de raios-x

As curvas de difração de raios - X (DRX) do suporte microporoso SAPO-5 não calcinado e calcinado, são apresentadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente. A análise destes resultados revelou a presença dos picos característicos do SAPO-5, na faixa de 2θ compreendidos entre 5 e 45 graus. Os valores dos ângulos de difração e das intensidades relativas estão de acordo com os dados da literatura para o silicoaluminofosfato, SAPO-5, conforme evidenciados por Wilson *et al.*, (1982) e Cabral (2008), este último apresentado na página 35, demonstrando assim que a metodologia experimental utilizada foi eficiente para obtenção de materiais cristalinos como a peneira molecular silicoaluminofosfato, SAPO-5 (AFI).

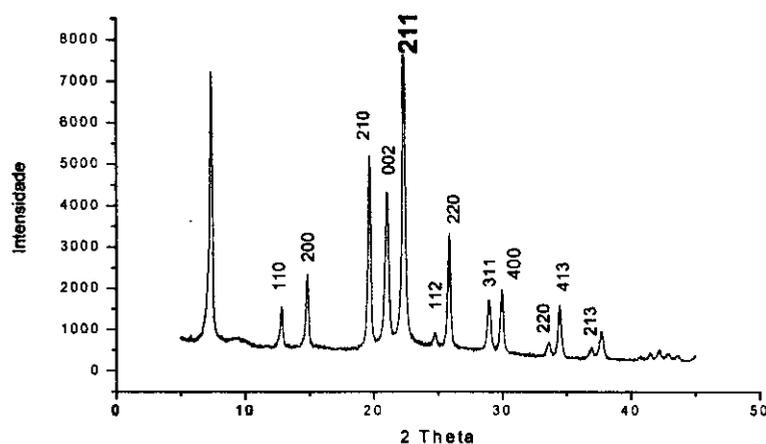
Figura 10 – Curvas de difração de raios - X do SAPO-5 não calcinado.



A partir da observação das curvas de difração de raios - X apresentadas nas Figuras 10 e 11 verificou-se que após a calcinação, a linha de base da estrutura cristalina ficou mais alinhada e os picos característicos do SAPO-5 mostraram um aumento na intensidade, sugerindo que, de forma geral, a retirada do direcionador orgânico favoreceu o aumento da cristalinidade do suporte e uma melhoria na organização da estrutura AFI, reconfirmando as

evidências sobre a excelente estabilidade térmica desse material, como citado na literatura (TEXEIRA, 2013; BEKKUM *et al.*,1991; SZOSTAK, 1989; WILSON, LOK e FLANIGEN,1982).

Figura 11 – Curvas de difração de raios - X do SAPO-5 calcinado.



4.1.2. Espectroscopia de raios - X por energia dispersiva (EDX)

Os resultados obtidos por espectroscopia de raios - X por energia dispersiva (EDX), para o suporte não calcinado e calcinado, são apresentados na Tabela 4, esta análise foi realizada para a determinação da composição química semi-quantitativa do material sintetizado e calcinado.

Tabela 4 - Análise semi-quantitativa do suporte SAPO-5 não calcinado e calcinado, expressos em óxidos.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Outros
Não calcinada	35,49%	29,91%	34,52%	0,072%
Calcinada	34,66%	26,86%	38,45%	0,022%

Através da Tabela 4 foi possível observar os percentuais de massa dos óxidos presentes nas amostras, semelhantes à literatura (SZOSTAK, 1989; CABRAL, 2008). De acordo com os percentuais são observados valores de

óxidos de silício, além de apresentar um percentual referente aos óxidos de alumínio e de fósforo característico da amostra de SAPO-5. A percentagem referente a outros elementos pode estar relacionada à presença de contaminantes presentes nos reagentes.

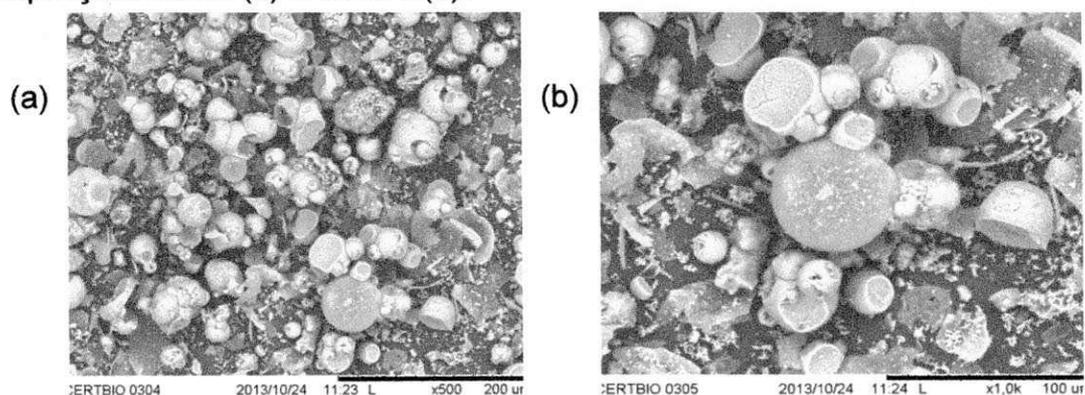
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para caracterizar morfologicamente a amostra de SAPO-5 calcinado.

Nas Figuras 12.a e 12.b observa-se a microscopia eletrônica de varredura, aumentada 500 e 1000 vezes para a amostra de SAPO-5 calcinado. Pode-se verificar que as amostras se apresentam em forma de aglomerados com morfologia esférica.

Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Urbina *et al.*, (1998), Seelan e Sinha, (2004) e López *et al.*, (2010) que sintetizaram o SAPO-5.

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura do SAPO-5 calcinado com ampliações 500 x (a) e 1000 x (b).



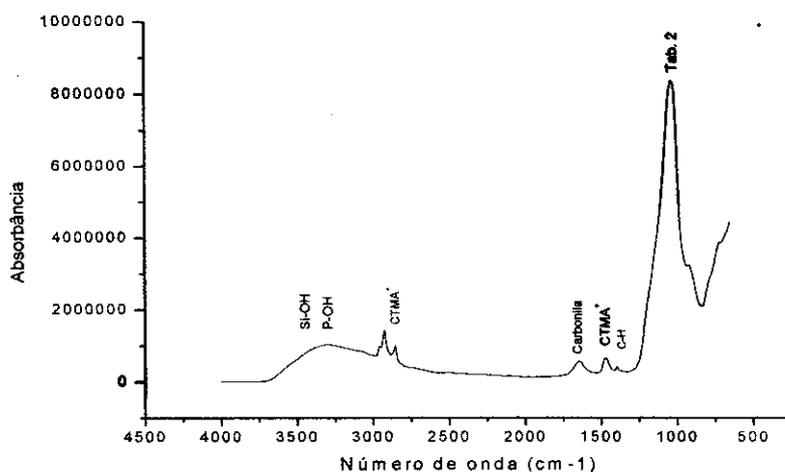
4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras do SAPO-5 não calcinado e calcinado são apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

A atribuição para as principais bandas de adsorção dos espectros de infravermelho para as zeólitas e outras peneiras moleculares, entre elas o SAPO-5, são apresentados na Tabela 2 (tópico 2.5.4).

A região que compreende a faixa de $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ é conhecida como região de impressão digital por ser muito importante para a determinação da estrutura e é nela que se encontram dois tipos de bandas de adsorção, uma devido às vibrações internas do tetraedro TO_4 , com $\text{T} = \text{Al}$ ou P , as quais não são sensíveis ao tipo de estrutura e as outras devido às vibrações externas do tetraedro, as quais são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina.

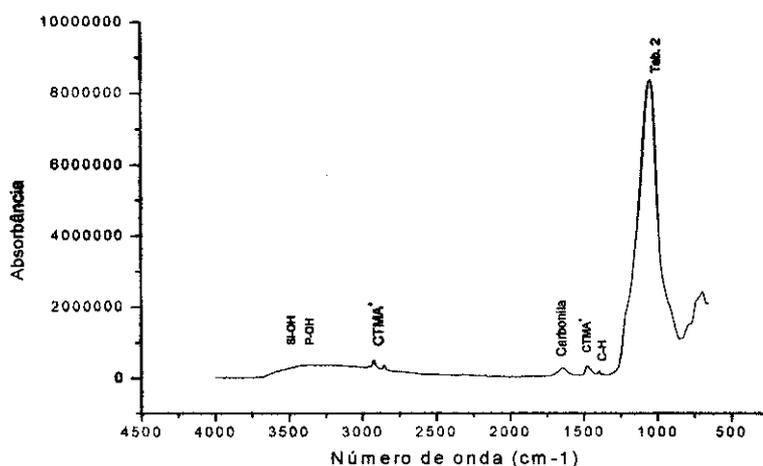
Figura 13 – Espectro do FTIR para o SAPO-5 não calcinado.



A região de $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às ligações $\text{C} - \text{H}$, vibrações estas causadas pela trietilamina incorporado na síntese do SAPO-5, tendo sua intensidade diminuída na amostra calcinada, feito similar também observado por Tzeng-Guang, (1998). As observações em regiões próximas a 1470 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações deformacionais de $\text{C}=\text{C}$; próximo da região de números de onda 1070 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} observa-se estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). Segundo Selvaraj *et al.*, (2004) a banda correspondente a 962 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} pode estar relacionada com estiramentos simétricos das ligações $\text{T} - \text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$), e na região entre 785 a 946 cm^{-1} , muito comuns em materiais do tipo silicatos e aluminosilicatos.

A banda presente na região entre $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ são relacionados aos estiramentos da carbonila, as quais podem ser encontradas entre na região entre $1650-1850\text{ cm}^{-1}$. As bandas vibracionais na faixa de $2000 - 3000\text{ cm}^{-1}$, correspondem à presença de vibrações das ligações dos íons (CTMA^+). A banda vibracional em torno de 1482 cm^{-1} refere-se às deformações do íon CTMA^+ e em 2852 e 2916 cm^{-1} observam-se os estiramentos entre as ligações dos grupos CH_2 e CH_3 do íon CTMA^+ , observados também por Kaya *et al.*, 2010; Selvaraj *et al.*, 2004.

Figura 14 – Espectro do FTIR para o SAPO-5 calcinado.



Pode-se observar também uma importante banda na faixa de $4000 - 3000\text{ cm}^{-1}$, a qual pode ser atribuída às vibrações típicas de grupos de hidroxilas livres. Segundo Martens *et al.*, (1988) estas bandas podem ser associadas aos grupos de Si-OH e P-OH , e pontes de hidroxilas isoladas e em interação com o suporte.

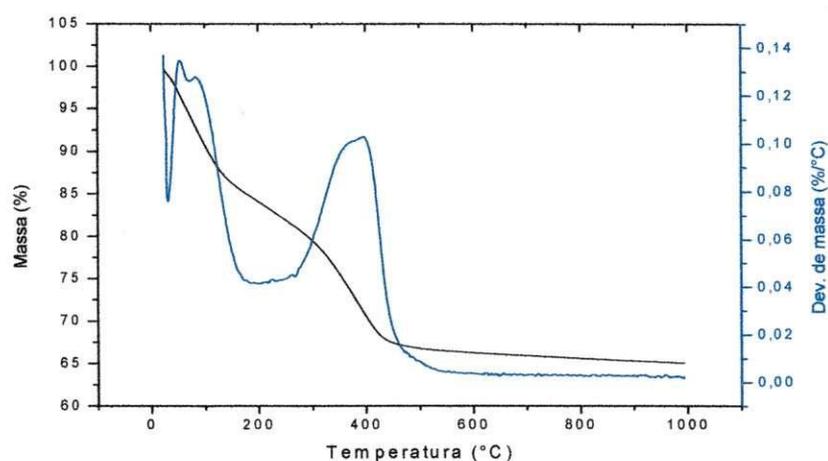
Na Figura 12 é possível observar a permanência da banda localizada em torno de 1482 cm^{-1} e a diminuição das bandas vibracionais localizadas em torno de 2852 e 2916 cm^{-1} , as quais podem ser referentes a vestígios ou traços de coques do direcionador orgânico remanescentes.

4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)

A etapa de calcinação é muito importante na obtenção dos materiais microporosos do tipo silicoaluminofosfato, nesta etapa é removido todo o direcionador orgânico. A termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar as melhores condições de calcinação, visando à remoção de todo material orgânico, e também a preservação da estrutura bem ordenada.

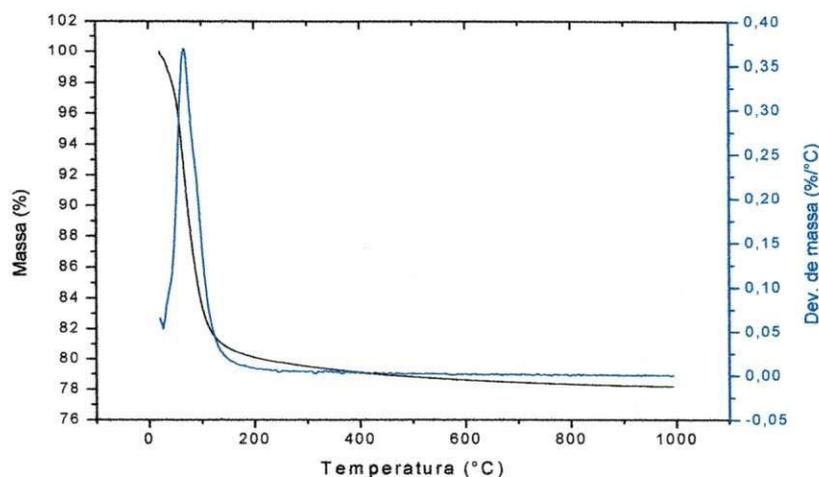
As Figuras 15 e 16 mostram as curvas da análise termogravimétrica do SAPO-5 não calcinado e calcinado, respectivamente.

Figura 15 – Curvas termogravimétricas do SAPO-5 não calcinado.



Existem duas diferentes regiões de perda de massa no SAPO-5 não calcinado. A primeira se encontra entre 30-130 °C e pode ser atribuída à remoção da água fisissorvida nos poros dos materiais adsorvido pela exposição à umidade antes da análise. A segunda perda de massa está entre 130-450 °C, a qual pode estar relacionada com a saída de moléculas do direcionador fisicamente adsorvidas e associada à decomposição da molécula do direcionador. Após 450 °C a perda de massa para o SAPO-5 mostrou-se estável.

Figura 16 – Curvas termogravimétricas do SAPO-5 calcinado.



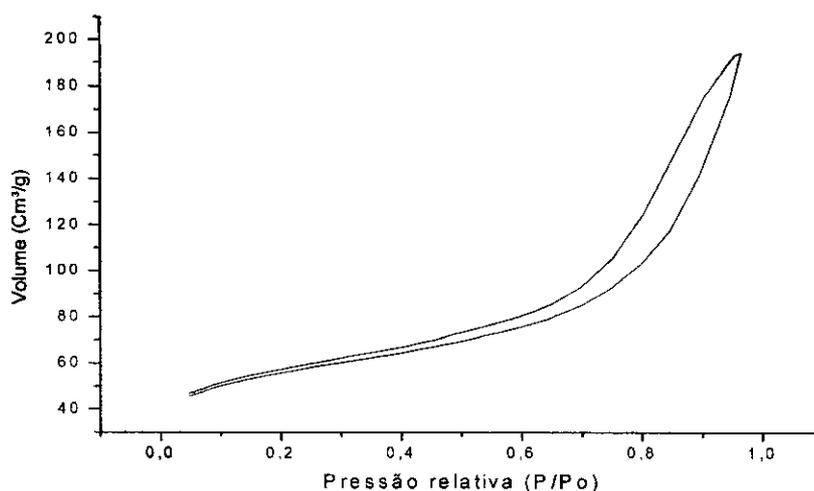
Na amostra do SAPO-5 calcinado observou-se uma perda na faixa de 30-130 °C seguida por uma curva constante, confirmando que essa primeira perda pode-se atribuir a água fisissorvida pela exposição de umidade antes da análise e que as moléculas do direcionador foram devidamente decompostas.

4.1.6. Análise Textural (BET)

As isotermas de adsorção e dessorção, bem como a distribuição de diâmetros de poros obtidos pela amostra do SAPO-5, e outros dados relevantes são apresentados na Figura 17 e na Tabela 5. Pode-se observar que na amostra foi obtida uma isoterma do tipo I, segundo a classificação de Brunauer e colaboradores (1938), são características de materiais microporosos. Segundo a IUPAC, a histerese encontrada também corresponde ao tipo I, características de materiais com sistemas de poros cilíndricos e tamanhos uniformes.

Resultados similares foram observados por Silva, (2007) e Chellappa, (2009), que sintetizaram SAPO-11 microporoso e estudaram seus parâmetros cinéticos na degradação do coque depositado nos catalisadores, e sua regeneração, respectivamente.

Figura 17 – Isoterma de adsorção e dessorção do SAPO-5.



Segundo Young *et al.*, (1991) os silicoaluminofosfatos apresentam volume de poros intracristalino de 0,18 a 0,48 cm³/g, e diâmetro de poros entre 0,3 e 0,8 nm. Dessa forma, os resultados de volume e diâmetro de poros encontrados exibiram boa concordância com os apresentados pelos autores. De acordo com Wang *et al.*, (2003) mostraram que a área superficial de um SAPO-5 com razão Si/Al=0,25 foi 359 m²/g enquanto a área superficial decresceu para 267 m²/g quando a razão Si/Al=0,42, pois com o aumento da quantidade de silício, o raio externo da área microporosa aumentou, o que indicou que os canais uniformes do AlPO₄ foram muito distorcidos com o aumento do teor de silício. Logo, o material preparado está de acordo com a literatura, já que a razão Si/Al foi 0,7 e sua área foi 184,5 m²/g.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do suporte SAPO-5.

Suporte	Área superficial (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Diâmetro do poro (nm)
SAPO-5 calcinado	185,4	0,269	0,325

4.2. Caracterização dos catalisadores NiW/SAPO-5

4.2.1. Difração de raios - X (DRX)

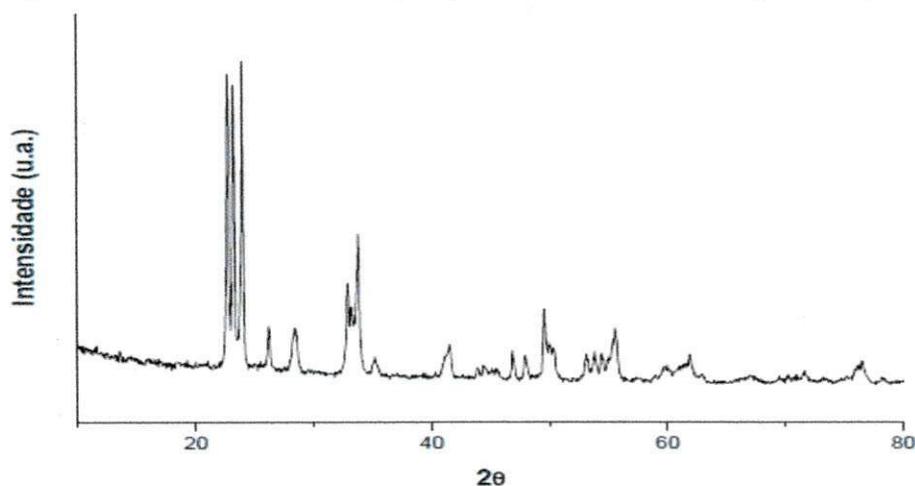
As curvas de difração de raios - X do trióxido de tungstênio e do óxido de níquel são apresentadas nas Figuras 18 e 19, com o intuito de facilitar a identificação destes óxidos nas curvas de difração dos catalisadores preparados.

As curvas de difração dos catalisadores NiW/SAPO-5 com 5, 10 e 15 wt. % de WO_3 e 2 % de NiO são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente. As intensidades nos picos de difração para todas as amostras foram bruscamente reduzidas comparadas aos observados no suporte calcinado (Figura 11), revelando um decréscimo de cristalinidade ocasionado pela incorporação dos óxidos de níquel e tungstênio.

O trióxido de tungstênio impregnado nos catalisadores foi gerado pela calcinação do ácido tunguístico suportado nos materiais. Em alta temperatura e atmosfera oxidativa, o trióxido de tungstênio é formado pela decomposição do ácido tunguístico (COSTA, 2011).

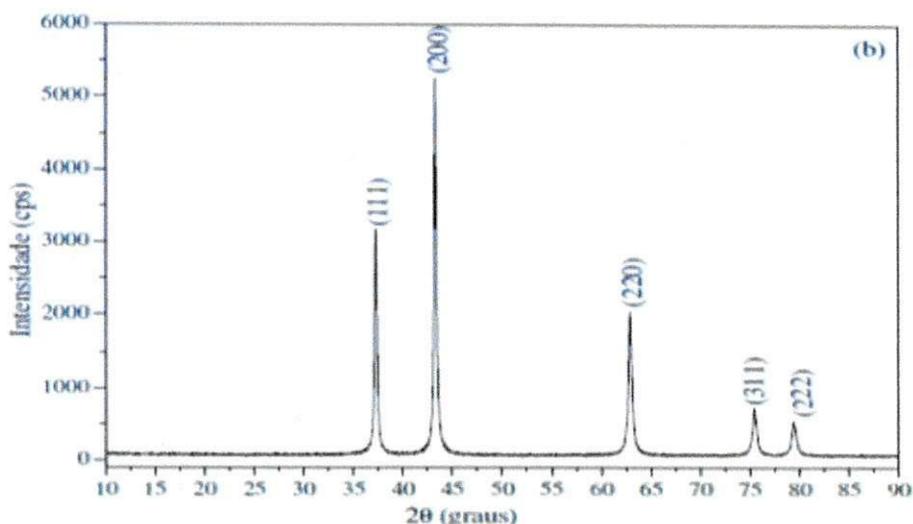
Para as curvas de difração de raios - X do NiO verifica-se um material cúbico de face centrada (Registro JCPDS:73-1523), cujos picos identificados (2θ) encontram-se a 37,23; 43,25; 62,83; 75,35 e 79,34 (SILVA, 2011).

Figura 18 – Curvas de difração para o trióxido de tungstênio puro.



Fonte: COSTA, 2011.

Figura 19 - Curvas de difração para de NiO.

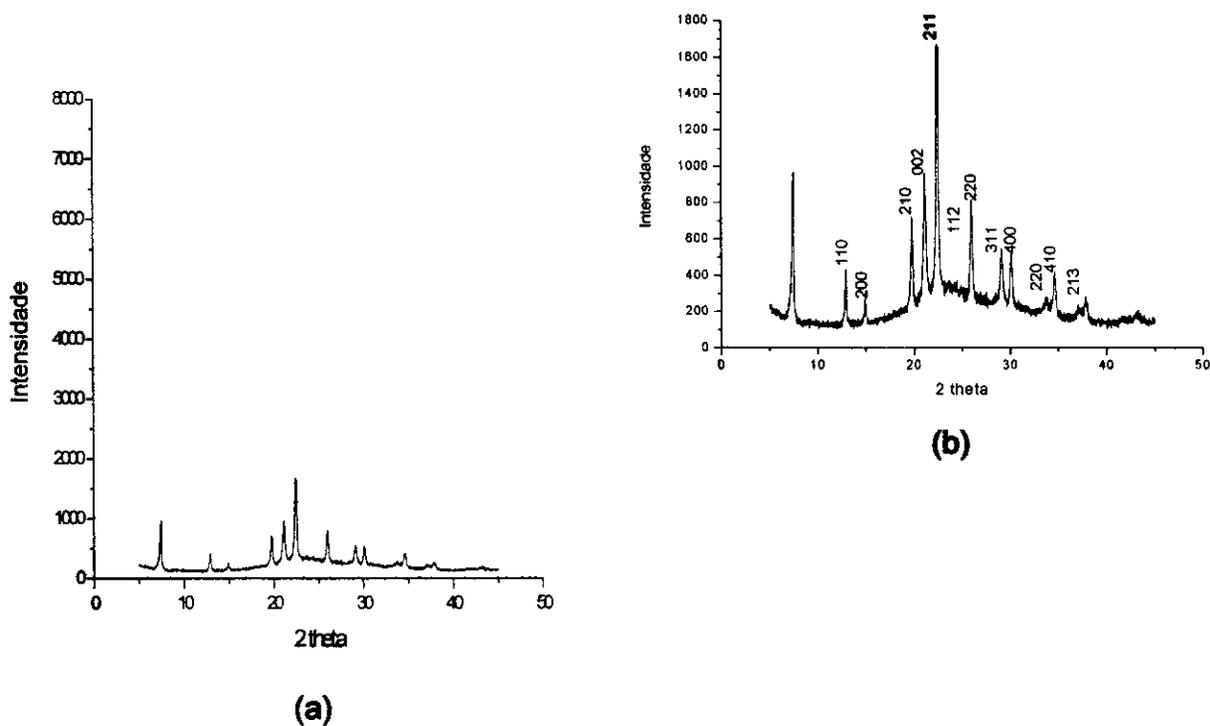


Fonte: SILVA, 2011.

Na Figura 20, mais nitidamente na Figura 20.b, pode-se observar que não foram apresentados picos referentes aos óxidos de Ni e W, pois todos os picos apresentados correspondem à estrutura cristalina do SAPO-5, conforme padrão apresentado na Figura 11, já que os picos relacionados ao trióxido de tungstênio estão na região 2θ entre $23 - 80^\circ$ (MARTÍNEZ *et al.*, 2006) e os do óxido de níquel se encontram na região 2θ entre $35 - 80^\circ$ (SILVA, 2011), como apresentado nas Figuras 18 e 19, as quais coincidem com as reflexões do SAPO-5 dificultando sua detecção, caso estejam presentes, principalmente neste catalisador que é o de menor teor de cada óxido, apesar de provocar uma elevação da linha base na curva de difração.

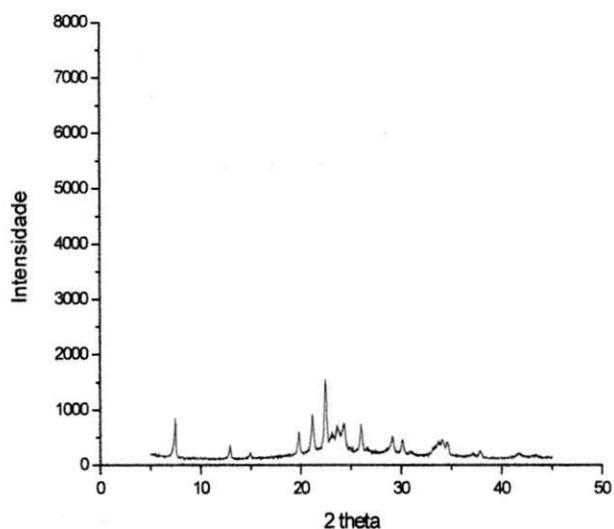
Com o aumento do teor de WO_3 foi possível verificar picos relacionados a esse óxido, ou apenas um alargamento dos picos na região 2θ entre $23 - 50^\circ$. Observa-se nas Figuras 21 e 22 o aparecimento de novos picos entre as reflexões [211] e [112], [220] e [311], e na região 2θ entre 40 e 45° . É possível observar também o alargamento dos picos entre as reflexões [220] e [410], os quais podem ser atribuídos a presença do WO_3 . Picos presentes no ângulo 2θ em 37° e 43° podem ser atribuídos ao óxido de níquel.

Figura 20 – Curvas de difração para o catalisador NiW/SAPO-5 com 5 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).

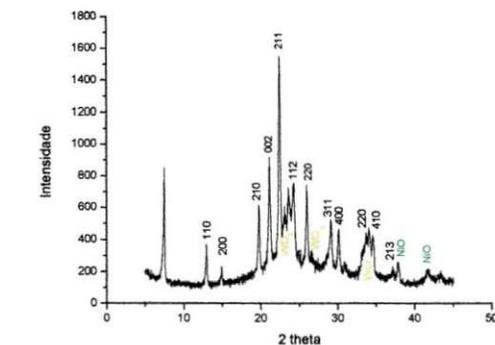


Na Figura 22, a intensidade dos picos referentes aos óxidos é mais intensa, devido, provavelmente ao maior teor desses óxidos no catalisador. Logo, a redução brusca na intensidade dos picos foi, provavelmente, provocada pela aglomeração desses óxidos impedindo a difração dos raios - X nos planos cristalográficos do suporte. E com isso, justifica o surgimento dos picos relacionados aos óxidos, caracterizando baixa dispersão desses.

Figura 21 – Curvas de difração de raios – X para o catalisador NiW/SAPO-5 com 10 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).

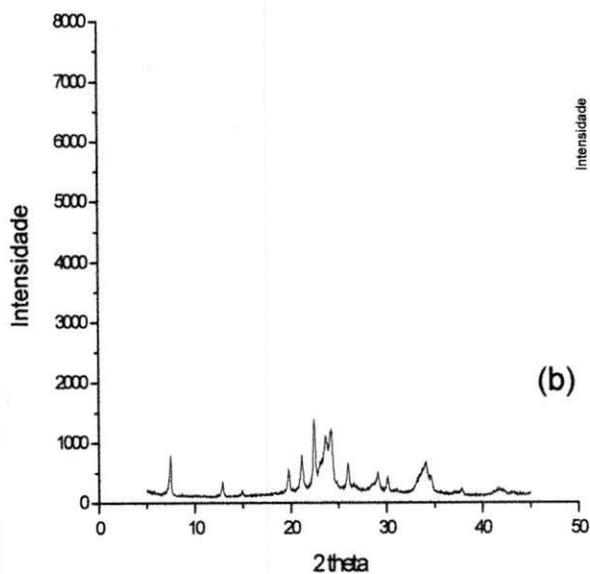


(a)

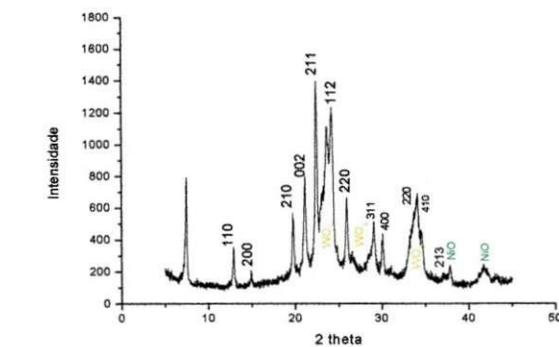


(b)

Figura 22 – Curvas de difração de raios – X para o catalisador NiW/SAPO-5 com 15 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, (a) escala real, conforme escala utilizada na curva de difração para a amostra calcinada (Figura 11) e (b) variação da distância focal da curva (a).



(a)



(b)

(b)

4.2.2. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Os resultados obtidos por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), para os catalisadores preparados, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise química qualitativa dos catalisadores preparados, expressos em óxidos.

Catalisadores preparados	Teores impregnados (Teórico)		Teores impregnados (Experimental)	
	WO ₃	NiO	WO ₃	NiO
NiWS1	5%	2%	2,43%	2,24%
NiWS2	10%	2%	5,82%	2,22%
NiWS3	15%	2%	9,82%	2,47%

Pode-se observar que as quantidades de NiO experimentais estão de acordo com os valores teóricos, porém uma diferença entre os resultados teóricos e os experimentais para o WO₃ pode ter ocorrido por perdas nas transferências entre a diluição e o gotejamento pela bureta, ou ainda pela falta de atmosfera oxidativa na calcinação após impregnação não houve conversão completa em óxido de tungstênio.

Avaliando a Tabela 7 pode-se inferir que aconteceu uma redução do teor de SiO₂ a medida que aumentou a porcentagem de WO₃. Porém, não se descarta a possibilidade de recobrimento do SiO₂ pelo WO₃, inibindo sua detecção. Além disso, essa análise é qualitativa e proporcional e, sendo assim, há uma distribuição das percentagens para os outros óxidos, a exemplo do Al₂O₃. Ainda se deve lembrar que através das análises de DRX e FTIR dos catalisadores percebe-se que o material trata-se de um SAPO-5, o que reforça a hipótese de inibição de detecção do SiO₂.

Tabela 7 - Análise química qualitativa do SAPO-5 calcinado e dos catalisadores preparados, expressos em óxidos.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	NiO	Outros
SAPO-5 calcinado	34,66%	26,86%	38,45%	0%	0%	0,022%
NiWS1	5,32%	55,56%	34,42%	2,43 %	2,24%	0,029%
NiWS2	-	57,00%	34,46%	5,82 %	2,22%	0,47%
NiWS3	-	54,72%	32,75%	9,82%	2,47%	0,22%

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para caracterizar morfologicamente as amostras dos catalisadores NiW/SAPO-5 preparados e compará-las com a amostra de SAPO-5 calcinado.

Nas Figuras 23.a, 23.b, 24.a, 24.b, 25.a e 25.b observam-se as micrografias eletrônica de varredura (MEV), aumentada 500 e 1000 vezes para as amostras dos catalisadores NiW/SAPO-5 com 5, 10 e 15 wt. % de WO₃ e 2 wt. % de NiO, respectivamente.

Os catalisadores SAPO-5/NiW apresentados nas Figuras 23, 24 e 25 exibem uma morfologia um pouco diferente quando comparados ao suporte calcinado (Figura 12), pode-se observar partículas brancas aglomeradas, de forma irregular, distribuídas sobre o suporte em maior quantidade nas amostras com maior teor dos óxidos, o que pode ser atribuído aos óxidos de tungstênio e níquel presentes nas amostras, evidenciando a presença de aglomerados de óxidos sobre a superfície do catalisador.

Acredita-se que o acúmulo dessas partículas sobre o catalisador esteja contribuindo para a obstrução dos poros do suporte, reduzindo assim a sua área, como observado mais adiante através dos resultados de BET.

Fazendo um paralelo com as curvas de difração de raios – X dos catalisadores, houve uma redução brusca na intensidade dos picos, provavelmente, provocada pela aglomeração desses óxidos impedindo a difração dos raios – X nos planos cristalográficos do suporte. E com isso, justifica o surgimento dos picos relacionados aos óxidos, caracterizando baixa dispersão desses.

Figura 23 - Micrografia do catalisador NiW/SAPO-5 com 5 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, com ampliações 500 x (a), e 1000 x (b).

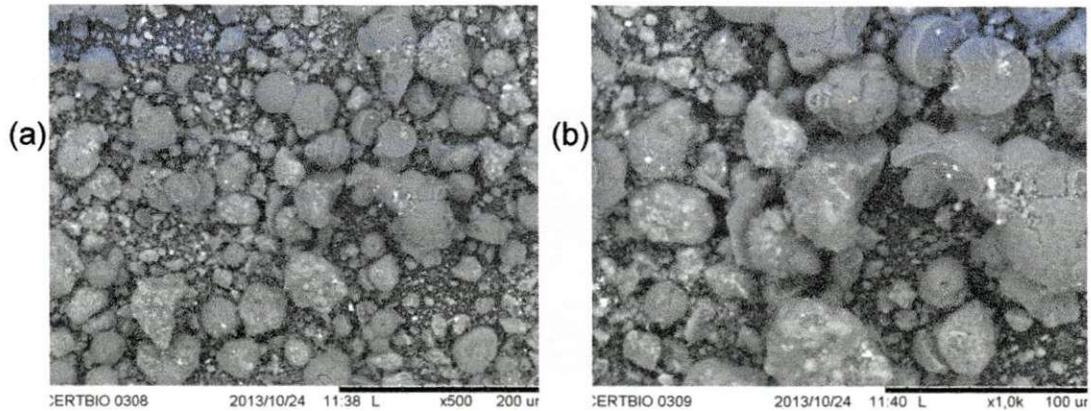


Figura 24 - Micrografia do catalisador NiW/SAPO-5 com 10 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, com ampliações 500 x (a), e 1000 x (b).

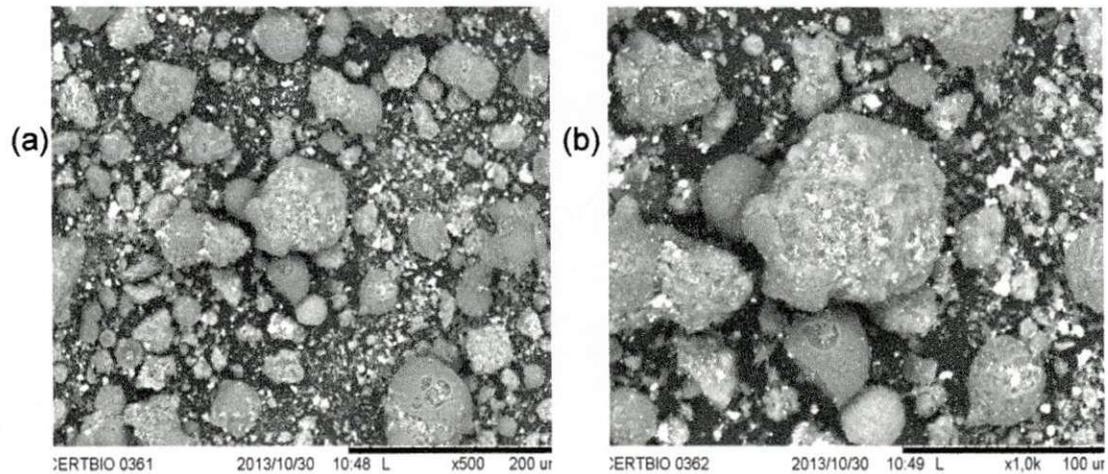
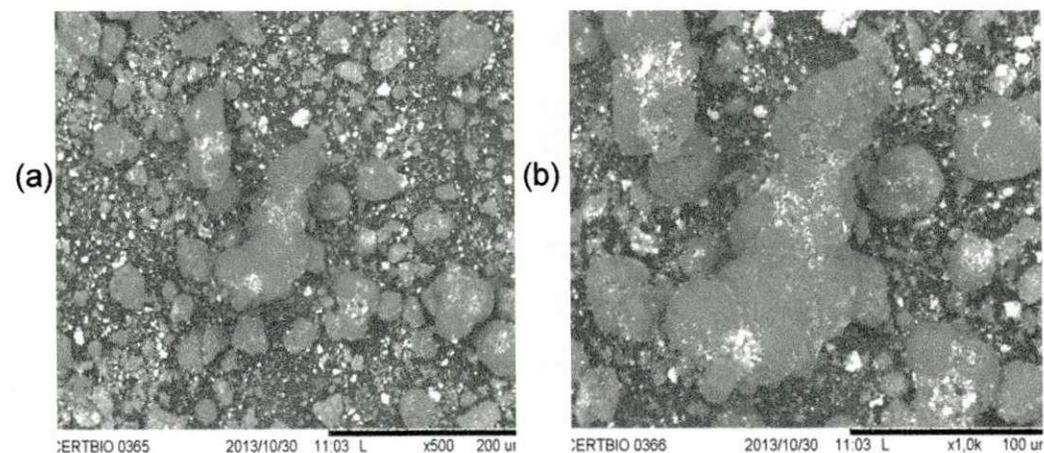


Figura 25 - Micrografia do catalisador NiW/SAPO-5 com 15 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO, com ampliações 500 x (a), e 1000 x (b).



4.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para os catalisadores NiW/SAPO-5 com 5, 10 e 15 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28, respectivamente.

Segundo Costa, (2011) em seus estudos com a modificação da zeólita com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção, a banda presente na região entre $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (1628 cm^{-1}) está relacionada à deformação O-H-O das moléculas de água coordenadas. O aparecimento de bandas entre $1000\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ relacionam-se a ligação W-OH₂, e a banda entre $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às ligações W-O. Uma banda forte pode ser observada entre $600\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$, associada a estiramentos W-O-W, sendo que o perfil das bandas pode ser diretamente relacionado a morfologia das amostras.

Em geral, os catalisadores com presença de NiO apresentam uma banda larga na região de $450\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$, como foi observado por Davar *et al*; (2009) e Basha *et al*; (2006) em seus estudos, isto não foi verificado no presente trabalho, pois a varredura do equipamento utilizado para análise das amostras limita-se de $600\text{ até }4000\text{ cm}^{-1}$.

Figura 26 - Espectro na região do infravermelho para o catalisador NiW/SAPO-5 com 5 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO.

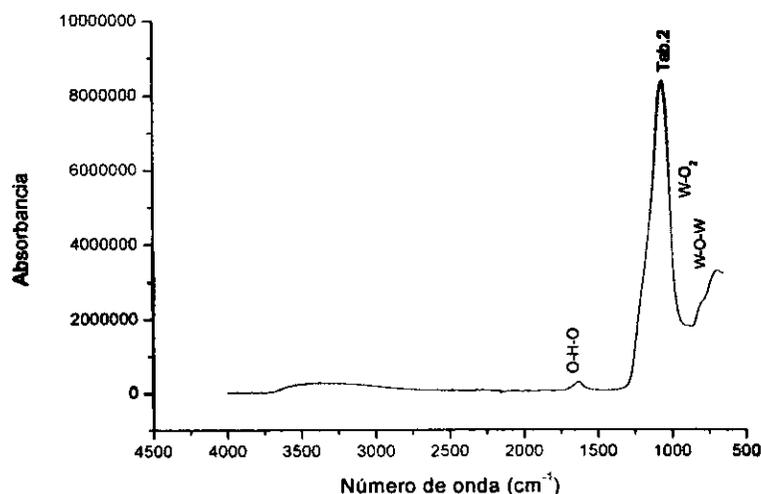


Figura 27 - Espectro na região do infravermelho para o catalisador NiW/SAPO-5 com 10 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO.

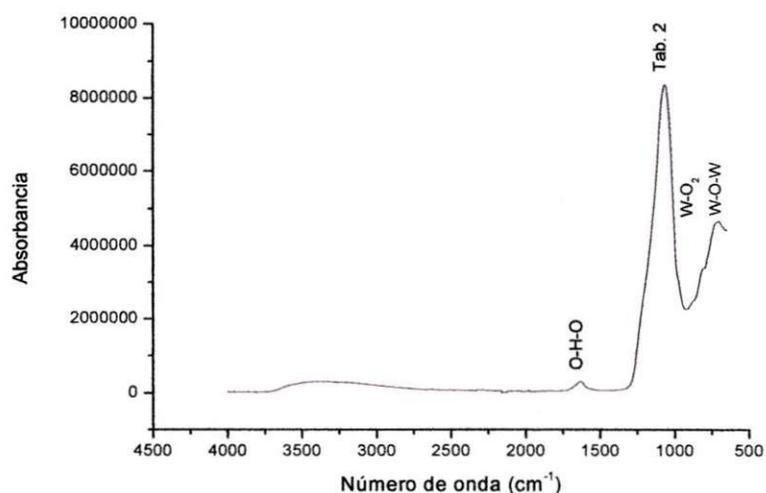
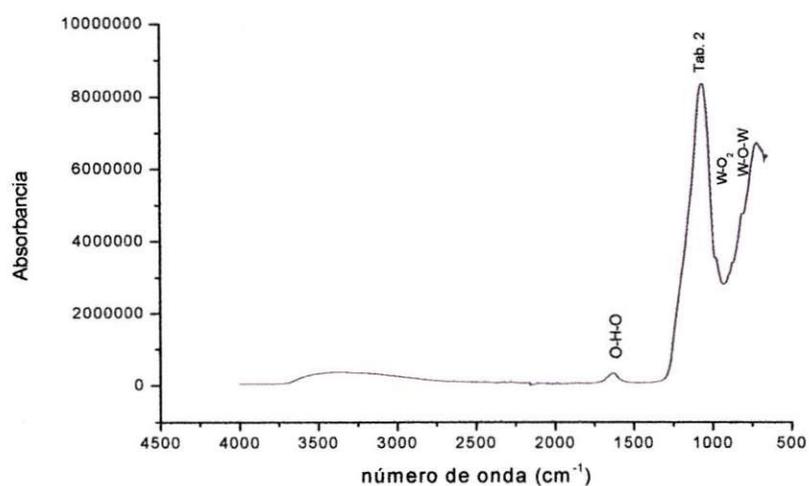


Figura 28 - Espectro na região do infravermelho para o catalisador NiW/SAPO-5 com 15 wt. % de WO_3 e 2 wt. % de NiO.



4.2.5. Análise Textural

A distribuição de diâmetros de poros obtidos pelas amostras dos catalisadores NiW/SAPO-5 preparados, e outros dados relevantes são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas dos catalisadores preparados.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Diâmetro do poro (nm)
SAPO-5	185,4	0,269	0,325
NiWS1	155,4	0,168	0,262
NiWS2	140,2	0,147	0,255
NiWS3	144,1	0,125	0,223

Observou-se que após a impregnação dos óxidos de níquel e de tungstênio houve uma diminuição de área superficial BET, no volume de poro e no diâmetro do poro nos catalisadores preparados (Tabela 8), resultados similares foram observados por Cabral (2008), ao impregnar os óxidos de molibdênio e níquel no SAPO-5 e por Eswaramoorthi e Lingappan (2004) ao utilizar SAPO-5 e SAPO-11 impregnado com níquel e platina na hidroisomerização do n-heptano.

Segundo Cabral (2008) essa diminuição pode estar relacionada à migração dos óxidos para o interior dos canais de materiais microporosos proporcionando o bloqueio parcial dos poros, o que contribui para a diminuição de volume de microporos, que está em concordância com os dados apresentados na Tabela 8 deste trabalho, onde se observou uma redução aproximada a 50 % no volume de poro do suporte para o catalisador com maior teor de WO₃ (15 %).

5. CONCLUSÃO

- Foi confirmada a fase cristalina da peneira molecular microporosa SAPO-5, a qual, após calcinação mostrou uma melhor ordenação estrutural, sendo confirmada pelo aumento na intensidade dos picos e na linearidade das curvas de difração de raios - X.
- Foi formado um material composto de silício, alumínio e fósforo, característicos da peneira molecular SAPO-5.
- A presença dos óxidos de tungstênio e de níquel no suporte SAPO-5 não mudou sua estrutura, porém, reduziu bruscamente a intensidade dos picos da estrutura para todos os catalisadores preparados.
- O catalisador com menor percentual de WO_3 não apresentou picos referentes aos óxidos de tungstênio e níquel. Porém, à medida que o percentual de WO_3 aumentou a intensidade dos picos referentes aos WO_3 e NiO ficou mais evidente, o que indica a má dispersão dos óxidos sobre o suporte.
- As quantidades experimentais e teóricas dos óxidos de níquel foram obtidas com sucesso pelo método de impregnação úmida, porém as quantidades experimentais e teóricas do óxido de tungstênio sofreram variação para valores inferiores, apesar de ter sido utilizado o mesmo método de impregnação.
- A impregnação do WO_3 e do NiO provocou uma diminuição na área superficial, volume de poro e diâmetro de poros. Isso ocorreu devido à redução da acessibilidade aos microporos, após a impregnação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o ponto isoelétrico do suporte SAPO-5 para obter uma melhor dispersão da fase ativa sob o suporte após impregnação.
- Realizar análises de Espectroscopia de RAMAN e XPS nos catalisadores para se verificar melhor as diferenças apresentadas pelo tungstênio no suporte e quantificar as espécies óxidas de Ni e W superficiais, respectivamente.
- Reduzir os teores dos óxidos de Ni e W nos catalisadores para obter melhor dispersão.
- Testar o catalisador SAPO-5/NiW em reações de remoção de enxofre.
- Testar o catalisador SAPO-5/NiW e reações de Hidrocraqueamento catalítico.
- Reduzir a razão SAR de 0,7 para 0,46 para utilizá-lo em reações ácidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMANIOS, C.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; SOSROWIDJOJO, I. B.; Fractionation of sedimentary higher-plant derived pentacyclic triterpanes using molecular sieves. **Org. Geochem.** Vol. 21, No. 5, pp. 531-543, 1994.

AZEVEDO JÚNIOR, Aroldo Félix. Desenvolvimento de catalisadores do tipo NiMoSAPO-5 para o uso no processo de HCC do cumeno na presença e na ausência de piridina. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande-PB.

BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

BASHA, S. J. S.; SASIREKHA, N. R.; MAHESWARI, R.; SHANTHI, K. Mesoporous H-Al-MCM-41 supported NiO-MoO₃ catalysts for hydrodenitrogenation of o-toluidine I. Effect of MoO₃ loading. **Applied Catalysis A: General**, 308, p. 91-98, 2006.

BASTON, E. P. Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ – Alumina ou Al-MCM-41 – avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Dissertação (Mestrado). UFSCar – São Carlos, 2007.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JASEN, J. C. Introduction to zeolite science and practice: studies in surface science and catalysis, vol. 58, Elsevier, 1991.

BENVINDO, F. S. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 60, p. 309, 1938.

BUSCA, G. *Chemical Rev.*, vol. 107, p.5366, 2007.

CABRAL, Rucilana Patrícia Bezerra. Síntese e avaliação de NIMO/ BETA e NIMO/ SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina. 204f. Tese (doutorado)- Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; VALENCIA, S. Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite. *Journal of Catalysis*, v. 179, n. 2, p. 537-547, 1998.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, vol. 77, p. 299-314, 2003.

CAMPELO, J. M.; LAFONT, F.; MARINAS, J. M.; OJEDA, M. Studies of catalyst deactivation in metanol conversion with high, médium and small pore silicoaluminophosphates. *Applied Catalysis A: General*, vol.192, p. 85-96, 2000.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. 2º Curso Ibero- americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, Brasil, 2001.

CHELLAPPA, T. Síntese, caracterização e estudo da regeneração do silicoaluminofosfato-11 (SAPO-11); Dissertação de mestrado – Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

CHENG-HUI, G.; FEI, Z.; ZHI-XIAN, G.; LIANG-FU, Z.; JING-LAI, Z. Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst. *Catalysis Today*, vol. 93–95, p. 485–491, 2004.

CORDEIRO, R. L. Metales Soportados en Tamices Moleculares. In: Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 2, 1995. Peneiras Moleculares. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. p. 91.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; MONTÓN, J. B. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 153, n. 1, p. 25-31, 1995.

COSTA, A. A. Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção. Tese de doutorado- Química, Universidade de Brasília, 2011.

DAVAR, F.; FERESHTEH, Z.; SALAVATI-NIASARI, M. Nanoparticles NiO and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 476, p. 797-801, 2009.

ELLIS, L.; KAGI, R. I.; ALEXANDER, R. Separation of petroleum hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular sieve. I. Monoaromatic hydrocarbons; **Org. Geochem.** Vol. 18, No. 5, pp. 587-593, 1992.

ESWARAMOORTHY, I.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of n-hexane over bimetallic bifunctional silicoaluminophosphate based molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, vol. 245, p. 119-135, 2003.

ESWARAMOORTHY, I.; LINGAPPAN, N. Ni-Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 218, p. 229-239, 2004.

EVERETT, D. H. *Characterization of Porous Solids*. Amsterdam: Elsevier, 1988.

FLANIGEN, E. M. in *Zeolites Chemistry and Catalysis*, Ed. J. A. Rabo, ACS Monograph series, 171, p. 80, **Am. Chem. Soc.**, Washington, DC, 1976.

FÉLIX, C. R. O. Avaliação de Catalisador Mesoporoso na Reação de Hidrocrackeamento do Cumeno. Dissertação – Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. 2ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones Industriales. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 221, 2004.

GUINET, M.; BARBIER, J.; BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; DUPREZ, D.; PÉROT, G.; MONTASSIER, C. Studies in surface science and catalysis: Heterogeneous catalysis and fine chemicals III, Elsevier, vol. 78, p. 13-17, 1993.

HERERA, J. E.; KWAK, J. H.; HU, J. Z.; WANG, Y.; PEDEN, C. H. F.; MATCH, J.; IGLESIA, E. **Journal Catalysis**, vol. 239, p.200, 2006.

HORTIGUELA, L. G.; ÁLVAREZ, C. M.; CASAS, M. G.; GARCÍA, R.; PARIENTE, J. P. Tailoring the acid strength of microporous silicoaluminophosphates through the use of mixtures of templates: Control of the silicon incorporation mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 121, p.129-137, 2009.

HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H. Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 31, p. 271–285, 1999.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. Appendix 2, 1972.

IZA-SC – IZA Structure Commission. Disponível em: http://izasc.fos.su.se/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/AFI.pdf Acesso em: 20 de março de 2012.

JHUNG, S. H.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S.; PARK, S. E. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 64, p. 33–39, 2003.

JURY, F. A.; POLAERTB, I.; ESTEL, L.; PIERELLA, L. Synthesis and characterization of MEL and FAU zeolites doped with transition metals for their application to the fine chemistry under microwave irradiation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 453, p. 92– 101, 2013.

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. Turkish, **Journal of Chemistry**, vol. 34, p. 935-943, 2010.

LAGOEIRO, L. E. Espectrometria de energia dispersiva de raios – X – EDS. 2001. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br>. Acesso em: 10 nov. 2012.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of American Chemical Society**, v. 106, n. 20, p. 6092-6093, 1984.

LÓPEZ, J. M.; NAVARRO, M. V.; GARCÍA, T.; MURILLO, R.; MASTRAL, A.M.; VARELA-GANDÍA, F. J.; LOZANO-CASTELLO, D.; BUENO-LÓPEZ, A.; CAZORLA-AMORÓS, D. Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 130, p. 239–247, 2010.

MAPLE, M. J.; WILLIAMS, C. D. Separating nitrogen/methane on zeolite-like molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 111, p. 627–631, 2008.

MARCHI, A. J.; FROMENT, G. F.; Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. **Applied Catalysis**, vol. 71, p. 139-152, 1991.

MARTENS, J. A.; MERTENS, M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF SILICON-RICH SAPO-5. Innovation in Zeolite Materials Science. Elsevier Science, p. 97, 1988.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Zeolites in refining and petrochemistry. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 157, 2005.

MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G.; ARRIBAS, M. A.; CONCEPCIÓN, P. Hydroconversion of n-hexadecane over Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts prepared by a PVA-template coprecipitation route The effect of tungsten surface coverage on activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, Vol. 309, p. 224–236, 2006.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A.; Inorganic Molecular sieves: preparation, modification, and industrial applications in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 255, p. 1558-1580, 2011.

MIN, L.; WEI, W.; KIKHTYANIN, O. V.; LINFEI, X.; TOKTAREV, A. V.; WANG, G.; ZHAO, A.; SMIRNOVA, M. Y.; ECHEVSKY, G. V. Alkylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve synthesized by different crystallization methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 181, p. 132–140, 2013.

MINCHEV, C.; ZUBKOV, S. A.; VALTCHEV, V.; MINKOV, V.; MICHEVA, N.; KAUAZIREV, V. Nature of the active sites and catalytic activity of SAPO-5 synthesized in the presence of nickel cations. **Applied Catalysis A: General**, vol. 119, p. 195-204, 1994.

MORAIS, L. A. R. Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, 2010.

MOREIRA, F. S.; Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados. Projeto de Final de Curso. Programa EQ-ANP, PRH-13; UFRJ, 2006.

MU, X.; WANG, D.; WANG, Y.; LIN, M.; CHENG, S.; SHU, X. Nanosized molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysts, **Chinese Journal of Catalysis**, vol. 34, p. 69–79, 2013.

MURTHY, K. V. V. S. B. S. R.; KULKARNI, S. J.; MASTHAN, S. K. Sorption properties of modified silicoaluminophosphate (SAPO)-5 and SAPO-11 molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 43, p. 201-209, 2001.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. 1st ed., Hungary: DecaGen Ltd, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, vol. 21(1), p. 69-72, 1998.

OCEAN, C.; QINGLING, L.; ZOLTÁN, B.; NIKLAS, H. Silicoaluminophosphates as CO₂ sorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 156, p. 90–96, 2012.

OKAMOTO, Y. *et al.* A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 1. Surface Area of Alumina. **Applied Catalysis A: General**, vol. 170, n. 2, p. 315-328, 1998.

OLIVEIRA, A. C.; ESSAYEM, N.; TUEL, A.; CLACENS, J. M.; TAÂRIT, Y. B. Structural, acidic and catalytic features of transition metal-containing molecular sieves in the transformation of C₄ hydrocarbon. **Applied Catalysis A: General**, vol. 382, p. 10–20, 2010.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, vol. 26, p. 738-744, 2003.

PRAKASH, A. M.; CHILUKURI, S. V. V.; BAGWE, R. P.; ASHTEKAR, S.; CHAKRABARTY, D. K. Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO- 11, SAPO-31 and SAPO-41" synthesis, characterization and alkylation of toluene with methanol. **Microporous Materials**, vol. 6, p. 89-97, 1996.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, vol. 41, p. 129-137, 1998.

QIANG, T.; HANG, X.; YANYAN, Z.; JINFU, W.; HANSHENG, Li.; JUN, Z.; Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, vol. 413 – 414, p. 36 – 42, 2012.

ROLDÁN, R.; SÁNCHEZ, M. S.; SANKAR, G.; SALGUERO, F. J. R.; SANCHIDRIÁN, C. J. Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 99, p. 288–298, 2007.

ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ – REINOSO, F.; SING, K. S. W. **Characterization of Porous Solids III**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

SANTOS, F. K. G. Remoção de enxofre na mistura ciclohexeno-propanotiol através de processos de adsorção sobre AlPO e MeAPOs. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Agência Nacional do Petróleo, 2005.

SANTOS, P. C. Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil. Monografia em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2006.

SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.

SELVARAJ, M.; SINHA, P. K.; PANDURANGAN, A. **Microporous and mesoporous materials**, vol. 70, p. 81-91, 2004.

SHIMADA, H.; SATO, K.; HONNA, K.; ENOMOTO, T.; OHSHIO, N.; Design and development of Ti-modified zeolite-based catalyst for hydrocracking heavy petroleum. **Catalysis Today**, 2008.

SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C.; ROCCO, M. L. M. Preparo de Óxido de Nióbio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, São Paulo, vol. 21, n. 2, p. 157-163, 1998.

SILVA, A. J. N. Estudo da regeneração de aditivos para catalisadores de craqueamento aluminofosfatos (AlPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2007.

SILVA, R. A. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Modificadas com Boro e Gálio e sua Aplicação na Ciclização de (+) – Citronelal. Dissertação (Mestrado) – Laboratório de Catálise – Instituto de Química – UNB- Universidade de Brasília, 2011.

SILVA, F. M. N. Impregnação dos óxidos MoO₃/NiO por dispersão ísica e via úmida sobre Al-MCM-41 e SBA-15. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2013.

SINHA, A. K.; SAINKAR, S.; SIVASANKER, S. An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 31, p. 321–331, 1999.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; Principles of Instrumental Analysis; Fourth Edition. Saunders College Publishing, 1992.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; FERNANDES Jr., V. J.; ARAÚJO, A. S. Craqueamento catalítico de uma fração de C₅+ do GN utilizando a zeólita HZSM-5. 2º Congresso Brasileiro de P&D de Petróleo e Gás, 2003.

SZOSTAK, R. Molecular sieves: Principles of synthesis and identification. Catalysis series. Ed. Van Nostrand Reinhold, 1989.

TEXEIRA, A. L. Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos. Dissertação de mestrado, UNB, 2013, p.76.

TIMOFEEVA, M. N.; PANCHENKO, V. N.; JUN, J. W.; HASAN, Z.; KIKHTYANIN, O. V.; PROSVIRIN, I. P.; JHUNG, S. H. Effect of the acid–base properties of metal phosphate molecular sieves on the catalytic performances in synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 165, p. 84–91, 2013.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. PETROBRAS. Editora: Interciência: Rio de Janeiro, p. 9, 2001.

THORET, V.; MARCHAL, C.; DOREMIEUX-MORIN, C.; MAN, P. P.; GRUIA,

M.; FRAISARD, J. Solid-state interaction between NaY zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide. **Zeolites**, vol. 13, n. 4, p. 269-275, 1993.

THORN-CSÁNYI, E.; ZILLES, J. U. Structure/property relationship of Schrock-type alkylidene complexes based on tungsten and molybdenum, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 190, p. 85–100, 2002.

TZENG-GUANG, T.; HAN-CHANG, S.; SHENG-JU, L.; KUEI-JUNG, C. Well-aligned SAPO-5 membrane: preparation and characterization1. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 22, p. 333–341, 1998.

URBINA, M. M. Síntese e Caracterização do SAPO-5. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 1997.

URBINA, M. M.; CARDOSO, D.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E., BLASCO, T., FORNÉS, V. Characterization and Catalytic Evaluation of SAPO-5 Synthesized in Aqueous and Two-Liquid Phase Medium in Presence of a Cationic Surfactant. **Journal of Catalysis**, vol. 173, p. 501–510, 1998.

URBINA, M. M.; CARDOSO, D.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ÁNDRES, E. S. de. Influência da Preparação do SAPO-5 nas suas Propriedades Químicas e Físicas. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10, 1999, Salvador. Anais... Salvador: Hotel, vol. 3, p. 52-57, 1999.

WANG, S.; WANG, Y.; GAO, Y.; ZHAO, X. Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of p-Aminophenol. **Chinese Journal of Catalysis**, Vol. 31, Issue 6, 2010.

WEI, L.; PING, Y.; XIGUANG, L.; WEN, C.; HOU, C.; CHUNPING, L.; RONGJUN, Q.; QIANG, X. Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, vol. 76, p.1009–1014, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics*, vol.131, p. 175-188, 2000.

WENBO, K.; WEILI, D.; NIU, L.; NAIJIA, G.; SHOUHE, X. A one-step route to SAPO-46 using H₃PO₃-containing gel and its application as the catalyst for methanol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 308, p. 127–133, 2009.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. Crystalline metallophosphate compositions. United States Patent 4310440, 1982. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4310440.html>>. Acesso em: 06 jul. 2004.

YAMAGUCHI, Y.; FUJITA, A.; SUZUKI, N.; ITO, T. Metathesis polymerization of norbornene and terminal acetylenes catalyzed by bis(acetonitrile) complexes of molybdenum and tungsten. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 240, p. 226–232, 2005.

YOUNG, D.; DAVIS, M. E. **Zeolites**, vol. 11, p. 438, 1991.

ZHANG, S.; CHEN, S.; DONG, P.; JI, Z.; ZHAO, J.; XU, K.; Synthesis and Catalytic Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Molecular Sieve with Small Crystals. **Chinese Journal of Catalysis**, Vol. 28, Issue 10, 2007.

ZHOU, D.; LUO, X.-B.; ZHANG, H. -L.; DONG, C.; XIA, Q.-H.; LIY, Z.-M.; DENG, F. Synthesis and characterization of Organic -Functionalized molecular sieves Ph-SAPO-5 and Ph-SAPO-11. **Microporous and mesoporous materials**, vol. 121, n. 1-3, p. 194-199, 2009.

ZUROWSKI, A.; ZUROWSKA, A. K.; DSOKE, S.; BARCZUK, P. J.; MARASSI, R.; KULESZA, P. J. Activation of carbon-supported platinum nanoparticles by zeolite-type cesium salts of polyoxometallates of molybdenum and tungsten towards more efficient electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 649, p. 238-247, 2010.