

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese, caracterização e avaliação catalítica do
silicoaluminofosfato SAPO-11 sulfatado

Edjane Fabiula Buriti da Silva

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Programa de Pós-Graduação
em Química



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO
SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11 SULFATADO.**

EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA

NATAL-RN
FEVEREIRO, 2008

EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO
SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11 SULFATADO.**

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal
do Rio Grande do Norte, em
cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

**NATAL-RN
FEVEREIRO, 2008**

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Silva, Edjane Fabiula Buriti da.

Síntese, caracterização e avaliação catalítica do silicoaluminofosfato SAPO-11 sulfatado / Edjane Fabiula Buriti da Silva. – Natal, 2008.

132 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Peneira molecular – Dissertação. 2. Sapo-11 – Dissertação. 3. Catálise ácida – Dissertação. I. Araujo, Antonio Souza de. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 544.47


EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO
SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11 SULFATADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29/02/2008

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho – UFPE



Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior – UFRN



Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo – UFRN (orientador)

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos Pais **Edilson e Socorro Buriti**, responsáveis por toda a minha formação, bem como realização pessoal e profissional.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o nosso criador e responsável por tudo em meu viver.

Aos meus pais e irmão, Edilson, Socorro e Epton, por serem as pessoas mais importantes da minha vida e sempre terem me confortado para que fosse possível superar todas as barreiras encontradas no decorrer da caminhada. Sem vocês não teria alcançado esta grande conquista, obrigada por tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo, pela orientação segura, preciosos ensinamentos que guardarei ao longo da minha vida e por toda amizade e carinho depositados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior, pelo apoio constante.

Ao Prof. Dr. José Melo de Carvalho, pelo companheirismo e amizade.

Ao meu noivo, Marcilio Pelicano, por todo amor e dedicação. Acrescentando suas contribuições valiosas para a estruturação deste trabalho.

Ao Departamento de Pós-Graduação em Química, meus sinceros agradecimentos pela paciência, compreensão e esforço de todos vocês em nos oferecer uma estrutura sólida. Desde a coordenadora Prof. Dra. Rosângela Balaban, aos professores e funcionários.

Aos Colegas Érico e Artejose, por toda amizade e responsabilidade na realização das análises de DRX e MEV realizadas no Laboratório Institucional de Difractometria de raios-x e Microscopia eletrônica de varredura.

Aos Colegas Felipe e Anísio, pelo incentivo e dedicação em meu ingresso no programa de pós-graduação.

Ao colega Stevie Hallen, pelo auxílio nos testes catalíticos.

A todos os colegas, que de alguma forma, mesmo que indireta, contribuíram para esta vitória. Especialmente aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica e do Laboratório de Combustível: Marcela, Patrícia, Amanda, Solange, Joana, Hellyda, Ítala, Késia, Maria, Ana Cláudia, Aline, Larissa, Camila, Regina, Lívia, Clóves, Geraldo, Ricardo, Salah, Thiago, André, e especialmente Irani, pelo carinho depositado.

Aos meus colegas de pós-graduação, especialmente ao Fábio, Alessandra, Manuela, Bruna, Juliana e Zilvan pelo companheirismo.

E a todos que de alguma forma contribuíram mesmo que com um sorriso amigo para a realização deste trabalho.

*“Eu estou sempre fazendo aquilo
que não sou capaz, numa tentativa de
assim aprender como fazê-lo”.*

(Pablo Ruiz Picasso)

Título: Síntese, Caracterização e Avaliação catalítica do silicoaluminofosfato SAPO-11 sulfatado.

Autora: Edjane Fabiula Buriti da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo

RESUMO

Devido às restrições ambientais em todo o mundo, tecnologias catalíticas não poluentes são de fundamental importância na indústria petroquímica e nas refinarias. Diante disto, surge o grande interesse em substituir os ácidos líquidos por sólidos ácidos. Para isso, as peneiras moleculares têm sido extensivamente estudadas nas reações que envolvem catálise ácida a fim de produzir substâncias químicas com alto potencial de qualidade. Sendo a atividade dos catalisadores envolvidos na reação atribuída ao caráter ácido deles distribuídos em sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Com base neste contexto, este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores ácidos utilizando uma peneira molecular silicoaluminofosfática (SAPO-11) sintetizada hidrotermicamente e sulfatada com ácido sulfúrico a diferentes concentrações, empregando-se para isso o método da impregnação controlada. As amostras resultantes deste processo foram caracterizadas por difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise térmica (TG-DTG) e determinação de acidez total (via adsorção de n-butilamina). Os resultados mostram que o método de síntese utilizado foi eficiente na formação da estrutura AEL do SAPO-11 e ao serem incorporados os grupos sulfatos a esta estrutura, a acidez do material foi aumentada. Ressaltando-se que, para concentrações muito elevadas do ácido, há uma tendência dos principais picos que formam a estrutura diminuírem. Por fim, as amostras foram testadas cataliticamente pela reação modelo de conversão do m-xileno a qual apresentou resultados favoráveis de conversão para este catalisador, se mostrando ser mais seletivo a produtos de craqueamento do que de isomerização, como se esperava, tendo em vista que para a seletividade a o-xileno não houve alteração positiva ao se sulfatar a amostra de SAPO-11, enquanto que para os gases leves de C₁-C₄ esta seletividade foi notavelmente observada.

Palavra-chave: Peneira molecular; SAPO-11; Catálise ácida.

ABSTRACT

Due to environmental restrictions around the world, clean catalytic technology are of fundamental importance in the petrochemical industry and refineries. Creating the face of this a great interest in replacing the liquid acids for solid acids, so as molecular sieves have been extensively studied in reactions involving the acid catalysis to produce chemical substances with a high potential of quality. Being the activity of the catalysts involved in the reaction attributed to the acid character of them involved for the Lewis and Brønsted acid sites. Based on this context, this study aimed to prepare catalysts acids using a molecular sieve silicoalumino-phosphate (SAPO-11) synthesized in hidrotermical conditions and sulphated with sulphuric acid at different concentrations, using to it the method of controlled impregnating. The samples resulting from this process were characterized by x-ray difratometry (DRX), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis (TG-DTG) and determination of total acidity (by n-butilamin adsorption). The results show that the synthesis method used was efficient in the formation of AEL structure of SAPO-11 and when being incorporated the sulfate groups in this structure the acidity of the material was increased, pointing out that to very high concentrations of acid there is a trend of decrease the main peaks that form the structure. Finally they were tested catalyctly by the reaction model of conversion of m-xylene which showed favorable results of conversion for this catalyst, showing to be more selective of cracking products than isomerization, as expected, in order that for the o-xylene selectivity there was no positive change when to sulfate a sample of SAPO-11, while for light gases of C₁-C₄ this selectivity was remarkably observed.

Keywords: Molecular sieve; SAPO-11; Acid catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Figura 3.1 Variação da energia de ativação com o catalisador (y) e sem (x+y).....	24
Figura 3.2 Moléculas lineares sendo adsorvidas pela peneira molecular e sofrendo impedimento estérico nos poros	27
Figura 3.3 Figura esquemática da rede de uma zeólita	28
Figura 3.4 Rede cristalina de aluminofosfatos	30
Figura 3.5 Modelo de substituição MS1	33
Figura 3.6 Modelo de substituição MS2	33
Figura 3.7 Modelo de Substituição MS3.....	33
Figura 3.8 Estrutura do silicoaluminofosfato tipo SAPO -11	35
Figura 3.9 Difratoograma de raios-X padrão da estrutura AEL.....	35
Figura 3.10 A produção de Raios X a nível atômico.	50
Figura 3.11 Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.....	51
Figura 3.12 Representação esquemática de quando o feixe de elétrons colide com a amostra eles se dividem em fótons e em elétrons.....	54
Figura 3.13 Imagem do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
Figura 3.14 Desenho esquemático da coluna do MEV	55
Figura 3.15 Feixe de incidência dos elétrons	56
Figura 3.16 Esquema de formação de imagem	56
Figura 3.17 Desenho esquemático da termobalança	64
Figura 3.18 As ramificações da cromatografia.....	68

Capítulo 4 – Procedimento Experimental

Figura 4.1 Modelo de Autoclave utilizada na síntese de SAPO-11	73
Figura 4.2 Fluxograma geral para a síntese do SAPO-11	75
Figura 4.3 Sistema de calcinação para remoção de DIPA do silicoaluminofosfato.....	76
Figura 4.4 Perfil de aquecimento das amostras calcinadas	77

Figura 4.5 Fluxograma geral para síntese e caracterização do S-SAPO-11.....	80
Figura 4.6 Sistema de adsorção de <i>n</i> -butilamina utilizado nas medidas de acidez.....	83
Figura 4.7 Esquema do micro-reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo, acoplado “ <i>on line</i> ” a um cromatógrafo a gás.....	85

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Figura 5.1 Difratoograma de raios-x das amostras sulfatadas não-calcinadas comparadas à amostra pura.....	88
Figura 5.2 Difratoograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_01 não-calcinada comparada à amostra calcinada.....	89
Figura 5.3 Difratoograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_02 não-calcinada comparada à amostra calcinada.....	90
Figura 5.4 Difratoograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_03 não-calcinada comparada à amostra calcinada.....	90
Figura 5.5 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de SAPO-11.....	93
Figura 5.6 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_01.....	94
Figura 5.7 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_02.....	94
Figura 5.8 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_03.....	95
Figura 5.9 Espectro de absorção no infravermelho para o SAPO-11.....	96
Figura 5.10 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_01.....	96
Figura 5.11 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_02.....	97
Figura 5.12 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_03.....	97
Figura 5.13 Curva Termogravimétrica da amostra SAPO-11 não-calcinado.....	100
Figura 5.14 Curva Termogravimétrica da amostra SAPO-11 calcinado.....	100
Figura 5.15 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_01 não-calcinado.....	101
Figura 5.16 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_02 não-calcinado.....	101
Figura 5.17 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_03 não-calcinado.....	102
Figura 5.18 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da <i>n</i> -butilamina da amostra SAPO-11.....	104
Figura 5.19 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da <i>n</i> -butilamina da amostra S-SAPO-11_01.....	104
Figura 5.20 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da <i>n</i> -butilamina da amostra	

S-SAPO-11_02	105
Figura 5.21 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da n-butilamina da amostra S-SAPO-11_02	105
Figura 5.22 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra SAPO-11 (T = 400°C; t = 75 min)	108
Figura 5.23 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_01 (T = 400°C; t = 75 min).....	109
Figura 5.24 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_02 (T = 400°C; t = 75 min).....	110
Figura 5.25 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_03 (T = 400°C; t = 15 min).....	111
Figura 5.26 Conversão total em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.....	114
Figura 5.27 Seletividade ao o-xileno em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.....	115
Figura 5.28 Seletividade ao C ₁ -C ₄ em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.....	116

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3 – Revisão da Bibliográfica

Tabela 3.1 Propriedades dos xilenos e do etil-benzeno.....	48
Tabela 3.2 Tipos de radiações utilizadas na difração de raios-X	53
Tabela 3.3 Atribuições para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho que pode ser aplicadas para zeólitas e outras peneiras moleculares	61
Tabela 3.4 Fatores principais que afetam a TG	65
Tabela 3.5 Possíveis estados de transição no desproporcionamento do m-xileno	71

Capítulo 4 – Procedimento Experimental

Tabela 4.1 Denominação da amostra em função da quantidade de sulfato impregnada na etapa de preparação	78
---	----

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Tabela 5.1 Denominação, composição e massa das amostras em função da quantidade de sulfato impregnado na etapa de preparação do catalisador	87
Tabela 5.2 Valores obtidos a partir dos difratogramas de raios-x das intensidades relativas dos principais picos	91
Tabela 5.3 Percentual de cristalinidade das amostras sulfatadas calcinadas	92
Tabela 5.4 Atribuições para as principais bandas dos espectros de FT-IR das amostras do SAPO-11 e S-SAPO-11	98
Tabela 5.5 Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a parti de curvas TG/DTG	102
Tabela 5.6 Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a partir das	

curvas TG/DTG, para a dessorção de n-butilamina	106
Tabela 5.7 Densidade e força relativa dos centros ácidos das amostras, obtidos através da dessorção de n-butilamina por termogravimétrica (TG/DTG).....	106
Tabela 5.8 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra SAPO-11 (T = 400°C; t = 75 min)	108
Tabela 5.9 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_01 (T = 400 °C; t = 75 min).....	109
Tabela 5.10 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_02 (T = 400°C; t = 75 min).....	110
Tabela 5.11 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_03 (T = 400°C; t = 15 min).....	111

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 CATALISADORES	23
3.1.1 Definição e Propriedades.....	23
3.1.1.1 Energia de Ativação.....	23
3.1.1.2 Atividade Catalítica	24
3.1.1.3 Seletividade.....	25
3.1.1.4 Sítios ou Centros Ativos	25
3.1.1.5 Funcionalidade.....	25
3.2. MATERIAIS POROSOS	26
3.2.1 Peneiras Moleculares.....	27
3.2.2 Zeólitas	27
3.2.3 Aluminofosfato.....	29
3.2.3.1 Síntese de ALPO'S	30
3.2.3.2 Parâmetros que Afetam a Síntese de ALPO'S.....	31
3.2.3.3 Geração de Acidez.....	31
3.2.3.4 Incorporação do Silício em uma Rede ALPO ₄	32
3.2.4 Silicoaluminofosfato.....	34
3.2.4.1 SAPO-11	34
3.2.5 Síntese Hidrotérmica	36
3.3 ACIDEZ	38
3.3.1 Sólidos Ácidos.....	38

3.3.2 Sólidos Superácidos.....	38
3.3.3 Materiais Sulfatados	39
3.3.3.1 Efeito do Agente Sulfatante.....	40
3.3.3.2 Métodos de Sulfatação.....	41
3.3.3.3 Efeito da Temperatura de Calcinação.....	42
3.3.4 Sítios Ácidos em Catálise.....	42
3.4 CATÁLISE VIA ZEÓLITAS E SAPO'S	45
3.5 ISÔMEROS DO XILENO	47
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.6.1. Difractometria de Raios – X.....	50
3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.6.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	57
3.6.4. Análise Térmica.....	61
3.6.4.1 Termogravimetria (TG)	62
3.6.5. Estudo da Acidez.....	65
3.6.6. Cromatografia.....	66
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS ATRAVÉS DA REAÇÃO MODELO.....	69
3.7.1 Conversão do m-xileno.....	69
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	73
4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DAS AMOSTRAS DE SAPO-11	73
4.1.1 Reagente e Materiais Precursores.....	73
4.1.2 Procedimento de Síntese do SAPO-11	74
4.1.3 Lavagem, Secagem e Calcinação	76
4.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS S-SAPO-11	78
4.2.1 Reagente e Materiais Precursores.....	78
4.2.2 Procedimento de Síntese do S-SAPO-11	78

4.2.3 Calcinação das amostras de S-SAPO-11 Sintetizadas.....	79
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	81
4.3.1 Difractometria de Raios-X	81
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
4.3.3 Análise Térmica via TG/DTG	82
4.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	82
4.3.5 Determinação da Acidez Superficial	83
4.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	85
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1 SULFATAÇÃO DO SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11	87
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	88
5.2.1 Difractometria de Raios-X	88
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
5.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	95
5.2.4 Análise Térmica.....	99
5.2.5 Determinação da Acidez Superficial	103
5.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS	107
5.3.1 Conversão de m-xileno.....	107
6. CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
Apêndice A.....	132

Capítulo 1

Introdução

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a obtenção de novos materiais com aplicações cada vez mais diversas, tem demandado o uso de catalisadores mais eficientes e versáteis na indústria petroquímica. Nessas aplicações os sólidos ácidos são particularmente vantajosos, por facilitarem a separação do catalisador com o produto, permitindo a sua regeneração e reutilização. Além disso, esses materiais diminuem a corrosão nos reatores, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (GOLOMBOK, 2001). Por essas razões, a substituição de ácidos líquidos por sólidos ácidos vem sendo uma política adotada pelo setor industrial, em atendimento a legislação ambiental, cada vez mais restritiva. Visando desenvolver catalisadores, com acidez igual ou maior que aquelas dos ácidos líquidos.

Nesse sentido, diferentes materiais já foram submetidos à sulfatação. Entre eles destaca-se a zircônia sulfatada que tem sido extensivamente estudada, sendo desta forma aplicada em diferentes reações modelo, tendo como exemplo as reações de isomerização, nas quais este material se mostrou ser bastante seletivo, podendo ser atribuído esse fato ao seu tamanho de poro.

Além da zircônia também vem sendo explorado peneiras moleculares do tipo MCM-41. Estas são submetidas à sulfatação através da técnica da impregnação controlada, obtendo-se dessa maneira a presença dos sítios ácidos na estrutura desse material. Entre outras reações o MCM-41 sulfatado foi testado cataliticamente na reação de desidratação do isopropanol se mostrando ser altamente ativo e apresentando ainda seletividade ao propeno.

A alumina sulfatada apresenta uma alta estabilidade, como também excelentes propriedades texturais, sendo testada na decomposição de álcoois, observando-se assim diferenças claras nos resultados de acordo com o tipo de acidez presente na superfície do catalisador.

Por fim já vem sendo explorado também o efeito promovido pela alumina na atividade catalítica da sílica sulfatada para catálise ácida. Observando-se que a adição da alumina à sílica sulfatada melhora a estabilidade térmica do catalisador e aumenta o

número de sítios ácidos do mesmo. Consequentemente, o Al_2O_3 promove notoriamente uma maior atividade catalítica para catalise ácida ao se juntar ao $\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2$.

Neste trabalho foi estudada a preparação do silicoaluminofosfato, SAPO-11, pelo método hidrotérmico de síntese, seguido de uma incorporação de íons sulfato a partir do ácido sulfúrico, utilizando para isso o método da impregnação controlada, que consiste na impregnação do SAPO-11 com uma quantidade pré-determinada de H_2SO_4 , seguido da evaporação do solvente e calcinação do produto. Tendo como objetivo verificar como a influência da concentração de sulfatos depositados na superfície do sólido afeta as propriedades do catalisador final, foram sintetizadas quatro amostras com quantidades diferentes de ácido sulfúrico 0,25M (2, 4, 8 e 16mL) para a mesma quantidade de SAPO-11 (0,5g)

A caracterização das amostras pura e sulfatada foi realizada por difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise térmica (TG-DTG), determinação de acidez total (via adsorção de n-butilamina) e testes catalíticos utilizando a reação de conversão de xilenos.

Capítulo 2

Objetivo Geral e Específico

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar o silicoaluminofosfato, SAPO-11, e em seguida incorporar grupos sulfatos ao mesmo pelo método da impregnação controlada.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o silicoaluminofosfato, SAPO-11, pelo método hidrotérmico e caracteriza-los por diferentes técnicas de análise.
- Estudar a preparação do SAPO-11 sulfatado pelo método da impregnação controlada.
- Sintetizar quatro amostras com concentrações diferentes de ácido sulfúrico (2, 4, 8 e 16mL/g de SAPO-11).
- Caracterizar as amostras sulfatadas por diferentes técnicas de análise e comparar os resultados com os das amostras de SAPO-11 puro.
- Verificar a influência da concentração de sulfato na acidez superficial do catalisador.
- Identificar a estrutura cristalina das amostras sulfatadas e verificar o efeito da concentração de grupos sulfatos nas propriedades cristalográficas das mesmas.
- Analisar através do MEV como a presença de íons sulfato influencia na formação do SAPO-11 sulfatado.
- Caracterizar a atividade catalítica das amostras sulfatadas através da reação de conversão do m-xileno.

Capítulo 3

Revisão da Literatura

CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CATALISADORES

3.1.1 Definição e Propriedades

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, e as reações levadas a efeito em presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas. É importante enfatizar que na definição de catalisador somente são levados em consideração materiais que influenciam a velocidade da reação. Assim, calor, luz, eletricidade ou energia, obtidos por desintegração ou fissão nuclear, são excluídos (CIOLA, 1981).

Ao contrário do que se possa imaginar, a temperatura não funciona como catalisador, apesar de o aumento desta, acelerar a reação. A própria definição acima descarta essa idéia, pois a temperatura não é uma substância. Porém, entende-se por catalisador, aquele composto que acelera a reação química diminuindo a energia de ativação da mesma, o que não ocorre com a elevação da temperatura, que propicia um aumento da energia do meio reacional e não uma diminuição da energia de ativação (PEREIRA, 2007).

3.1.1.1 Energia de ativação

Assim como nas ações homogêneas, a constante de velocidade de uma reação catalítica heterogênea é proporcional à temperatura. De acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (3.1)$$

Onde: E_a : é a energia de ativação

R é a constante dos gases.

Muitas vezes não se sabe o mecanismo de atuação de um catalisador. Acredita-se que em alguns casos ele enfraquece as ligações das substâncias reagentes (ou modifica o mecanismo da reação), diminuindo a energia de ativação, e aumentando a velocidade de reação.

Entretanto, o fato da presença de um catalisador interferir na taxa de velocidade de reação pode ser explicado como uma diminuição da energia de ativação da reação. Visto que uma reação catalítica envolve etapas de adsorção/dessorção, o processo é mais complicado do que se parece, pois o catalisador deverá diminuir a energia de ativação de cada etapa do processo, adsorção dos reagentes, reação e dessorção dos produtos (SOBRINHO e SOUZA-AGUIAR 2006). De uma forma resumida a Figura 3.1 explica este processo.

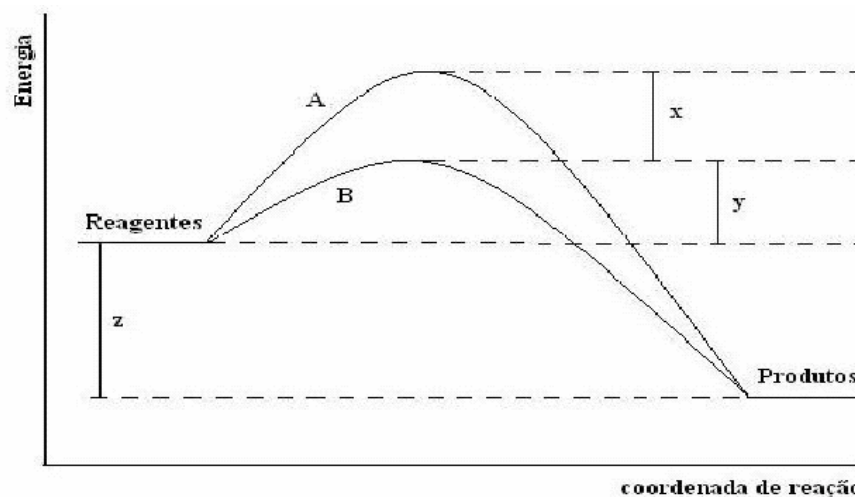


FIGURA 3.1 Variação da energia de ativação com catalisador (y) e sem catalisador (x+y).

3.1.1.2 Atividade Catalítica

De acordo com Sobrinho *et al.* (2006), o conceito de atividade catalítica está relacionado à medida de capacidade de um dado catalisador em converter os reagentes. Em geral, a atividade de um catalisador *C* na transformação do reagente *A* é dado pela velocidade específica do desaparecimento de *A* - $(-r_A)$:

$$-r_A = - (1/Q)dN_A/dt \quad (3.2)$$

Onde: N_A : Número de moles de *A*,

t: tempo,

Q: pode ser massa do catalisador, área específica, área metálica (catalisadores dispersos) ou número de moles de sítios ativos (neste caso atividade é chamada de frequência de reação – *turnover number*)

3.1.1.3 Seletividade

É a medida da capacidade de um catalisador de orientar a reação para um ou mais produtos desejados. A seletividade varia com a pressão, temperatura, composição do reagente, grau de conversão, bem como a natureza do catalisador (funcionalidade).

$$S = (\text{Conversão do produto desejado} / \text{Conversão total dos produtos}) * 100$$

3.1.1.4 Sítios ou Centros Ativos

Nas condições de reação, os catalisadores sólidos não apresentam propriedades físicas e químicas uniformes ao longo da sua superfície, apresentando diferentes distribuições eletrônicas devido aos diferentes átomos e planos cristalográficos. Isto leva ao conceito de que as reações químicas ocorrem somente em locais específicos da superfície de um catalisador, locais estes chamados de sítios ativos. Os sítios podem ser ativos para uma determinada reação química e não para outras. Em resumo, um sítio ativo pode ser um átomo ou grupo de átomos vizinhos na superfície, algumas vezes impregnado ou adsorvido sobre a superfície (SOBRINHO *et al.* 2006).

3.1.1.5 Funcionalidade

Os sítios ativos apresentam diferentes características físico-químicas, podendo ser ácidos, básicos, metálicos, entre outros. A existência de sítios ativos diferenciados, intimamente ligados, pode permitir a catálise de reações complexas em que, por exemplo, duas etapas consecutivas sejam catalisadas por dois tipos diferentes de sítios ativos que, sozinhos, não teriam essa capacidade (ex: Pt suportada em catalisadores ácidos –

hidroisomerização de parafinas). Chamam-se catalisadores bifuncionais quando apresentam dois conjuntos diferentes de sítios ativos (SOBRINHO *et al.* 2006).

3.2 MATERIAIS POROSOS

Sayari (1996) mostrou que a obtenção de materiais com uma estrutura porosa precisa é de grande importância. A utilização de zeólitas e peneiras moleculares, além de outros materiais é determinada pela forma, conectividade e distribuição do tamanho de seus poros. Estes materiais incluem argilas pilarizadas, carbono ativado, polímeros porosos, outros sólidos orgânicos e tubos ocos de polipeptídeos.

Os sólidos porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters e materiais com propriedades ópticas não lineares.

De acordo com a definição da IUPAC (CIESLA e SCHÜTH, 1999), os materiais porosos são divididos em três classes:

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

Na classe dos microporos, já bem conhecida, estão as zeólitas que apresentam excelentes propriedades catalíticas em virtude da rede cristalina dos aluminossilicatos. Porém, suas aplicações são limitadas pela abertura do poro ser relativamente pequena (0,3-0,72 nm). Portanto, o alargamento do poro foi um dos primeiros aspectos principais da química das zeólitas.

Em 1982, Wilson *et al.* citados por Biz e Ocelli (1998), descobriram uma nova classe de materiais cristalinos, os aluminofosfatos microporosos (ALPO), com diâmetro de poro de 0,8 nm. De fato, apenas no início de 1984 se deu a geração de acidez nos ALPOs com a incorporação de silício na estrutura, obtendo-se as peneiras moleculares silicoaluminofosfatos (SAPOs).

Mais tarde, em 1988, Davis *et al.* citados em Biz e Ocelli (1998), relataram a síntese do VPI-5, uma peneira molecular tipo ALPO com 1,3 nm de diâmetro de poro. Desde então, diversos materiais microporosos com esta faixa de abertura de poro têm sido sintetizados, dentre eles estão: a cloverita, JDF-20 e UTD-1. Entretanto, estes materiais possuem estabilidade térmica limitada e atividade catalítica desprezível em virtude de sua estrutura ser eletricamente neutra.

3.2.1 Peneiras Moleculares

As peneiras moleculares microporosas compreendem uma classe especial de compostos inorgânicos com propriedades únicas, intimamente relacionadas com suas estruturas de rede. O termo “Peneiras Moleculares” foi introduzido por McBAIN em 1932, para definir sólidos microporosos que exibiam a propriedade de separar seletivamente componentes de uma mistura química pela diferença entre a forma e o tamanho de suas moléculas (adsorção seletiva). São sólidos com microporos que oscilam entre 3 e 20Å de diâmetro, os quais contribuem com quase 100% da área específica superficial total (SEGOVIA, 1993). A capacidade de selecionar componente está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por esta razão, são capazes de selecionar (peneirar) as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino.

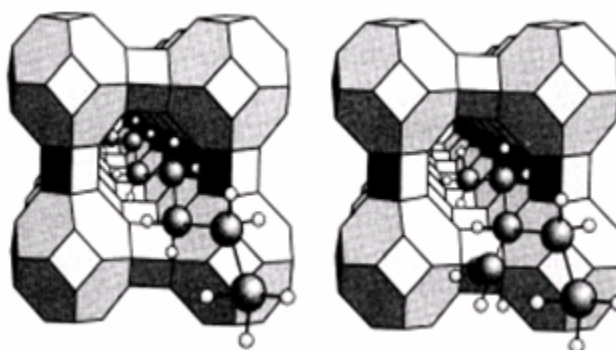


FIGURA 3.2 Moléculas lineares sendo adsorvidas pela peneira molecular e sofrendo impedimento estérico nos poros.

3.2.2 Zeólitas

Zeólitas são estruturas cristalinas formadas por uma combinação tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Os íons de Al e Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices.

Quando o Si, que possui valência +4, é substituído pelo Al que possui carga +3, ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizada por um cátion (NAGY *et al.* 1998), como está indicado esquematicamente na Figura 3.3.

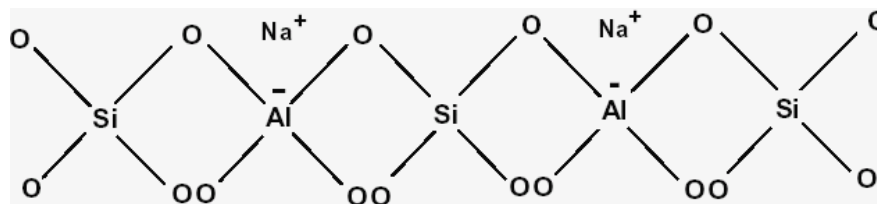
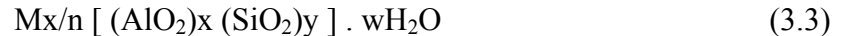


FIGURA 3.3 Figura esquemática da rede de uma zeólita.

A fórmula química por cela unitária, que é a menor unidade de estrutura capaz de representar a zeólita, pode ser escrita como a equação abaixo:



Onde: M: representa o cátion, geralmente íons do grupo 1 ou 2, que compensam o desbalanceamento de carga gerado pelo alumínio tetracoordenado;

n: representa a valência do cátion;

x+y: número total de tetraedros na cela unitária da zeólita;

w: número de moléculas de água por cela unitária.

De uma maneira simplificada, pode-se dizer que as zeólitas formam uma classe especial de materiais cristalinos devido a algumas propriedades (NAGY, *et al.* 1998):

- A sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não;
- A sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação;
- A sua acidez, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas. Os sítios cataliticamente ativos distribuem-se uniformemente por todo o

crystal. Além disso, elas podem suportar pequenas partículas metálicas e, assim assumir um caráter bifuncional.

- A sua grande estabilidade térmica (para uma dada zeólita, tanto maior quanto maior for a relação Si/Al). A presença dos íons de alumínio traz ligações (cátions de compensação) que podem ser hidrolisadas mais facilmente, tornando a zeólita hidrofílica e com isso a estabilidade térmica diminui.

Estas características são responsáveis pelas principais aplicações das zeólitas, a saber, (GIANNETTO, 1993):

- Adsorventes / Dessecantes / Processos de separação;
- Catalisadores (refino de petróleo: craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, hidroisomerização);
- Petroquímica: alquilação de aromáticos (ZSM-5);
- Detergentes: amolecimento de águas duras (A).

3.2.3 Aluminofosfato

Uma nova classe de peneiras moleculares, sintetizadas pela primeira vez por Wilson *et al.* (1982), veio se somar à vasta lista de zeólitas já conhecidas, os aluminofosfatos ($\text{AlPO}_4 - n$, onde n denota o tipo de estrutura), com composições distintas daquelas dos aluminossilicatos. Para os aluminofosfatos, o átomo T pode ser alumínio ou fósforo. Dessa forma, uma vez que o tetraedro de alumínio é negativo $[\text{AlO}_4^-]$ e o tetraedro de fósforo é positivo $[\text{PO}_4^+]$, a estrutura desses materiais se apresenta eletricamente neutra, não necessitando de cátions de compensação como as zeólitas e, portanto, não apresentando capacidade de troca iônica necessária para aplicação em catálise ácida.

As características dos AlPO_4 incluem uma composição estrutural invariável, com uma relação $\text{Al/P}=1$ e um alto grau de diversidade estrutural e tamanho de microporo. Os átomos de Al, nos aluminofosfatos, podem ter quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio vizinhos, diferente da restrita coordenação tetraédrica do Al na estrutura das zeólitas (LOPEZ, 1995). Devido a alguns defeitos cristalinos, esses materiais apresentam propriedades ácidas muito fracas e de pouca importância em aplicações catalíticas. Com o objetivo de converter esses materiais em catalisadores úteis em diversos processos

catalíticos, foram desenvolvidas várias estratégias de síntese para introduzir centros ácidos na rede tetraédrica. A geração de acidez nos AIPOs se deu com a incorporação de silício na estrutura em 1984, obtendo-se as peneiras moleculares silicoaluminofosfatos (SAPOs). Entre 1986 e 1988, foram publicadas as sínteses das 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) (FLANIGEN, 1998).

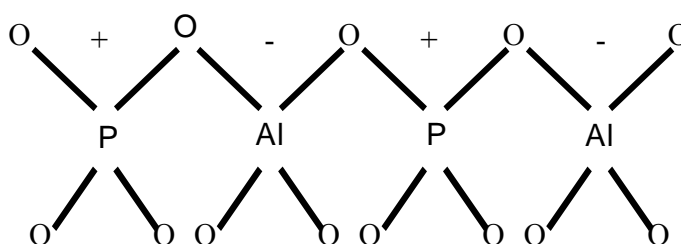


FIGURA 3.4 Rede cristalina de aluminofosfatos.

Os aluminofosfatos (AIPO-n), tem uma composição química dada pela fórmula estrutural:



Onde: R é o direcionador de estrutura podendo ser uma amina ou um cátion de amônio quaternário, x e y são as quantidades de direcionador e água respectivamente.

3.2.3.1 Síntese de ALPO'S

Segundo Urbina (1997), assim como no processo de preparação de materiais microporosos do tipo zeólitas, na síntese de aluminofosfatos levam-se em consideração três etapas fundamentais:

1. Preparação de uma mistura reacional que contenha todos os elementos químicos necessários;

2. Processo de reação da mistura reacional em condições hidrotérmicas, estáticas ou dinâmicas, (pressão autógena e temperaturas entre 100 -200°C);
3. Processo de separação do material obtido. Os elementos básicos que devem compor a mistura reacional são: a fonte dos elementos, alumínio e fósforo; e um direcionador, geralmente uma amina ou cátions de amônio quaternário.

3.2.3.2 Parâmetros que afetam a síntese de ALPO'S

Do mesmo modo que as zeólitas, a síntese de aluminofosfatos com alto grau de pureza e cristalinidade encontra-se grandemente influenciada pelos diferentes parâmetros de síntese (MARTENS *et al.* 1989).

Em geral, os principais parâmetros que influenciam a síntese de aluminofosfatos são (GUTH e CAULLET, 1986):

- Agitação
- Composição da mistura reacional
- Envelhecimento da mistura reacional
- Natureza dos reagentes
- pH
- Temperatura de cristalização
- Tempo de cristalização

A fonte de silício, alumínio, fósforo, outros metais (Me) e/ou elementos (El), influenciam marcadamente os produtos finais (WEYDA e LECHERT, 1990).

3.2.3.3 Geração de acidez

Em 1984, Lok *et al.* obtiveram os denominados silicoaluminofosfatos, SAPO-n, incorporando silício na rede de um $AlPO_4$. Estes materiais foram sintetizados hidrotérmicamente, a partir de uma mistura reacional contendo pseudobohemita, ácido fosfórico, sílica sol e um direcionador da estrutura. Estes materiais possuem ligações Al – O – P, Al – O – Si e algumas vezes Si – O – Si. As ligações Al – O – P são mais estáveis que as ligações Si – O – Al; isto se encontra em concordância com a alta estabilidade estrutural dos aluminofosfatos. A composição do SAPO anidro pode ser representada por:

$$0-0,3 R(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2 \quad (3.5)$$

Onde: R: é o direcionador de estrutura.

Levando em consideração que em um AlPO_4 a substituição de P^{5+} por Si^{4+} gera uma carga negativa enquanto que Al^{+3} por Si^{+4} gera uma carga positiva na estrutura, a máxima carga pode ser estimada a partir da seguinte equação (BARTHOMEUF, 1993):

$$(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2 \rightarrow \text{Carga máxima} = (z - y) \quad (3.6)$$

A função do Si nos silicoaluminofosfatos é a mesma que a do Al nos aluminossilicatos, com respeito a sua influência na acidez do sistema, isto devido à diferença de carga que provoca a sua incorporação na rede. Na literatura tem sido observado que a força ácida varia com os diferentes ambientes de Si (MAN *et al.* 1991). Nos silicoaluminofosfatos a influência da primeira esfera de coordenação é fundamental na força ácida e aumenta na seguinte ordem (BRIEND e BARTHOMEUF, 1993):



3.2.3.4 Incorporação do Silício em uma Rede ALPO_4

A formação de um silicoaluminofosfato, segundo a literatura (FLANIGEN *et al.* 1986), é um o processo no qual, um átomo de silício é incorporado, mediante uma substituição, a uma rede de um aluminofosfato hipotético. Dependendo do átomo substituído (Al ou P), a fração atômica é modificada na fórmula $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ e a carga resultante da estrutura pode ser diferente (BARTHOMEUF, 1993). Três tipos de modelos são propostos para descrever esta substituição (PELTRE *et al.* 1990): modelo MS1, modelo MS2 e o modelo MS3, os quais são descritos a seguir.

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

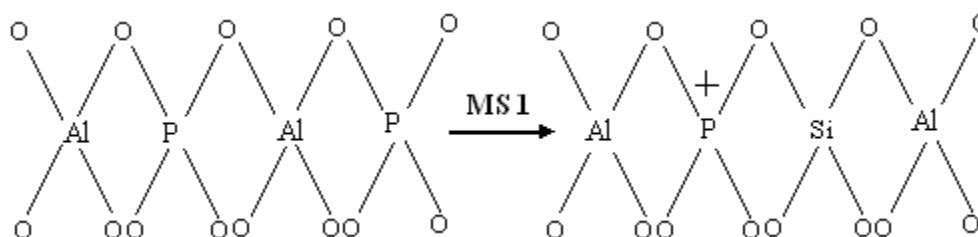


FIGURA 3.5 Modelo de substituição MS1.

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

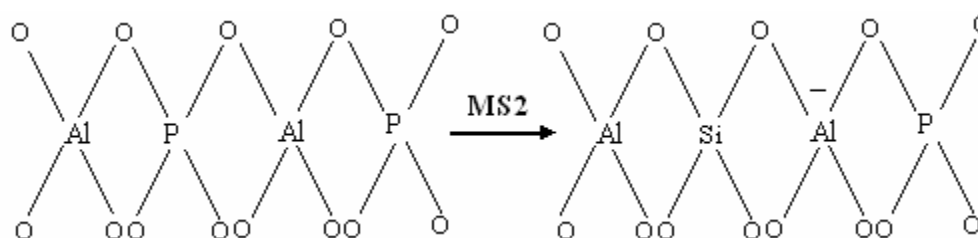


FIGURA 3.6 Modelo de substituição MS2.

MS3: Introdução simultânea de dois átomos de silício, um deles numa posição hipotética de alumínio e o outro numa posição hipotética de P, em posição contígua à anterior.

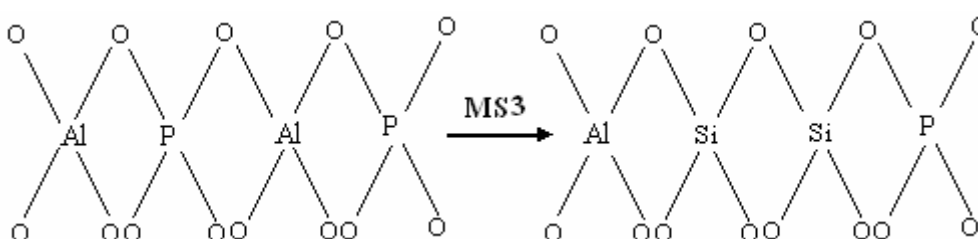


FIGURA 3.7 Modelo de Substituição MS3.

A localização do átomo de silício depende não somente das condições de síntese, mas também do tratamento térmico aplicado às amostras. Em alguns SAPO's, devido à heterogeneidade na distribuição do Si, podem aparecer grandes zonas da estrutura cristalina nas quais somente existam silício e alumínio, denominando-se domínios

zeolíticos (PELTRE *et al.* 1990). Aparentemente dependendo do número de átomos de silício incorporados e do ambiente que o conformam, o número e a força dos sítios ácidos formados poderiam ser diferentes.

3.2.4 Silicoaluminofosfato

A nova família de materiais porosos introduzida em 1984 exibe uma diversidade estrutural sendo conhecidas cerca de treze estruturas tridimensionais para estes materiais. Estas estruturas incluem: SAPO-44, SAPO-41, SAPO-40; estruturas topologicamente relacionadas à zeólita chabazita (SAPO-34), levinita (SAPO-35), faujasita (SAPO-37), e zeólita tipo A (SAPO-42); estruturas relacionadas aos novos tipos de aluminofosfatos incluem SAPO-31, SAPO-16, SAPO-11, SAPO-5 e erionita (SAPO-17). SAPO's têm armações estruturais de óxidos tetraédricos do tipo TO, onde T = Si, Al ou P. A fórmula anidra dos SAPO's pode ser representada por: $0-0,3R(Si_xAl_yP_z)O_2$, onde x, y e z, representam as frações molares de Si, Al e P, respectivamente, e compreendem as seguintes faixas: de 0,01 a 0,98 para o Si, de 0,01 a 0,60 para o Al e de 0,01 a 0,52 para o P. A soma $x+y+z$ é igual a 1 (DOMINGOS, 1999).

3.2.4.1 SAPO-11

O SAPO-11 é um silicoaluminofosfato de estrutura AEL sendo esta formada mediante a combinação de anéis de quatro e seis tetraedros, alternados entre si, que se estendem ao longo da direção. Esses canais encontram-se delimitados por anéis elípticos unidimensionais de 10 tetraedros, com um diâmetro aproximado de 6,3 x 3,9 Å. A cela unitária da estrutura AEL possui simetria ortorrômbica, com dimensões $a = 8,4$; $b = 18,5$ e $c = 13,5$ Å, como pode ser observada na figura 3.8 (MEIER *et al.* 1996).

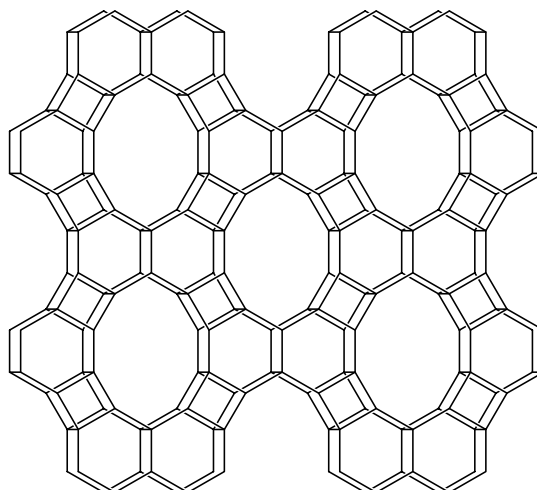


FIGURA 3.8 Estrutura do silicoaluminofosfato tipo SAPO-11.

A diferença entre as distâncias das ligações P-O (1,54Å), Al-O (1,75Å) e M-O do elemento substituinte M provoca variações nos parâmetros de cela unitária dos materiais substituídos isomorficamente. Cada cela unitária possui dois canais e em cada um deles fica retida uma molécula de direcionador orgânico durante o processo de cristalização, além de algumas, moléculas de água.

O difratograma de raios-X característico da estrutura AEL pode ser visto na figura 3.9, com indicações dos índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

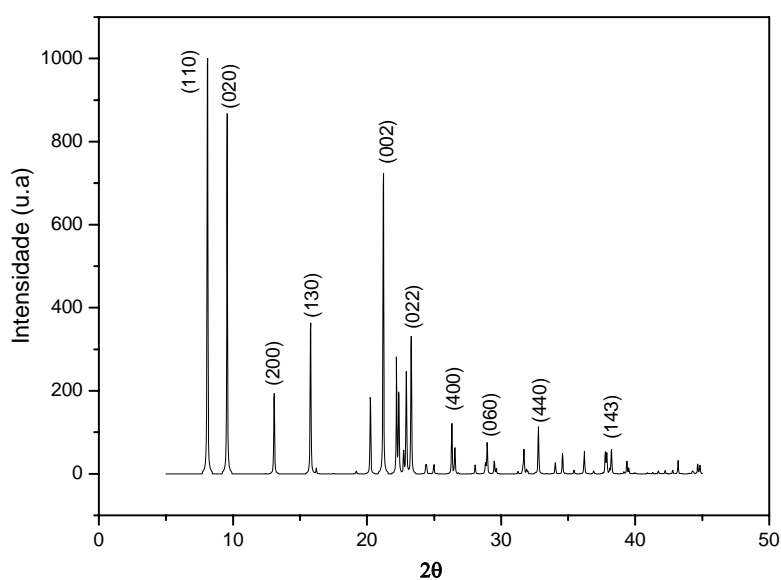
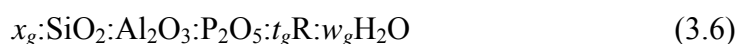


FIGURA 3.9 Difratograma de raios-X padrão da estrutura AEL.

O método de preparação de um gel silicoaluminofosfático, em geral, tem influência especialmente na nucleação e no período de indução, e também sobre a velocidade de cristalização e o que é mais importante na forma e quantidade de incorporação do silício na rede tridimensional. Conseqüentemente, deve-se tomar grande cuidado com a preparação dos géis de forma a garantir um processo reprodutível.

A mistura reacional, para a obtenção do SAPO-11, no meio aquoso, geralmente representa-se por:



Onde: x_g : teor de silício.

t_g : teor de direcionador.

w_g : teor de água.

A estrutura AEL pode ser sintetizada usando mais de 5 direcionadores, tais como: $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ e $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ (SILVA, 1999). Evidentemente, os teores de direcionador modificam-se dependendo da composição da mistura reacional e das condições de cristalização, com o objetivo de obter um material puro. De forma geral, na síntese de materiais microporosos, a principal influência dos diferentes direcionadores parece estar dada pelo tamanho e geometria da molécula, afetando de diversas maneiras a sua relação com as unidades tetraédricas na mistura reacional.

3.2.5 Síntese Hidrotérmica

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais contendo silicato (DOMINGOS, 1999). Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermais, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa.

Os principais fatores que influenciam a formação de cristais zeolíticos entre os já citados na síntese de ALPO'S são:

- Composição do gel
- pH
- Temperatura
- Tempo

Valores de temperaturas elevadas geralmente levam à formação de fases condensadas. Um tempo de cristalização ótimo pode variar de algumas horas a semanas. Pela identificação e escolha dos parâmetros ótimos de síntese hidrotermal, é possível obter uma determinada fase com alto grau de cristalinidade.

Quando a mistura dos reagentes no gel de síntese é submetido ao tratamento hidrotermal, ocorre a separação para duas fases: uma sólida e outra líquida, à medida que ocorre a cristalização. Para monitorar este processo, a técnica mais eficiente é a difração de raios-X. Tipicamente, os resultados do grau de cristalinidade são investigados em função do tempo de cristalização. Também podem ser usadas as seguintes técnicas complementares: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas de pH e adsorção de nitrogênio. O pH da mistura de reação é um importante parâmetro de síntese. A variação deste, geralmente para valores elevados, está relacionada com o grau de cristalinidade, podendo formar fases densas. Valores entre 9-10 podem produzir espécies de silicatos tetraédricos estáveis com alto grau de polimerização. Baixos valores de pH podem dissolver o gel formando materiais amorfos (DOMINGOS, 1999).

3.3 ACIDEZ

3.3.1 Sólidos ácidos

Os sólidos ácidos vêm sendo extensivamente estudados e usados como catalisadores ou suportes catalíticos na indústria química, principalmente no campo petroquímico (ARATA, 1990). A partir da década de 60, vários tipos de sólidos ácidos foram encontrados e informações relacionadas às propriedades ácidas têm sido esclarecidas em diversos trabalhos, especialmente por Tanabe (1988).

Muitas reações de interesse prático e teórico ocorrem na superfície de catalisadores sólidos e em um número considerável de casos é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações (HINO E ARATA, 1979). Sílica - aluminas, óxidos metálicos e zeólitas, com suas superfícies ácidas formam uma importante classe de catalisadores sólidos ácidos para processos industriais. No caso particular da indústria petrolífera, o craqueamento de óleos e a isomerização de alcanos são as reações catalíticas mais comuns no que se diz respeito à utilização de catalisadores sólidos ácidos.

Devido às legislações para proteção ambiental em todo o mundo, restringindo a emissão de produtos que venham a poluir o meio ambiente, tecnologias catalíticas eficientes e não poluentes são cada vez mais solicitadas. Em função disto, a substituição de catalisadores líquidos por sólidos ácidos é justificada pelas seguintes vantagens: alta atividade catalítica e seletividade são frequentemente observadas, catalisadores sólidos ácidos não corroem reatores, é possível o reaproveitamento dos catalisadores, a separação do catalisador do meio reacional não apresenta dificuldades, não poluem o meio ambiente entre outras (TANABE, 1981).

3.3.2 Sólidos Superácidos

Gillespie (1972) definiu sólidos superácidos como sendo qualquer ácido que a sua acidez for superior à do ácido sulfúrico 100%, ou seja, $H_0 = -12$.

A partir da década de setenta foi introduzido intensamente o estudo em torno dos superácidos (OIAH *et al.* 1985). Daí por diante a incorporação de superacidez em sólidos

tem atraído considerável atenção e vem se tornando uma área de pesquisa bastante ativa em torno da preparação e utilização desses materiais.

Assim foi notório o rápido progresso no desenvolvimento de sólidos superácidos que incluem:

- Ácidos suportados (líquidos ácidos como o SbF_5 sobre sólidos de elevada área superficial);
- Sinergismo de metais haletos e sais metálicos ($\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$; $\text{AlCl}_3\text{-CuSO}_4$);
- Metais óxidos sulfatados ($\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$);
- Superácidos poliméricos (Nafion H).

3.3.3 Materiais sulfatados

Dos materiais sulfatados encontrados na literatura os óxidos metálicos sulfatados foram os primeiros a serem estudados (KUROSAKI e OKAZAKI, 1976). Tais substâncias tem despertado muito interesse devido a sua alta atividade catalítica que é atribuída à presença do grupo sulfato na matriz inorgânica do óxido. O grupo sulfato já foi descrito como ligado covalentemente a estrutura oxida do metal (YAMAGUCHI e TANABE, 1986).

A atividade catalítica destes materiais depende da quantidade de sulfato e de acordo com alguns autores a curva que correlaciona a atividade catalítica com a quantidade de sulfato exibe um máximo desvios observados para alguns pontos indicam que outros fatores também exercem algum tipo de influência (NASCIMENTO *et al.* 1993), porém outros trabalhos contestam esta última afirmação (WANG, 1994). Em virtude disto, para controlar a estrutura e atividade catalítica destes catalisadores é muito importante que a quantidade de íons sulfatos depositados na superfície do óxido seja bem controlada.

Diferentes materiais já foram submetidos à sulfatação. Entre eles destaca-se a zircônia sulfatada que tem sido extensivamente estudada. Suh *et al.* (2004) aplicou este catalisador na reação de isomerização do 1-buteno, observando-se uma alta seletividade, podendo atribuir esse fato ao tamanho dos poros da mesma, sendo assim foram examinados os rendimentos dos principais produtos primários (propeno, isobuteno e pentenos) desta reação de acordo com as condições pré-estabelecidas nesse estudo, focalizando neste o efeito da concentração do ácido sulfúrico utilizado na preparação do catalisador.

Além da zircônia também vem sendo explorado peneiras moleculares do tipo MCM-41. As propriedades ácidas da peneira molecular foram estudadas através da adsorção de n-butilamina e análise térmica, mostrando que a mesma não apresentava acidez considerável. Já quando estas foram sulfatadas através da impregnação controlada de MCM-41 com 0,5N ácido sulfúrico foi observado a presença de sítios ácidos. Este material foi usado como catalisador na desidratação do isopropanol, em um reator de leito fixo e fluxo contínuo. Concluindo-se então que o MCM-41 sulfatado apresenta alta atividade catalítica na desidratação do isopropanol à 473K e uma velocidade espacial de 4,1 g.s/mol, com seletividade para o propeno (ARAÚJO *et al.* 2001).

A alumina sulfatada foi empregada na reação de decomposição do 4-metilpentano-2-ol que apresentou diferenças claras de acordo com o tipo de acidez presente na superfície da mesma, estas aluminas têm propriedades texturais favoráveis, com tamanho de poro 50 nm e área superficial específica de 200 m²/g, sendo estas estável até mais que 700°C (GUZMÁN-CASTILLO *et al.* 2003).

Sohn e colaboradores (2006) estudaram o efeito promovido pelo Al₂O₃ na atividade catalítica do NiSO₄/SiO₂ para catálise ácida. Para isso uma série de catalisadores foi preparada pelo método da impregnação, utilizando uma solução aquosa de sulfato de níquel. Assim foi observada uma excelente dispersão do sulfato de níquel na superfície da sílica e da sílica-alumina, sendo notável que a adição da Al₂O₃ ao NiSO₄/SiO₂ melhorou a estabilidade térmica do catalisador e aumentou o número de sítios ácidos do mesmo. Conseqüentemente, o Al₂O₃ promoveu notoriamente uma maior atividade catalítica para catálise ácida ao se juntar ao NiSO₄/SiO₂.

Baseando-se nos artigos discutidos acima, nos quais foram sulfatadas entre outros, alumina, sílica e sílica-alumina com excelentes resultados, este trabalho investiga a sulfatação do silicoaluminofosfato pelo método da impregnação controlada com diferentes teores de sulfato.

3.3.3.1 Efeito do agente sulfatante

Várias substâncias já foram utilizadas como agente doador de íons sulfato para promover a sulfatação de óxidos metálicos, sílicas, aluminas e sílica - alumina.

Sohn e Kim (1989) estudaram os efeitos do uso de vários agentes sulfatantes, como: H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, H₂S, SO₂ e CS₂ para promover a sulfatação de óxidos metálicos, sendo

ênfatisado o pós tratamento desses com oxigênio e hidrogênio com objetivo de utilizar na reação de isomerização de 1-buteno. Nesse estudo foi observado que a superacidez obtida nestes catalisadores independe da fonte de sulfato usada para a sulfatação do metal óxido. Parera (1992), em seu trabalho tem comparado a concentração do sulfato na superfície com a área superficial dos catalisadores quando a sulfatação é promovida com ácido sulfúrico e sulfato de amônio. Sendo assim comprovado, neste estudo que maiores concentrações de sulfato e maiores áreas superficiais são obtidas utilizando ácido sulfúrico. Ele ressalta ainda que a substituição do ácido sulfúrico por sulfato de amônio gera uma diminuição da atividade catalítica da zircônia sulfatada, catalisador com o qual ele desenvolveu o trabalho.

Tanabe (1994), em seu trabalho observou que não só o H_2SO_4 , mas também o H_3PO_4 suportado em sílica, alumina e sílica-alumina apresentaram alta atividade e seletividade para várias sínteses orgânicas.

O estudo da sulfatação do silicoaluminofosfato foi desenvolvido utilizando o H_2SO_4 como agente sulfatante, sendo este agente utilizado anteriormente na sulfatação do MCM-41 (ARAÚJO, 2001).

3.3.3.2 Métodos de Sulfatação

O procedimento padrão para preparar óxidos metálicos sulfatados, dentre eles a zircônia sulfatada é a filtração do ácido sulfúrico diluído através do óxido ou hidróxido metálico (HINO e ARATA, 1980). Alternativamente, o óxido passa por um processo de cura por um determinado tempo, após o qual o ácido é decantado ou filtrado (NITA, et al, 1984). Podemos citar ainda a impregnação por solução aquosa utilizada na sulfatação de alumina (GUZMÁN-CASTILLO *et al.* 2003), sílica - alumina (SOHN *et al.* 2006) e alumina - zircônia (SOHN e CHO, 2005).

Um fator comum para todos os procedimentos mencionados é que o sólido absorve uma quantidade indeterminada de sulfato a partir do excesso do ácido. Algum controle pode ser feito variando-se a temperatura de calcinação (WENDER, 1993), mas neste caso outras propriedades, principalmente cristalinidade e área superficial, também são afetadas.

Desta forma, Farcasiu (1995) relatou em seu trabalho um procedimento alternativo de sulfatação partindo do princípio de que a quantidade final de íons sulfato depositados no catalisador final, pode ser controlada mediante impregnação do sólido com uma quantidade

pré-determinada de ácido sulfúrico, seguida da evaporação do solvente e calcinação do produto. Este procedimento é denominado método da impregnação controlada e quando comparado com o procedimento de síntese padrão, fornece um material com área superficial e atividade catalítica similar a este. Araújo (2001) utilizou este procedimento com sucesso na sulfatação da peneira molecular MCM-41, com alta atividade catalítica na reação de desidratação do isopropanol.

3.3.3.3 Efeito da temperatura de calcinação

Os materiais sulfatados sofrem variações nas propriedades assim como na atividade catalítica de acordo com a temperatura de calcinação a eles empregada. Assim sendo, é de fundamental importância que se estabeleça um estudo prévio em torno deste parâmetro, tendo em vista que a calcinação serve para fixar os grupos sulfatos na superfície do catalisador (YAMAGUCHI e TANABE, 1986).

3.3.4 Sítios Ácidos em Catálise

Catalisadores heterogêneos apresentam os fenômenos de superfície. A caracterização dos catalisadores ácidos explica e prevê algumas propriedades tais como atividade, seletividade e estabilidade, a partir de sua composição química. Algumas técnicas físicas e químicas são usadas para caracterizar e selecionar os vários tipos de catalisadores que são empregados nas indústrias químicas e petroquímicas. Estas técnicas proporcionam uma melhor análise do composto sólido. Existem vários métodos experimentais para se estudar as propriedades dos sólidos ácidos, sendo esses escolhidos especificamente em função da informação desejada (SZOSTAK, 1989). Os centros ativos dos sólidos porosos, que apresentam estrutura zeolítica, SAPO's por exemplo, participam o mecanismo de uma reação química permitindo que ela ocorra com uma seletividade desejada (FRILETE *et al.* 1981).

Sólidos de caráter ácido catalisam um grande número de reações com hidrocarbonetos, nomeadamente nas indústrias petrolíferas e petroquímicas. O craqueamento catalítico de produtos petrolíferos utilizava como catalisadores as sílica - aluminas amorfas, que foram substituídas pela zeólita HY modificada por troca iônica com cátions de terras raras ou pela zeólita HY ultraestável (USY). Já a isomerização de xilenos

e o desproporcionamento de tolueno são exemplos de reações da indústria petroquímica que são catalisadas por zeólitas e estruturas zeolíticas na forma protônica.

Um grande número de reações bifuncionais também tem sido estudadas, como o hidrocraqueamento de cargas petrolíferas mais pesadas, a hidroisomerização de parafinas catalisadas por um metal nobre disperso num suporte ácido e a reforma catalítica para melhorar o índice de octanas das gasolinas que utiliza catalisadores bimetálicos sobre alumina clorada (DINIZ, 2000).

Logo o conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. Para a determinação das características dos centros ácidos desenvolveram-se métodos químicos e físicos. Também alguns investigadores estudaram reações modelo que permitem caracterizar catalisadores ácidos. Antes de os referirmos aos métodos de reação modelo, serão descritas as principais características ácidas de um catalisador: natureza, força e densidade dos centros ácidos.

Quanto à natureza, existem dois tipos de centros ácidos: centros de Brønsted, também chamado de centros protônicos e centros de Lewis, normalmente íons não completamente coordenados; aceptores de elétrons (íon alumínio é um dos exemplos mais apontados como centro de Lewis). Os centros ácidos de Brønsted são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos tais como a isomerização e craqueamento de alcanos, isomerização e dismutação de aromáticos. Os centros de Lewis sozinhos não aparentam ter atividade, mas associados aos centros de Brønsted aumentam a força e a atividade desses (DINIZ, 2000).

A densidade dos centros ácidos é uma característica importante dos catalisadores ácidos que promovem reações bimoleculares. É o caso da dismutação do propano ou de aromáticos, que são reações que requerem para sua catálise dois centros ácidos muito próximos, logo catalisadores ácidos com elevada densidade de centros ácidos.

Os principais métodos de caracterização da acidez de catalisadores ácidos são (ROSA-BRUSSIN, 1993):

- Métodos de titulação;
- Espectroscopia na região do infravermelho;

- Adsorção de bases seguidas de dessorção por aumento de temperatura (TG, TPD);
- Adsorção de base (geralmente piridina) seguida por espectroscopia na região do infravermelho;
- Reações química modelo.

3.4 CATÁLISE VIA ZEÓLITAS E SAPO's

O uso de reações modelo para caracterizar materiais zeolíticos é muito estudado, principalmente quando se deseja obter informações acerca da estrutura e tamanho de poros. Estas podem ser classificadas em duas categorias: catalisadas por ácidos e reações catalíticas bifuncionais. As principais reações que são usadas como modelos são (FRILETE *et al.* 1981):

- Isomerização de Xilenos
- Alquilação e desproporcionamento de tolueno
- Craqueamento de n-hexano

Destacando-se que as zeólitas ácidas promovem a alquilação no núcleo aromático, enquanto que em zeólitas básicas, o ataque no benzil protonado resulta na alquilação lateral.

Há alguns anos os catalisadores heterogêneos baseados em aluminossilicatos (zeólitas), aluminofosfatos (ALPO's e MeAPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) microporosos, estão sendo promissores em muitos processos petroquímicos (CHEN, 1988) e em sínteses orgânicas (MARTENS *et al.* 1987). Neste campo de pesquisa tem sido cada vez mais enfatizado as reações catalisadas por ácidos. O número de sítios ácidos e sua força em materiais zeolíticos podem ser variados em larga escala, pela substituição isomórfica, por troca iônica ou tratamento com ácidos (TIELEN *et al.* 1985).

Materiais baseados em aluminofosfatos (ALPO's e MEAPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) podem ser usados como catalisadores ácidos seletivos em várias reações de transformações de compostos orgânicos (FLANIGEN *et al.* 1986). As principais vantagens dos sólidos ácidos, comparados aos líquidos, é que os sólidos não são corrosivos, são facilmente separáveis em produtos, podem ser regenerados para reutilização e principalmente não poluem o meio ambiente.

A Mobil Oil realizou várias pesquisas sobre a conversão catalítica do metanol em hidrocarbonetos ricos em aromáticos sobre a zeólita ZSM-5. Foi verificado que a utilização de SAPO-34 direciona para a formação seletiva de olefinas a partir do metanol originando o processo MTO - Metanol To Olefins (KAISER, 1987). Sobre zeólitas ácidas, obtêm-se produtos de desidratação de álcoois de baixo peso molecular -C2-C6 (NAGY *et al.* 1985).

A desidratação de compostos carbonílicos catalisada por ácidos é conhecida como condensação aldólica. Esta reação pode se processar na presença de materiais catalíticos de ALPO's e SAPO's modificados por metais de transição (OLSON, 1987). Se a condensação aldólica for realizada em condições de hidrogenação, são produzidas cetonas saturadas ou aldeídos (GALODETS *et al.* 1984).

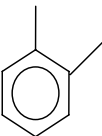
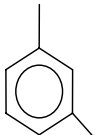
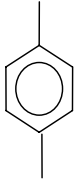
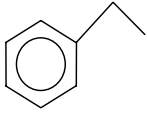
Desta forma, pode-se enfatizar que além da utilização de catalisadores zeolíticos, ALPO's e SAPO's modificados, atuam em reações envolvendo moléculas simples (álcoois, aldeídos e cetonas lineares), como também podem ser usados como catalisadores em processos de desidratação de álcoois cíclicos, alquilação de aromáticos, isomerização, transalquilação e craqueamento de alquilaromáticos. A substituição de Al e/ou P por mais de um elemento permite obter-se duas funções catalíticas, originando-se os catalisadores bifuncionais, nos quais são combinadas a função metálica (REDOX) com função ácida (TUEL, 1995).

3.5 ISÔMEROS DO XILENO

Os xilenos são hidrocarbonetos aromáticos, também conhecidos como dimetilbenzenos, correspondem à fórmula química $C_6H_4(CH_3)_2$, com peso molecular equivalente a $106,2 \text{ g.mol}^{-1}$. Pode-se considerá-los como substâncias derivadas do benzeno por substituição de dois átomos de hidrogênio por dois grupos metil. Segundo a posição recíproca destes grupos, tem-se o orto-xileno (1,2-dimetil-benzeno), meta-xileno (1,3-dimetil-benzeno) e o para-xileno (1,4-dimetil-benzeno). Todos os três xilenos são incolores, fervem respectivamente a $144,2^\circ\text{C}$, $139,1^\circ\text{C}$ e $138,4^\circ\text{C}$. São obtidos quase exclusivamente de frações da nafta do petróleo, por reforma catalítica. Também podem ser obtidos, em menores quantidades por destilação do carvão fóssil.

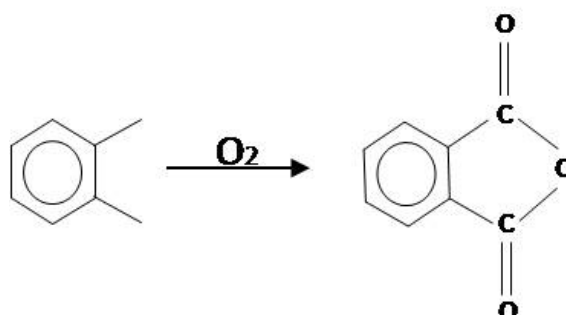
Juntando-se aos xilenos, o etilbenzeno, tem-se um peso molecular em comum, e a fórmula fica representada apenas por C_8H_{10} . Os nomes, fórmulas estruturais, pontos de ebulição e de fusão serão representados na tabela 3.1. Os xilenos representam cerca de 40% dos hidrocarbonetos aromáticos obtidos no processo de reforma catalítica (JEWUR, 1985). O orto-xileno e o etil-benzeno são separados comercialmente da refinaria por vários processos de destilação. O para-xileno é separado em grandes quantidades pelo processo de adsorção (PAREX). O uso extensivo da isomerização catalítica tem levado a um aumento na produção de para-xileno.

TABELA 3.1 Propriedades dos xilenos e do etil-benzeno

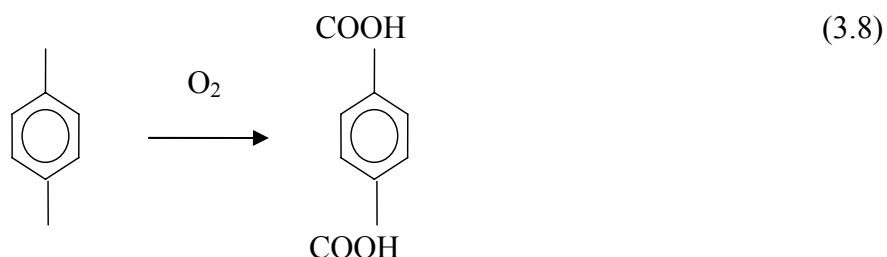
NOME	ESTRUTURA	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	PONTO DE FUSÃO (°C)
orto-Xileno		144,2	-25,2
meta-Xileno		139,1	-47,9
para-Xileno		138,4	13,3
Etil-benzeno		136,2	-95,0

Os xilenos são substâncias muito importantes na indústria química: do orto-xileno, por oxidação catalítica, obtém-se o anidrido ftálico, de acordo com a equação 3.7. Este é um dos mais importantes intermediários orgânicos para a produção de resinas alquídicas, éster ftálico, resinas poliéster, antraquinona, fenoftaleína, ftalonitrila, ftalimidas, além de outros derivados.

(3.7)



Assim como o isômero orto-, o para-xileno também tem grande importância e utilidade química. Ele também é oxidado para formação do ácido tereftálico de acordo com a equação 3.8, substâncias intermediárias na produção de fibras e filmes poliésteres conhecidos comercialmente por várias marcas registradas, como nylon, mylar, dacron, terylene, kodel, resinas PET, etc.



O meta-xileno, cerca de duas vezes mais abundante do que os isômeros orto- e para-, é tecnologicamente o menos importante. Algumas quantidades de ácido isoftálico têm sido produzidas, mas o preço é equivalente ao do anidrido ftálico, que é mais facilmente obtido (DOMINGOS, 1999).

De acordo com os dados constantes na tabela 3.1, verificam-se que os três isômeros de xilenos apresentam pontos de ebulição muito próximos, tornando assim, difícil a separação do orto- e do para-xileno com elevado grau de pureza, através de métodos convencionais de destilação ou cristalização a uma baixa temperatura. Araújo (1988) utilizou o catalisador à base da zeólita ZSM-5 e observou que esta proporciona um caminho que além de efetuar a separação dos xilenos, promove a isomerização do meta-xileno e orto-xileno formando preferencialmente o para-xileno.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Difractometria de Raios – X

Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico – ânodo. Eles são radiações eletromagnéticas que tem comprimento de onda variando de 0,1 a 100Å, e como qualquer radiação eletromagnética pode sofrer fenômenos, tais como: difração, reflexão, refração e polarização (SKOOG e LEARY, 1998).

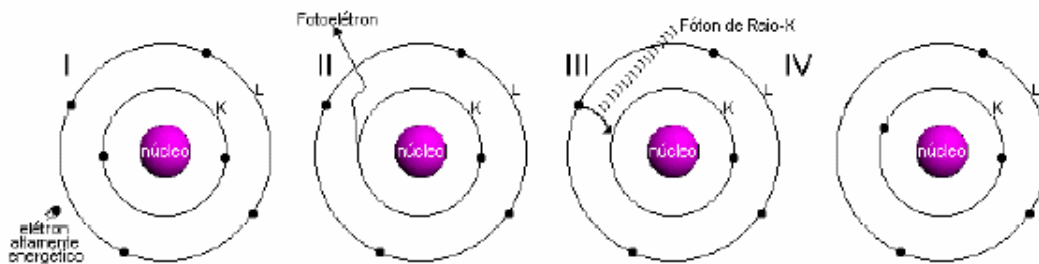


FIGURA 3.10 A produção de Raios X a nível atômico.

Na figura acima, analisamos o fenômeno da geração dos raios-X a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raios-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A difração é essencialmente um fenômeno de dispersão no qual um grande número de átomos interage entre si. Uma vez que os átomos estão periodicamente entrelaçados, os raios são dispersos pelos elétrons sem mudanças no comprimento de onda, ou seja, espalham-se através de relações de fase definidas. Estas relações de fase são tais que proporcionam uma interferência destrutiva em muitas direções da dispersão, mas em poucas direções ocorre uma interferência construtiva e os feixes de difração são formados (CULLITY, 1956).

A equação básica da difração foi deduzida por Bragg em 1912 e descreve que (SANTOS, 1989):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.9)$$

Onde:

n = Ordem de reflexão

λ = Comprimento de onda

d = Distância Interplanar

θ = Ângulo entre a fonte incidente e os planos do cristal

Esta equação pode ser obtida pela análise matemática da figura 3.11 que as linhas horizontais representam os planos cristalinos e as setas representam os raios-X incidentes no cristal.

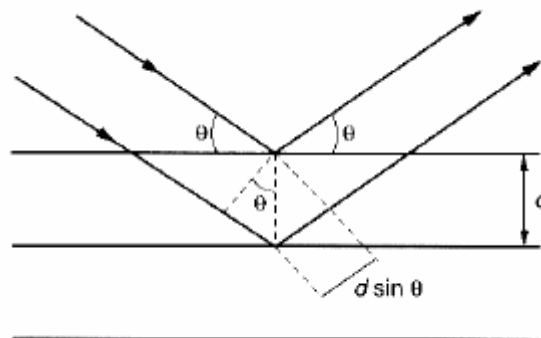


Figura 3.11 Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

Para o fenômeno da difração de raios-X há alguns métodos de identificação de sólidos desenvolvidos, sendo o Método do Pó o mais utilizado. O qual é aplicado para materiais difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material analisado, todo o conjunto torna-se susceptível e a condição de Bragg (equação a) para reflexão de cada possível distância interplanar é então obedecida (SKOOG e LEARY, 1992).

O método do pó leva em consideração que a difração de raios-X padrão é única para cada substância. Tradicionalmente, as informações contidas nos difratogramas têm sido usadas para a identificação das fases cristalinas. Atualmente, devido aos progressos dos métodos de difração, os dados obtidos a partir dos difratogramas fornecem informações mais seguras para a análise quantitativa das fases cristalinas do composto como também para a determinação de várias propriedades de sua estrutura. Conforme indicado abaixo nas aplicações típicas dos métodos de difração de raios-X (PEREGO, 1998):

1. Determinação de Características Físicas e Morfológicas:

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

2. Identificação e Quantificação das Fases Cristalinas:

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

3. Determinação de Parâmetros Cristalográficos:

- a) Dimensões da Cella Unitária e Simetria da Estrutura
- b) Substituição Isomórfica em Sítios Estruturais.
- c) Coordenadas Atômicas e Parâmetros Térmicos.
- d) Porosidade Intra-Estrutural (zeólitas e Materiais Microporosos).

O difratograma de raios-X de um sólido sintetizado via cristalização hidrotérmica é geralmente obtido na faixa de 2θ de 5 a 40 graus. Nesta faixa ocorrem os picos mais intensos e característicos das estruturas das peneiras moleculares. Os picos em valores de 2θ maiores que 40 graus, são pouco intensos, e, dependendo do nível de cristalinidade, podem não serem observados. Portanto, para as análises de rotina de identificação de

peneiras moleculares por difração de raios X, a faixa de varredura pode ser limitada a valores de 2θ entre 5 e 40 graus (SZOSTAK, 1989).

Quanto à escolha do tipo de radiação, são necessárias duas considerações muito importantes (CULLITY, 1956):

- O comprimento de onda característico utilizado não deverá ser menor do que a absorção K, pois poderá dificultar a identificação dos elementos no material.
- A lei de Bragg mostra que um menor comprimento de onda proporciona um menor ângulo de Bragg para um determinado espaçamento de plano, ou seja, a diminuição do comprimento de onda provoca mudanças nas linhas no filme, enquanto o aumento do comprimento de onda provoca um efeito contrário.

As radiações características geralmente empregadas na difração de raios-X são apresentadas na tabela 3.2. Em cada caso, o filtro apropriado é utilizado para suprimir o componente $K\beta$ da radiação.

TABELA 3.2 Tipos de radiações utilizadas na difração de raios-X.

Mo $K\alpha$	0,711 Å
Cu $K\alpha$	1,5418 Å
Co $K\alpha$	1,790 Å
Fe $K\alpha$	1,937 Å
Cr $K\alpha$	2,291 Å

Muitas vezes, ao compararmos difratogramas de materiais em estudo com os de padrões da literatura observamos que as posições dos picos são idênticas, mas as suas intensidades relativas não estão de acordo com as do material padrão. As possíveis causas para estas variações nas intensidades relativa dos picos foram identificadas como resultados dos seguintes tratamentos (SZOSTAK, 1989):

- Remoção do direcionador orgânico dos poros.
- Mudança do cátion de compensação (troca iônica)

- Quando grandes cristais tem uma orientação preferencial no porta amostra do difratômetro de raios X.
- Quando outros íons são incorporados (substituído) dentro da estrutura cristalina (substituição isomórfica).

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em muitos campos da química, ciências dos materiais, geologia e biologia o conhecimento detalhado da natureza física e da composição química das superfícies dos sólidos se tornou de grande importância. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) promove informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies dos sólidos que são geralmente necessárias para a sua interpretação. Assim sendo considerada a principal técnica no estudo das propriedades de superfícies de materiais sólidos.

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.00 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

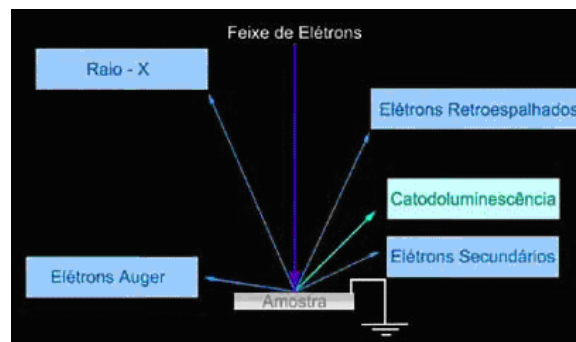


FIGURA 3.12 Representação esquemática de quando o feixe de elétrons colide com a amostra eles se dividem em fótons e em elétrons.

O princípio de funcionamento desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento.

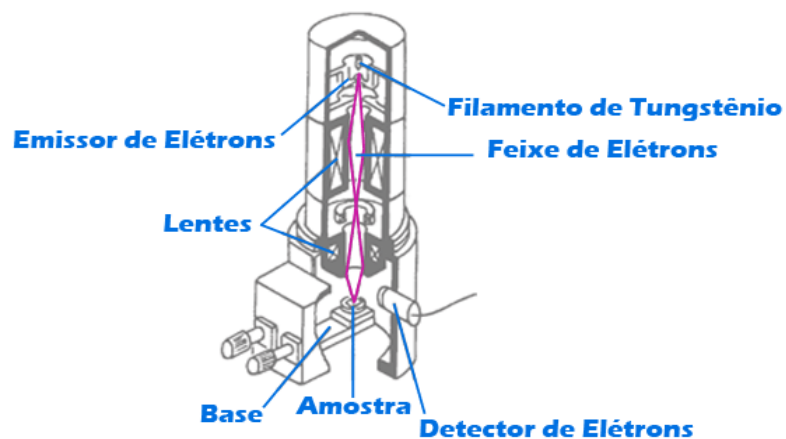


FIGURA 3.13 Imagem do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

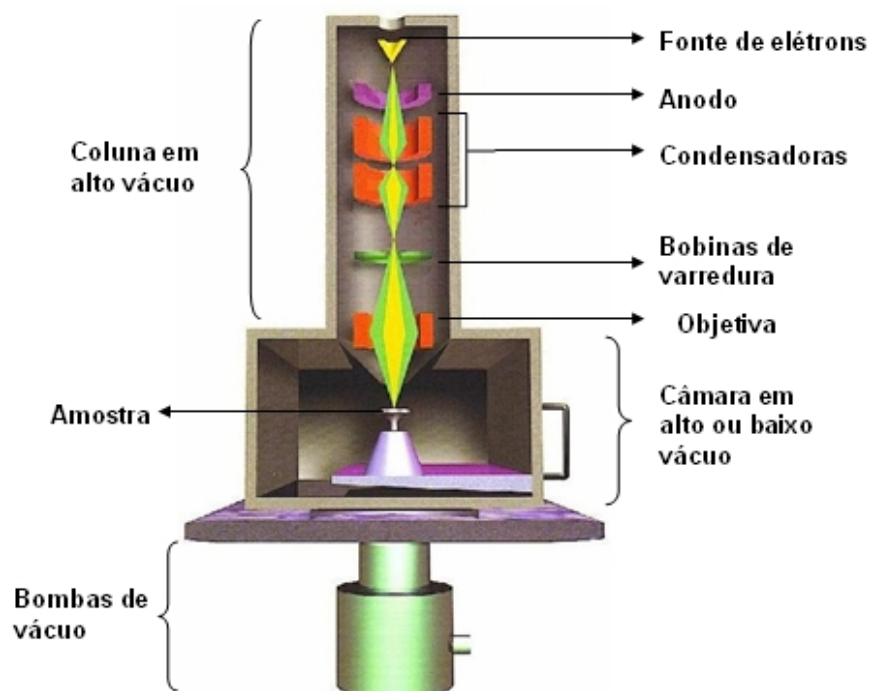


FIGURA 3.14 Desenho esquemático da coluna do MEV.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de aproximadamente $1\mu\text{m}$ a $6\mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta

região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

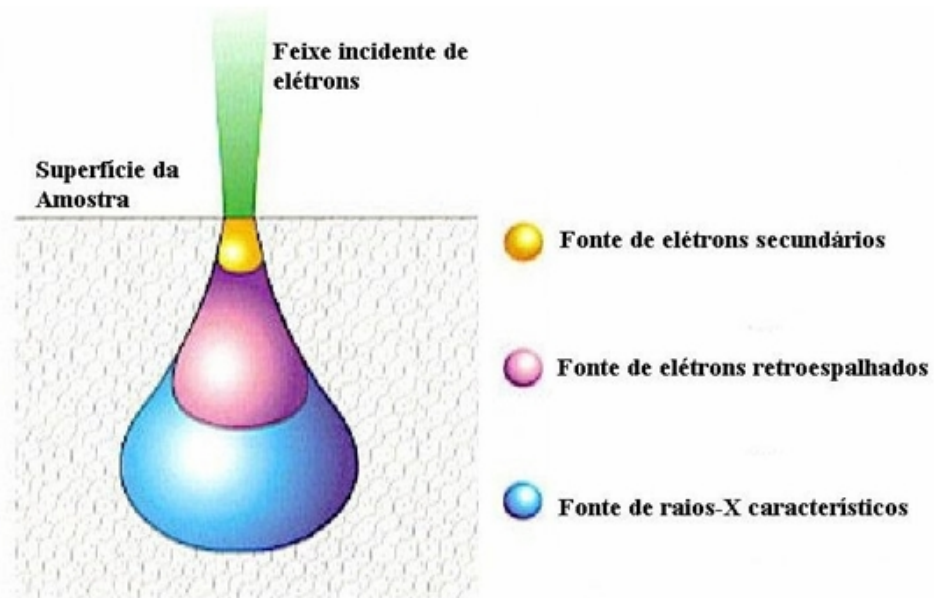


FIGURA 3.15 Feixe de incidência dos elétrons.

Finalmente, para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do *display* é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto, como esquematizado na figura.

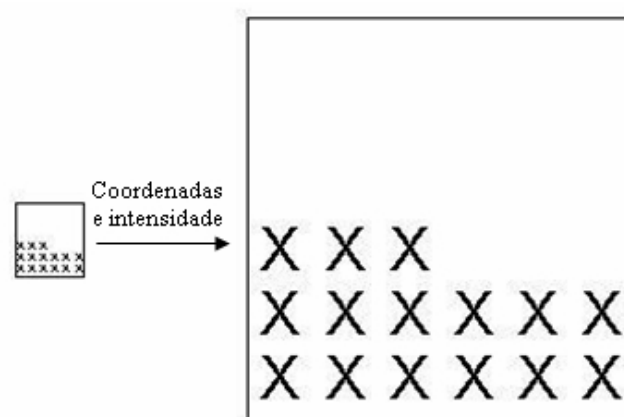


FIGURA 3.16 Esquema de formação de imagem.

3.6.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. Foi descoberta por Herschel, em 1800, e por volta de 1900 Coblenz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor (SILVERSTEIN *et al.* 1980).

O princípio do método típico de uma análise espectroscópica na região do infravermelho consiste em um feixe de luz infravermelha que é produzido e dividido em dois raios separados. Um passa pela amostra, e o outro por uma referência que é normalmente a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados. Para isso uma referência é usada por duas razões:

- Previne que flutuações da energia elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma;
- Por essa mesma razão, também previne a influência de variações no resultado final devido ao fato de que a fonte não necessariamente emite a mesma intensidade de luz para todos os comprimentos de onda;
- Permite que os efeitos do solvente sejam cancelados, já que a referência é normalmente a forma pura do solvente na qual ela se encontra.

Assim a radiação do infravermelho quando apresenta uma frequência menor do que aproximadamente 100cm^{-1} , ao ser absorvida por uma molécula converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantificado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Quando a radiação infravermelha está compreendida na faixa de 10000 a 100cm^{-1} , converte-se em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. E são estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400cm^{-1} , as mais estudadas.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, ou seja, (SILVERSTEIN *et al.* 1994).

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (3.10)$$

Na década de setenta houve um grande aumento na investigação estrutural das peneiras moleculares, de que a espectroscopia de infravermelho podia produzir informações não somente sobre características na pequena faixa da ordem ligações químicas, mas também sobre uma longa faixa da ordem do acoplamento de ligações na estrutura de sólidos cristalinos, e desse modo, podia servir como uma técnica estrutural muito rápida e prática. Existem diversos dados na literatura utilizando a relação entre a estrutura e o espectro de infravermelho de sílica e aluminossilicatos para a solução de uma variedade de problemas estruturais. Estes incluem identificação de espécies cristalinas, número de coordenação, grau de ordenamento, transformações polimórficas, substituições isomórficas, estudo de reações no estado sólido - conforme está indicado abaixo (WARD, 1976). Desse modo, podem ser obtidas algumas informações dos espectros de infravermelho de peneiras moleculares:

1. Informações relacionadas a estrutura das peneiras moleculares:

- Quanto a natureza da rede cristalina: o tipo de estrutura, a razão Si/Al, tipo de cátion e sua localização, mudanças estruturais devido a tratamento térmico, acompanhamento de cristalização.
- Quanto a natureza dos grupos estruturais superficiais: os quais são freqüentemente centros de adsorção e catálise (grupos OH superficiais).

2. Informações relacionadas às interações peneira molecular - Adsorbato:

- A identidade das espécies adsorvidas fisicamente ou quimicamente sobre a peneira molecular.
- O tipo e a natureza das interações que estão ocorrendo entre o adsorbato e a peneira molecular.
- A identificação dos sítios superficiais no qual a adsorção está ocorrendo.

- Mudanças na natureza das moléculas adsorvidas e suas interações com a superfície como uma função do tempo, temperatura, pressão, interações com espécies adicionais, etc.
- Reações Catalíticas que estão ocorrendo sobre a superfície da peneira molecular.

Infelizmente, a obtenção das informações indicadas acima são objetivos ideais, e sua realização é freqüentemente limitada por outras considerações. As observações são freqüentemente confinadas a uma limitada região espectral, primeiramente, devido a forte absorção de radiação pelo sólido adsorvente. Desse modo, as bandas de absorção detalhadas do suporte sólido nem sempre são observadas, e nem todas as bandas de absorção das moléculas adsorvidas podem ser obtidas. Algumas vezes, as bandas de absorção de maior interesse estão fora da faixa de varredura do espectômetro ou estão além da faixa de transmissão das janelas da célula de infravermelho ou mesmo, são encobertas pelas fortes vibrações da estrutura da peneira molecular. É comum, a dificuldade de se observar as ligações diretas entre as moléculas adsorvidas e os átomos de metais (SILVA, 1999).

Diversas técnicas para a determinação de espectros de transmissão no infravermelho médio de sólidos de granulometria fina foram aplicadas também para zeólitas e outras peneiras moleculares, das quais se destacam a técnica da pastilha de KBr (ALPERT, 1970) o uso de óleo mineral (Nujol) ou outro líquido (ALPERT *et al.* 1970) e a técnica da pastilha auto-suportada (ANGELL, *et al.*, 1965). ALPO's e zeólitas normalmente ao cristalizarem formam cristais ou partículas com tamanho da ordem de micrômetros e não requer nenhum tratamento como moagem para evitar os efeitos causados por grandes partículas nos espectros de infravermelho.

Como é necessário somente alguns miligramas de amostra para uma análise por FT-IR, esta técnica oferece vantagens em termos da quantidade da amostra, mas deve-se ter cuidado para que esta pequena quantidade de material seja representativa da amostra como um todo. Portanto, é importante misturar a amostra a fim de torná-la homogênea, porém a moagem deve ser evitada, já que mesmo usando-se um almofariz pode ocorrer a degradação cristalográfica em alguns tipos de zeólitas.

O método mais simples, rápido e amplamente utilizado para a preparação das amostras para análise é a prensagem em pastilhas transparentes, a qual é formada pela

mistura de aproximadamente 1 mg do material com 100 a 300 mg de KBr seguido de prensagem na faixa de 100 a 140 MPa. Pressões maiores que 140 MPa quando aplicadas a muitas zeólitas sintéticas pode causar a degradação cristalográfica (FREEMAN Jr. and STAMIREN 1961).

O uso de pastilhas auto-suportadas é limitada a pastilhas extremamente finas (1 a 5 mg) de modo a se obter transmissão suficiente para a resolução das bandas menos intensas, desse modo, somente as bandas fracas e médias podem normalmente ser resolvidas.

FLANIGEN E GROSE (1971) usaram espectroscopia de infravermelho para caracterizar a estrutura de zeólitas contendo fósforo e estabeleceram provas de substituição de fósforo. Devido ao menor comprimento da ligação tetraédrica P-O (1,54 Å), comparada aos comprimentos das ligações Si-O (1,61 Å) e Al-O (1,75 Å), houve uma mudança para maiores frequências das principais bandas de estiramento assimétrico, como uma função da substituição de fósforo na estrutura. Em princípio, uma mudança na frequência do infravermelho pode, geralmente, ser aplicada para provar a substituição na estrutura de outros cátions tetraédricos, diferentes do Si, Al e P, conforme existam informações suficientes sobre o comprimento da ligação tetraédrica e ordem de ligação do cátion substituinte. Além disso, a concentração na estrutura deve ser alta o bastante para ser detectada no infravermelho (provavelmente $\geq 5\%$ em massa, na forma de óxido).

Em zeólitas existem dois tipos de bandas de absorção, uma devido às vibrações internas dos tetraedros TO_4 , com T= Al ou P, as quais não são sensíveis ao tipo de estrutura, e as outras devido às vibrações externas dos tetraedros que, ao contrário das anteriores, são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina (FLANIGEN, 1976). Estes dois tipos de bandas também são observadas nos espectros de infravermelho de aluminofosfatos (ARAÚJO, 1997). Na tabela 3.3 estão indicadas as atribuições para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho que podem ser aplicadas para zeólitas e outras peneiras moleculares.

TABELA 3.3 Atribuições para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho que pode ser aplicadas para zeólitas e outras peneiras moleculares (FLANIGEN, 1976).

Vibrações	Número de Onda (cm ⁻¹)
Interna aos Tetraedros	
Estiramento Assimétrico	1250-950
Estiramento Simétrico	720-650
Flexão (T-O)	420-500
Externa aos Tetraedros	
Estiramento Assimétrico	1050-1150 ^{Sh}
Estiramento Simétrico	750-820
Anel Duplo	650-500
Abertura dos Poros	300-420

Sh - Ombros

3.6.4 Análise Térmica

Conceitua-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GARN, 1965).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos, de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases;

determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento (*shelf-life*); dentre outros.

As vantagens da análise térmica são muitas (necessita de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo da amostra), e sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras. Mas há algumas desvantagens no uso desta técnica, como o custo relativamente alto dos equipamentos e ser ela uma técnica destrutiva.

A análise térmica não só implica na análise química e composicional, mas também é uma boa ferramenta para estudos como: Processos como catálise e corrosão, propriedades térmicas e mecânicas equilíbrio de fases e transformações.

Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador (LUCAS, 2001).

São cinco as técnicas de termoanálises mais utilizadas atualmente:

- Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Análise Mecânica Térmica (TMA);
- Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

3.6.4.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

Em outras palavras é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico).

O tipo de termogravimetria mais usada é a termogravimetria dinâmica. Nessa técnica a amostra é aquecida em um ambiente no qual a variação de temperatura está programada ou pré-determinada, preferencialmente em velocidade linear.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura.

Os resultados das curvas de variação de massa versus temperatura possuem vários sinônimos, tais como: curva termólise, curva pirólise, termograma, curva de análise termogravimétrica; assim sugere-se curva(s) termogravimétrica(s). Essas curvas apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda a composição de resíduos, se houver.

Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado. Daí as dificuldades de se fazer comparações significativas entre diferentes laboratórios.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele executar.

Como em qualquer técnica experimental, existem na termogravimetria alguns fatores que afetam a natureza, precisão e acurácia nos resultados experimentais. A TG provavelmente tem um número largo de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra. Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: Os fatores relacionados com o equipamento e as características da amostra.

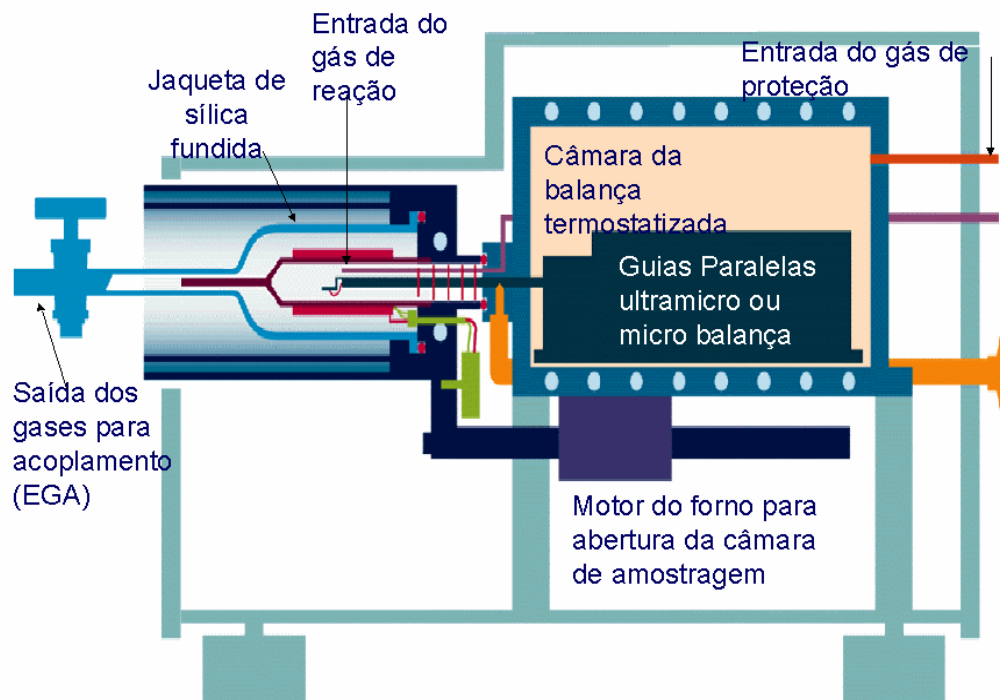


FIGURA 3.17 Desenho esquemático da termobalança.

1 – Fatores instrumentais:

- Atmosfera do forno;
- Composição do conteúdo da amostra;
- Geometria do forno e do amostrador;
- Razão de aquecimento;
- Registro
- Sensibilidade do mecanismo de registro.

2 – Características da amostra

- Calor de reação;
- Condutividade térmica;
- Empacotamento da amostra;
- Natureza da amostra;
- Solubilidade de gás desprendido na amostra;
- Tamanho da partícula.

Os principais fatores que influenciam nos erros de medições de massa e temperatura durante a análise termogravimétrica estão, resumidamente, descritos na tabela abaixo:

TABELA 3.4 Fatores principais que afetam a TG.

Massa	Temperatura
Acúmulo eletrônico	Acúmulo eletrônico
Condensação e reação	Arranjo na amostra, forno e sensor
Força eletrostática e magnética	Condutividade térmica
Flutuante	Entalpia do processo

Infelizmente, os estudos realizados ainda estão deficientes para eliminação desses fatores, se limitando a somente um tipo de termobalança ou sistema de registro e a correlação não pode ser feita facilmente (MOTHÉ, 2002).

3.6.5 Estudo da Acidez

O estudo da acidez nos sólidos, utilizados como catalisadores ou suportes catalíticos, tem sido objetivo de numerosas investigações há aproximadamente quatro décadas. No início, a acidez foi considerada uma propriedade iônica dos catalisadores, responsável pela sua atividade na conversão de hidrocarbonetos. Hoje, é bem estabelecido o importante papel que a acidez realiza em todas as reações orgânicas que ocorrem sobre catalisadores sólidos.

Existe um grande número de reações com hidrocarbonetos catalisadas por sólidos de caráter ácido, principalmente nas indústrias petrolífera e petroquímica. A determinação da força dos sítios ácidos, expostos na superfície do sólido, como também a sua distribuição, são condições fundamentais para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as propriedades catalíticas com as ácidas. As principais propriedades que os sítios ácidos de um catalisador devem apresentar são: natureza (sítios de Brønsted e de Lewis), força e densidade. Existe uma variedade de métodos para determinar a acidez na superfície destes sólidos, a diferença de cada um consiste nos princípios físicos e químicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Os centros ativos dos materiais porosos, que apresentam estrutura zeolítica, participam do mecanismo de uma reação química permitindo que ela ocorra com uma

seletividade desejada. O monitoramento desta acidez tem sido realizado por infravermelho com adsorção de uma base (piridina ou n-butilamina) mostrando que os SAPO'S, por exemplo, possuem sítios ácidos tanto de Lewis quanto de Brønsted. Análises como a dessorção de amônia por aumento de temperatura (TPD) e análise termogravimétrica de adsorção de n-butilamina, têm sido utilizadas também para este acompanhamento (BIZ e OCCELLI, 1998).

Dessorção de Bases por Aumento de Temperatura (TG, TPD): a dessorção de bases como: amônia, piridina, n-butilamina, n-propilamina, etc., é um dos métodos mais utilizados para a medida de acidez de sólidos, o processo consiste basicamente em ativar o sólido a temperaturas na faixa de 400-600°C para remover moléculas que por ventura estejam adsorvidas na superfície do material a ser analisado, geralmente esse aquecimento é feito sob vácuo, mas algumas vezes é realizado em atmosfera dinâmica de um gás inerte (nitrogênio, hélio, argônio). Em seguida baixa-se a temperatura para um valor um pouco acima do ponto de ebulição da base usada para a medida e coloca-se o sólido em presença de vapores desta base. Após a adsorção o sólido é submetido a um aquecimento a uma razão crescente de temperatura (na faixa de 5 a 20 °C/min) desde da temperatura de adsorção até uns 600 °C, desse modo, a saída da base adsorvida é acompanhada em função da temperatura, sendo que no caso do TG é medida a variação de massa da amostra diretamente na balança, enquanto que no caso TPD mede-se a quantidade de base que sai da amostra através da corrente de gás de purga, com um detector de condutividade térmica (AQUINO, 2001).

O estudo da acidez do material preparado no presente trabalho foi realizado conforme descrito acima.

3.6.6 Cromatografia

Técnicas cromatográficas constituem processos de separação de substâncias orgânicas. Em um processo cromatográfico, as substâncias a serem separadas são carregadas por uma fase que se move (fase móvel) ao longo de uma outra fase estacionária (leito cromatográfico). As fases móvel e estacionária constituem duas fases imiscíveis. A amostra contendo as substâncias é colocada na fase móvel e essas substâncias se moverão

com maior ou menor rapidez, dependendo da sua afinidade com a fase estacionária e com a fase móvel.

A cromatografia pode ser subdividida em diferentes grupos. A seguir serão listados alguns exemplos da subdivisão.

Subdivisão baseada na geometria do leito cromatográfico

- Cromatografia em coluna – uma coluna, usualmente de vidro ou de aço inoxidável, é empacotada com o material ativo (fase estacionária), através do qual a mistura a ser separada flui.
- Cromatografia planar – esse tipo de cromatografia inclui a cromatografia em camada fina e a cromatografia em papel.

Subdivisão baseada no estado de agregação da fase móvel

- Cromatografia gasosa ou cromatografia a gás (GC) – a fase móvel é um gás carreador. A cromatografia gasosa é uma técnica de cromatografia em coluna e a fase estacionária pode ser um líquido ou um sólido.
- Cromatografia líquida ou cromatografia a líquido (LC) – a fase móvel é um líquido. A cromatografia líquida pode ser em coluna ou planar.

Subdivisão baseada no mecanismo de separação

- Cromatografia de partição – esta cromatografia requer uma fase estacionária na qual os componentes da amostra possuem diferentes solubilidades.
- Cromatografia de exclusão por tamanho – a fase estacionária contém poros de tamanhos variados e a separação acontece a partir de tamanhos diferentes da molécula em relação ao tamanho dos poros da fase estacionária. Este tipo de cromatografia é geralmente usado para separação de macromoléculas.
- Cromatografia por adsorção – a fase estacionária possui centros ativos capazes de adsorverem os componentes da mistura a ser analisada. A adsorção é influenciada basicamente pelas forças intermoleculares polares.

A figura 3.18 ilustra os diversos tipos de técnicas cromatográficas.

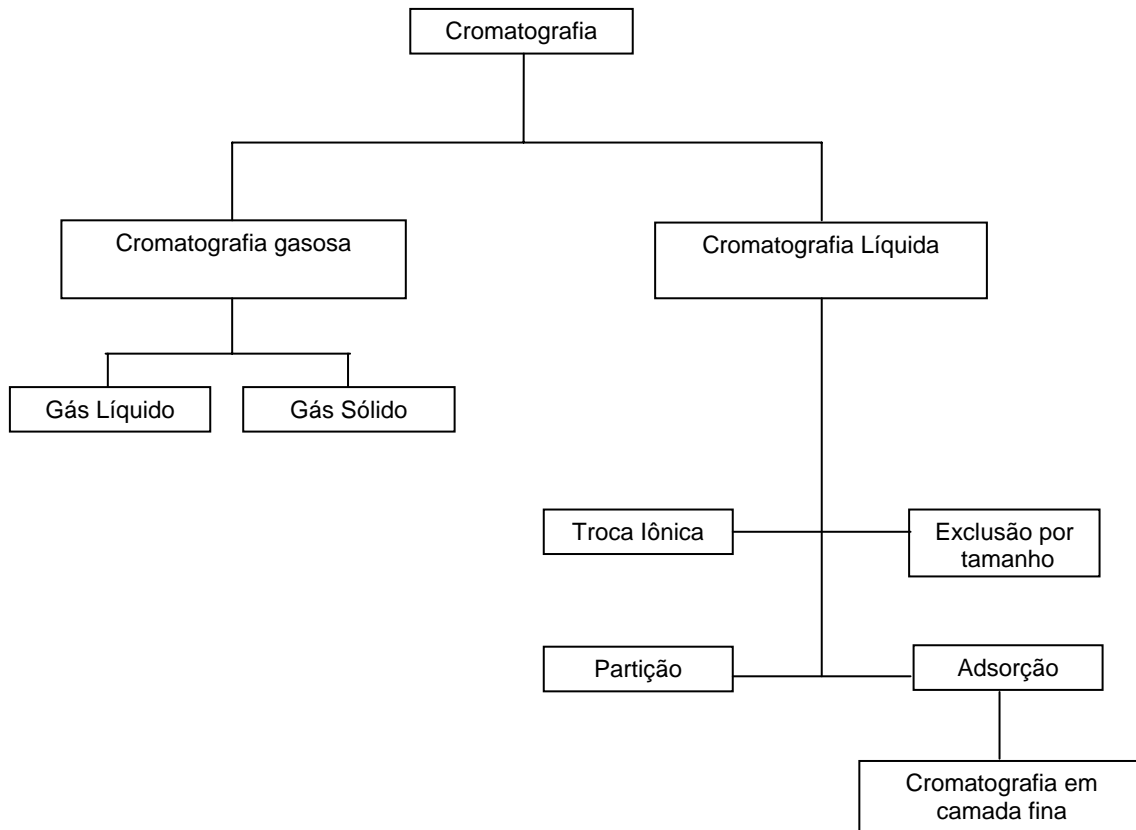


FIGURA 3.18 As ramificações da cromatografia

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS ATRAVÉS DA REAÇÃO MODELO

As reações modelo servem para caracterizar as propriedades catalíticas dos materiais em estudo, possibilitando observar se os mesmos podem ou não ser utilizados como catalisadores em uma dada reação. O emprego de reações modelo como ferramenta de caracterização permite o teste em condições experimentais (pressão, temperatura, atmosfera, concentração de reagentes) iguais ou bem próximas às condições reais do uso do catalisador, o que nem sempre é possível com as técnicas físico-químicas de caracterização.

Ao se escolher uma reação modelo para o teste catalítico de um dado material, devem-se levar em consideração alguns fatores importantes para diminuir ao máximo a desativação do catalisador, como por exemplo: a temperatura da reação, a velocidade espacial, o tipo de reator, a força e a densidade dos centros ácidos das amostras a serem testadas.

3.7.1 Conversão do m-xileno

O processo de isomerização envolve a transformação de uma estrutura molecular em outra (isômero) na qual os átomos componentes são os mesmos, mas arranjados em diferentes estruturas geométricas. Uma vez que os isômeros devem possuir diferentes propriedades físicas e químicas, a isomerização oferece a possibilidade de converter compostos menos desejáveis em isômeros com propriedades de interesse.

A isomerização do m-xileno é uma reação que tem sido utilizada como reação modelo para a determinação de estruturas desconhecidas de aluminosilicatos e outras peneiras moleculares permitindo caracterizar na maioria das vezes zeólitas de poro médio e grande, devido ao diâmetro cinético de seus isômeros: o-xileno = 6,3Å; m-xileno = 6,3Å; p-xileno = 5,7Å (AKOLEKAR *et al.* 1996). Esta reação apresenta algumas vantagens, como por exemplo:

- O número de produtos de reação é pequeno, sendo por isso de fácil identificação;

- A isomerização e o desproporcionamento ocorrem através de dois mecanismos diferentes: a primeira, é uma reação monomolecular, exceto para zeólitas de poros grandes; enquanto, a segunda ocorre através de um mecanismo bimolecular;
- Serve para determinar a seletividade de forma, devido ao diâmetro cinético dos produtos obtidos, como citado anteriormente.

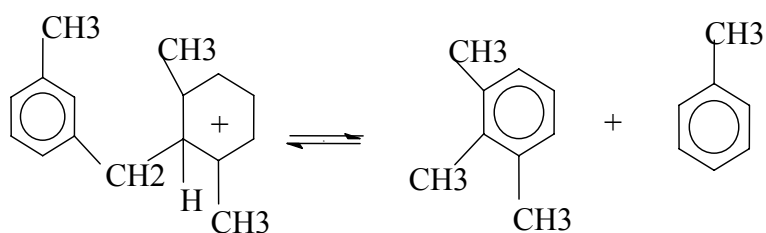
A reação ocorre a altas temperaturas (350 a 450°C). Sobre catalisadores ácidos o m-xileno pode isomerizar-se em orto e para-xileno ou desproporcionar-se em tolueno e trimetilbenzenos. Podendo dessa forma definir três tipos de seletividade:

1. Seletividade a Isomerização: quantificada através da relação de velocidades de formação dos isômeros para/orto. No equilíbrio termodinâmico a razão p/o = 1,1. Esta relação pode ser afetada pela atividade relativa dos sítios ácidos externos e internos. Também o coque depositado pode modificar o valor desta relação aumentando as limitações configuracionais provocando dessa forma um aumento na seletividade a p-xileno. No entanto, o caminho difusional não depende unicamente da porosidade da peneira molecular, mas também do tamanho dos cristais. Ou seja, quanto maior for o tamanho dos cristais, mais longo será o caminho percorrido pelos produtos e, portanto maior será a seletividade a p-xileno.

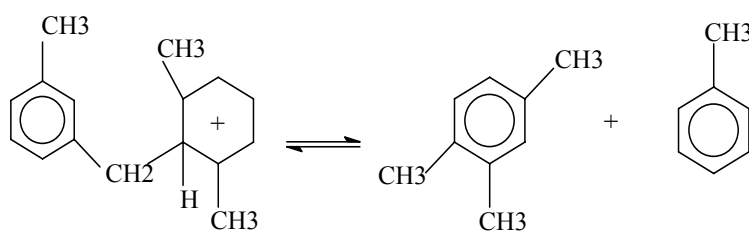
2. Seletividade ao desproporcionamento: avaliada pela distribuição dos trimetilbenzenos. A figura 3.5 apresenta os possíveis estados de transição para o desproporcionamento do m-Xileno (URBINA, 1997).

3. Seletividade ao desproporcionamento/isomerização: Esta seletividade depende da estrutura porosa e da acidez da zeólita. A razão (D/I) pode depender de fatores difusionais já que os xilenos, por serem menores, difundirão mais rapidamente que os trimetilbenzenos. Uma vez que o estado de transição bimolecular do desproporcionamento é no mínimo duas vezes mais volumosos que o da isomerização, as limitações estéricas afetariam principalmente a reação de desproporcionamento. Provavelmente estas considerações é o que explica o baixo valor da relação D/I na Mordenita e o valor nulo na ZSM-5. Além disso, a relação D/I depende também da acidez.

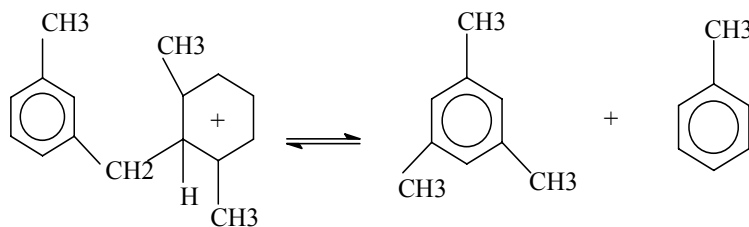
TABELA 3.5 Possíveis estados de transição no desproporcionamento do m-xileno.



1, 2, 3 trimetilbenzeno



1, 2, 4 trimetilbenzeno



1, 3, 5 trimetilbenzeno

Segundo Urbina (1997), a reação de desproporcionamento é tida como a reação mais demandante à força ácida dos sítios, uma vez que a reação de isomerização ocorre via ions benzênios e o desproporcionamento via ions benzílicos, sendo estes últimos produzidos em sítios ácidos mais fortes.

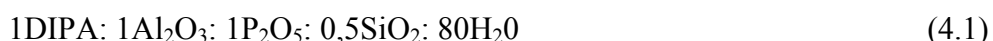
Capítulo 4

Metodologia Experimental

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DAS AMOSTRAS DE SAPO-11

O SAPO-11 foi preparado seguindo a metodologia proposta por Diniz (2000), com modificações no que diz respeito à planilha de síntese que se encontra no apêndice A. De acordo com esta, tomou-se por base a seguinte composição química molar:



4.1.1 Reagente e Materiais precursores

- Fonte de Alumínio: Pseudoboehmita (Vista, 69,2% de Al_2O_3);
- Fonte de Fósforo: Ácido Fosfórico - H_3PO_4 (85%, Merck);
- Fonte de Silício: Sílica gel - SiO_2 ;
- Direcionador: Di-isopropilamina – $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (98%, Merck);
- Solvente: Água destilada

A síntese hidrotérmica foi realizada em um béquer de vidro sob um agitador magnético e em seguida levada a uma autoclave em teflon envolvida numa proteção de aço inoxidável. A figura 4.1 apresenta o modelo de uma autoclave.

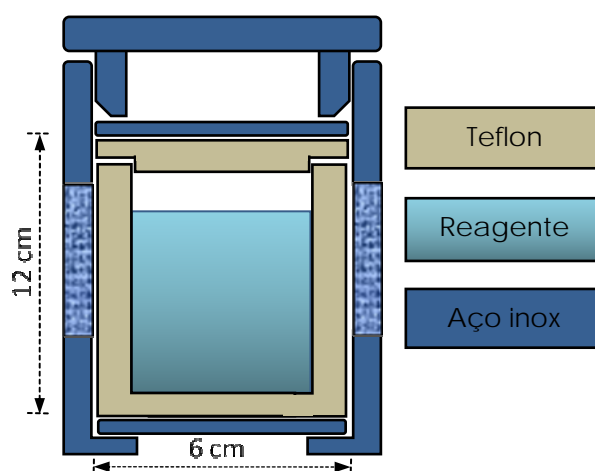


FIGURA 4.1 Modelo de Autoclave utilizada na síntese de SAPO-11.

4.1.2 Procedimento de Síntese do SAPO-11

A pseudoboehmita foi dispersa em dois terços da água do sistema, sob agitação magnética constante por 30 minutos, o ácido fosfórico diluído na água restante, foi adicionado gota a gota a essa dispersão sob agitação, permanecendo por mais 120 minutos sob a mesma. Decorrido esse tempo, o direcionador (Di-isopropilamina) foi adicionado à mistura e continuou agitando por mais 60 minutos, quando por fim foi acrescentado ao gel de síntese, a sílica, sendo assim a agitação concluída após 40 minutos. As quantidades de cada precursor foram medidas em balança analítica de modelo Mettler. Para a preparação de 100 gramas de gel (20,66 g de SAPO-11 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: DIPA: 7,55 mL; H₃PO₄: 7,49mL; SiO₄: 1,65g; Pseudoboehmita: 8,59g e água destilada: 71,48mL.

Em seguida o pH do gel foi medido e a mistura final transferida para autoclave e acondicionada na estufa previamente aquecida a 200°C por 72h. Após o processo de cristalização, o autoclave foi retirado da estufa e resfriado até temperatura ambiente, em seguida, o seu conteúdo foi homogeneizado por agitação e o pH da suspensão obtida foi medido utilizando-se papel de pH. A figura 4.2 mostra o fluxograma geral para a síntese do SAPO-11.

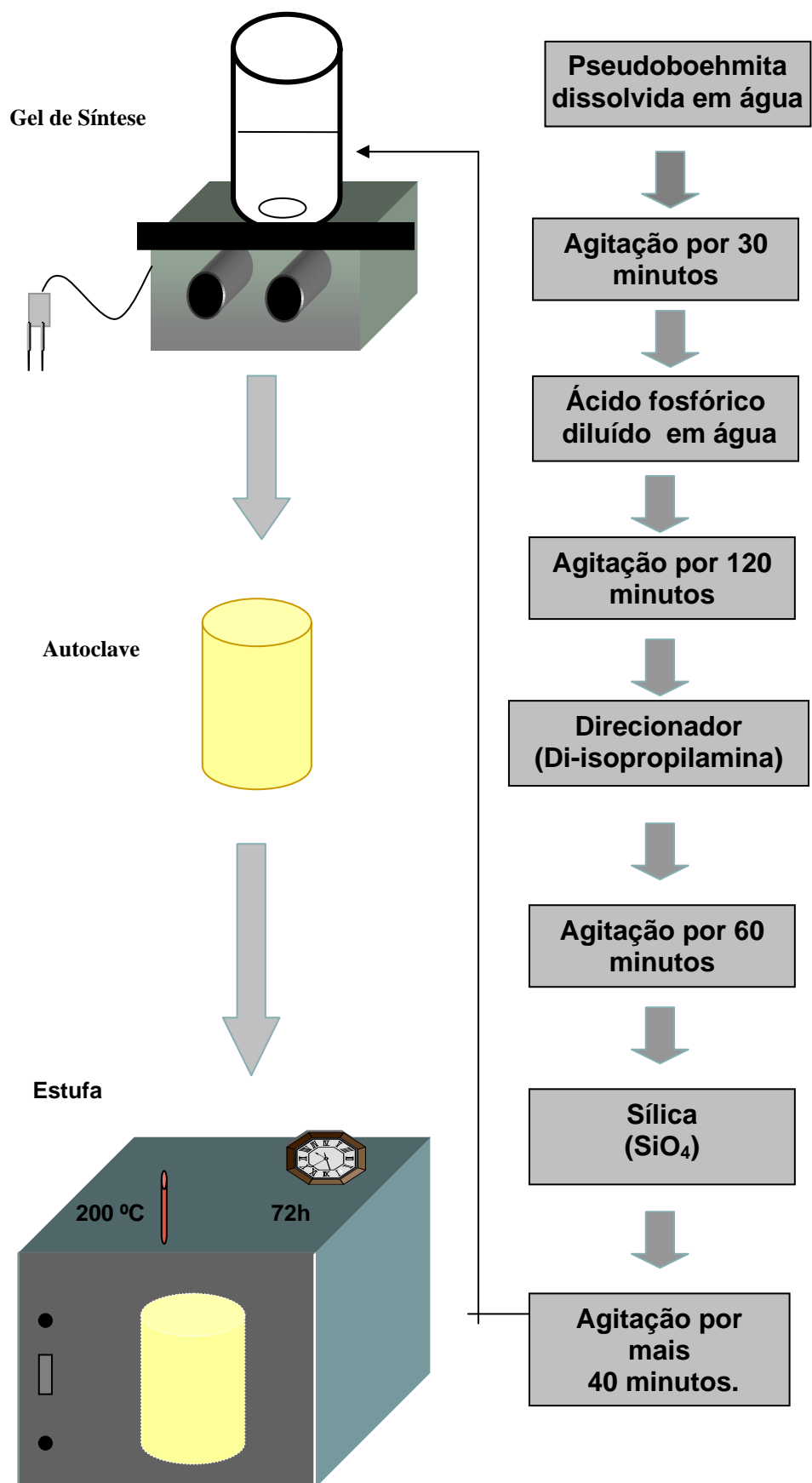


FIGURA 4.2 Fluxograma geral para a síntese do SAPO-11.

4.1.3 Lavagem, Secagem e Calcinação

Após a síntese hidrotérmica, o material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada. Segundo a literatura, tal procedimento facilita a remoção do direcionador orgânico dos poros do material, diminuindo o tempo de calcinação. Após esse procedimento cada material foi colocado para secar em uma estufa à 100°C durante 6 horas.

As peneiras moleculares do tipo aluminofosfatos são sintetizadas na presença de um direcionador orgânico, que fica retido dentro dos poros do material durante a cristalização, e posteriormente deve ser removido para liberar os espaços intracristalinos para as aplicações tanto na área de catálise como em processos de separação (SILVA, 1999).

A remoção do direcionador orgânico (di-isopropilamina) de dentro dos poros da amostra sintetizada foi realizada por calcinação em duas etapas à temperatura de 550°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio e ar seco. Inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 550°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100mL/min. Após ter atingido a temperatura de 550°C, o sistema permaneceu nessa condição por 3h. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por Ar sintético na vazão de 100mL/min por tempo adicional de 10h. O sistema utilizado nesse processo está representado na figura 4.3.

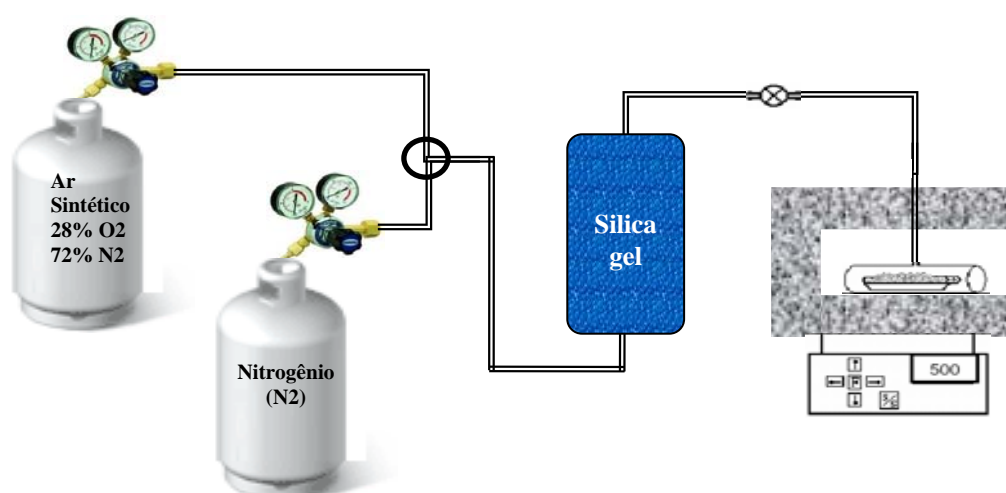


FIGURA 4.3 Sistema de calcinação para remoção de DIPA do silicoaluminofosfato.

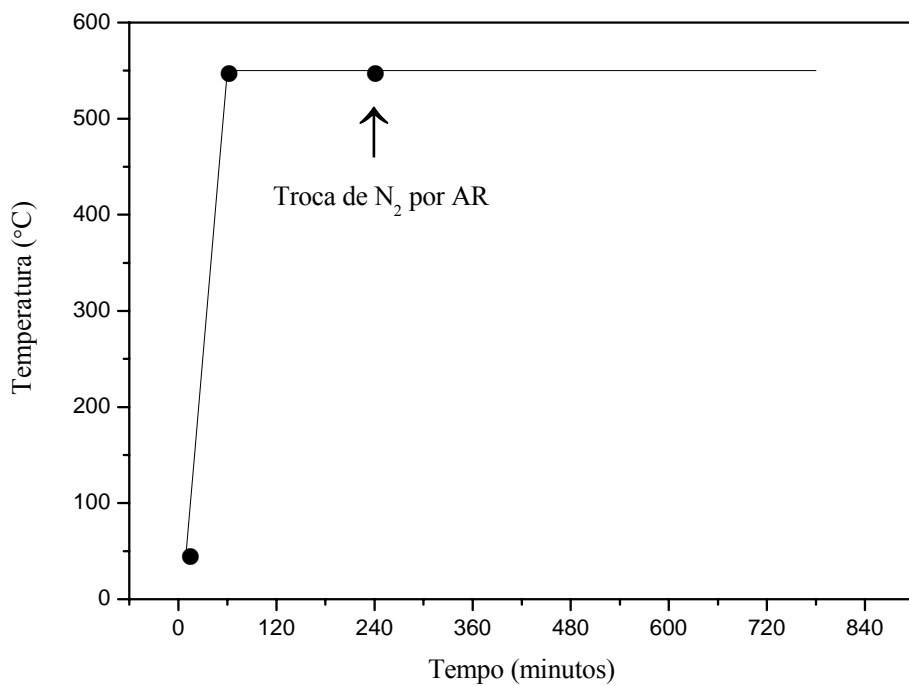


FIGURA 4.4 Perfil de aquecimento das amostras calcinadas.

4.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS S-SAPO-11

4.2.1 Reagentes e Materiais precursores

Os materiais precursores utilizados na síntese das amostras do silicoaluminofosfato sulfatado (S-SAPO-11) foram: SAPO-11 (sintetizado no laboratório de catálise e petroquímica/UFRN a partir do procedimento descrito no item 4.1.2), ácido sulfúrico (MERCK) e como fonte de sulfato e água destilada.

4.2.2 Procedimento de síntese do S-SAPO-11

Foram sintetizados quatro catalisadores à base de SAPO-11 e ácido sulfúrico pelo método da impregnação controlada. Para cada amostra contendo 0,5g de SAPO-11, foi adicionado o volume de uma solução de 0,25M de ácido sulfúrico de 2, 4, 8 e 16mL. As misturas resultantes foram mantidas em repouso por 2h em temperatura ambiente. Em seguida cada mistura foi levada a uma chapa de aquecimento, a temperatura de aproximadamente 65°C até a evaporação completa do solvente. Estas foram colocadas na estufa a 110°C por 15h. Cada amostra foi submetida a análise termogravimétrica a uma temperatura variando de 30 a 900°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio para determinação da temperatura ótima de calcinação. A denominação utilizada para as amostras é dada na tabela 4.1.

TABELA 4.1 Denominação da amostra em função da quantidade de sulfato impregnada na etapa de preparação

Denominação da Amostra	Composição da amostra
S-SAPO-11_01	0,5g de SAPO-11/2mL de H ₂ SO ₄ 0,25M
S-SAPO-11_02	0,5g de SAPO-11/4mL de H ₂ SO ₄ 0,25M
S-SAPO-11_03	0,5g de SAPO-11/8mL de H ₂ SO ₄ 0,25M
S-SAPO-11_04	0,5g de SAPO-11/16mL de H ₂ SO ₄ 0,25M

4.2.3 Calcinação das amostras de S-SAPO-11 sintetizadas

O S-SAPO-11 foi calcinado a fim de que houvesse uma maior fixação do grupo sulfato a estrutura, bem como aumentasse a cristalinidade da mesma.

As amostras foram calcinadas em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular à temperatura de 500°C durante 2h, em atmosfera de ar, com fluxo de 100mL.min⁻¹, obtendo-se o silicoaluminofosfato sulfatado (SO₄²⁻/SAPO-11). O sistema de calcinação utilizado neste estudo está representado esquematicamente na figura 4.3.

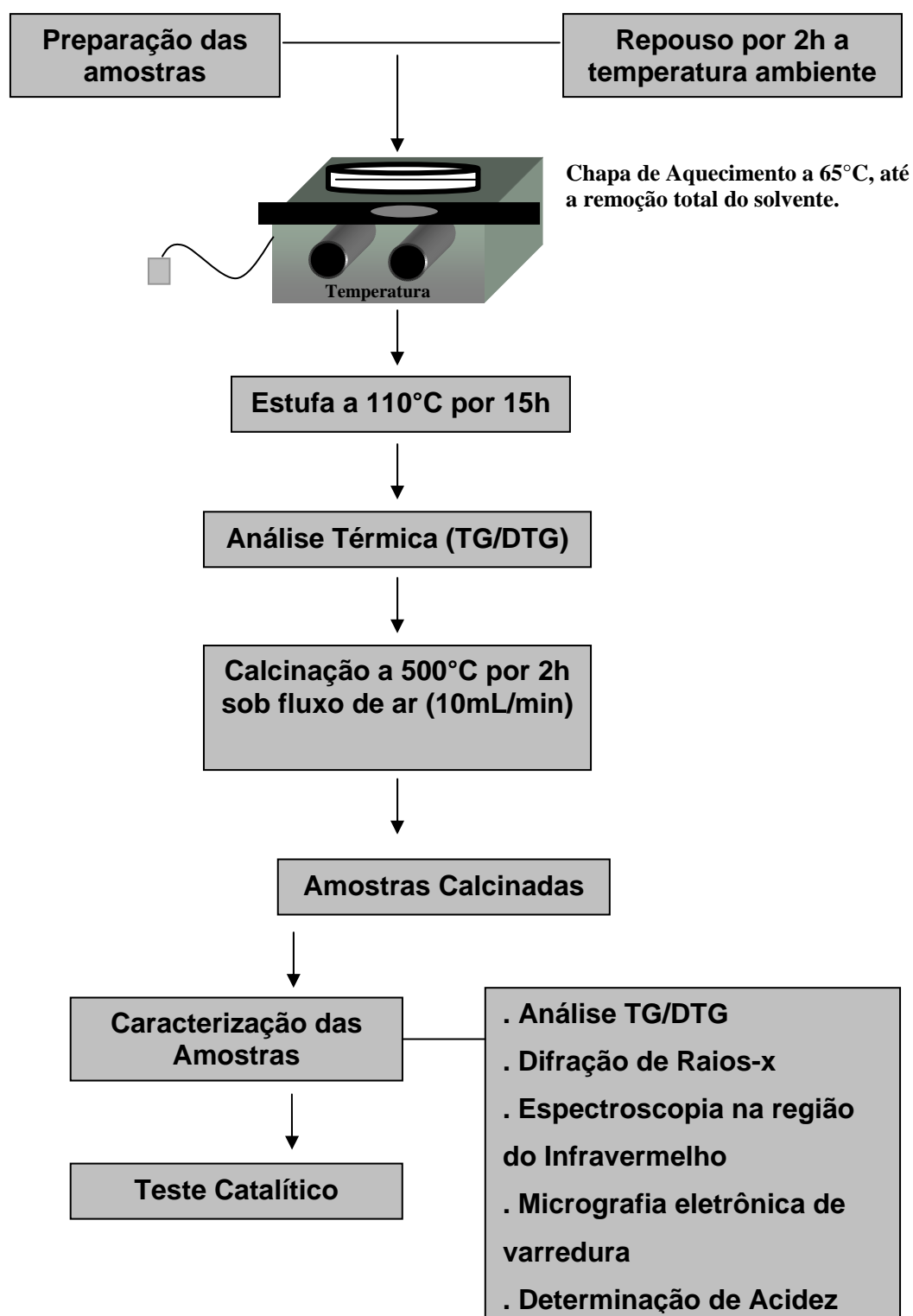


FIGURA 4.5 Fluxograma geral para síntese e caracterização do S-SAPO-11.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras sintetizadas e calcinadas foram caracterizadas por difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica via TG/DTG, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e determinação da acidez superficial.

4.3.1 Difratometria de raios-x

As análises de difração de raios-x pelo método do pó das amostras não calcinadas e calcinadas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-40 graus com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação do tipo de estrutura cristalina dos materiais antes e depois da sulfatação, como também para determinar o percentual de cristalinidade de cada amostra.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises eletrônicas de varredura do suporte microporoso SAPO-11 foram obtidas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma excelente qualidade e resolução de imagem. Já a morfologia dos cristais de SAPO-11 modificado com sulfatos foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura de marca Shimadzu, modelo SSX-550, sendo a amostra pré-tratada com uma metalização em ouro. Esta caracterização possibilitou a determinação da influência da concentração de íons sulfatos nas propriedades morfológicas do SAPO-11 sulfatado.

4.3.3 Análise Térmica via TG/DTG

A análise termogravimétrica (TG) fornece informações quantitativas referentes a qualquer variação de massa associada a uma alteração no sistema como função do tempo ou da temperatura. A DTG é representada pela curva derivativa da TG, verificando a possibilidade de desvios ocorridos na curva TG devido às reações de desidratação e decomposição.

As curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados (SAPO-11 e S-SAPO-11) foram obtidas em uma termobalança com forno vertical TGA 51 da Shimadzu. As curvas padrão das amostras não calcinadas foram obtidas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de alumina e massa em torno de 10 mg.

Esta análise foi empregada visando determinar a estabilidade térmica das amostras indicando a faixa de temperatura que ocorre a decomposição dos íons sulfatos da superfície do silicoaluminofosfato, desta forma foram observadas as melhores condições de calcinação do material sulfatado.

4.3.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

O espectro eletromagnético para a região do infravermelho está compreendido desde o extremo vermelho visível até região das microondas, entretanto as bandas espectrais mais utilizadas correspondem a números de onda na faixa de 4000 a 200 cm⁻¹. Estas bandas estão diretamente relacionadas com as vibrações dos átomos numa molécula através dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração.

As análises de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier, FT-IR Bomem MB 104, sendo utilizado o KBr como agente dispersante. Antes das análises as amostras foram previamente secadas na estufa a 100°C por 2 horas e em seguida foram homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante numa concentração de 3-5 %, aproximadamente. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente formando uma pastilha transparente. Os espectros foram obtidos numa região espectral de

4000 a 400 cm^{-1} , visto que nesta faixa aparecem bandas relacionadas às vibrações estruturais do material em estudo.

4.3.5 Determinação da Acidez Superficial

As medidas de acidez das amostras de silicoaluminofosfato sulfatadas foram realizadas pelo método de adsorção de base seguido de dessorção por aumento de temperatura. A base utilizada como molécula sonda foi a *n*-butilamina e a determinação da quantidade de base retida em cada faixa de temperatura foi realizada em um analisador termogravimétrico modelo METTLER TOLEDO TGA 851. O sistema utilizado para a saturação das amostras com a *n*-butilamina é mostrado na figura 4.6.

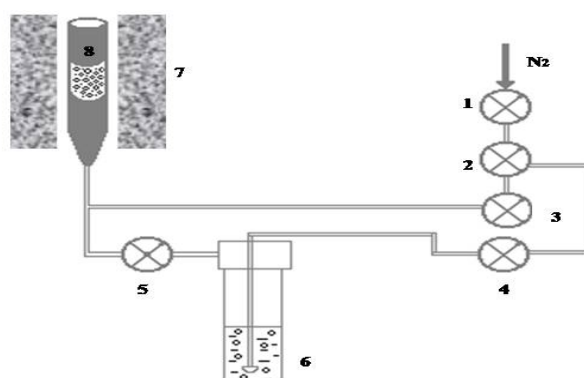


FIGURA 4.6 Sistema de adsorção de *n*-butilamina utilizado nas medidas de acidez, com 1 e 2 = válvula para ajuste da vazão de N_2 ; 3, 4 e 5 = válvulas on-off; 6 = saturador contendo *n*-butilamina, 7 = forno, 8 = reator contendo a amostra.

O procedimento utilizado para a saturação dos centros ácidos dos materiais com *n*-butilamina, consistiu em submeter a amostra previamente calcinada, a uma ativação da temperatura ambiente a 400°C , sob fluxo de nitrogênio de $30\text{mL}/\text{min}$ durante 2h. Após esta ativação, a temperatura foi reduzida para 95°C e os vapores de *n*-butilamina foram continuamente direcionados para a amostra pelo fluxo de N_2 por 40 minutos, para uma completa saturação dos sítios ácidos presentes no material. Em seguida, as amostras saturadas foram purificadas com nitrogênio puro na mesma temperatura de saturação, por 40 minutos, para a remoção da base fisicamente adsorvida.

Para a determinação da acidez total das amostras, cerca de 15mg do material saturado com a *n*-butilamina foi encaminhado para o analisador termogravimétrico, onde

sofreu dessorção da base a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de Hélio a uma vazão de 25mL/min. A quantidade de sítios ácidos foi determinada como a quantidade de *n*-butilamina termodissolvida (mmol/g de amostra). Este procedimento tem sido bastante utilizado para determinar a acidez de materiais zeolíticos (ARAUJO e JARONIECK, 1999).

4.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

A fim de se avaliar a atividade catalítica das amostras utilizou-se como reação a conversão do m-xileno. Os testes foram realizados à pressão atmosférica em um micro-reator catalítico diferencial de leito fixo com fluxo contínuo tipo PFR (Plug Flow Reactor). Este consiste de um tubo em “U” de quartzo com dimensões de 15cm de comprimento por 1,5 de diâmetro. Em cada reação foi utilizado 100mg de catalisador.

Antes de iniciar a reação a amostra foi ativada com um fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, à 400°C durante duas horas. Após a ativação do catalisador, os vapores do m-xileno foram arrastados por hidrogênio pela linha de fluxo do saturador até alcançar o micro reator onde ocorreu a reação. O reator operou com uma velocidade espacial de $2,5\text{h}^{-1}$ e temperatura no leito de 400°C. As vazões volumétricas foram medidas na saída do reator por um medidor digital de fluxo modelo ADM 1000 (Micronal). As injeções foram realizadas em intervalos de 15 min de forma on-line no cromatógrafo (GC – CP 3800, Varian) para a identificação e quantificação de cada substância. Neste foi utilizada uma coluna capilar (CP-Sil 5 CB) de 60m de comprimento e 0,53mm de diâmetro interno, sendo esta constituída 100% por dimethylpolysiloxane.

O sistema utilizado para realização dos testes catalíticos está esquematizado na figura.

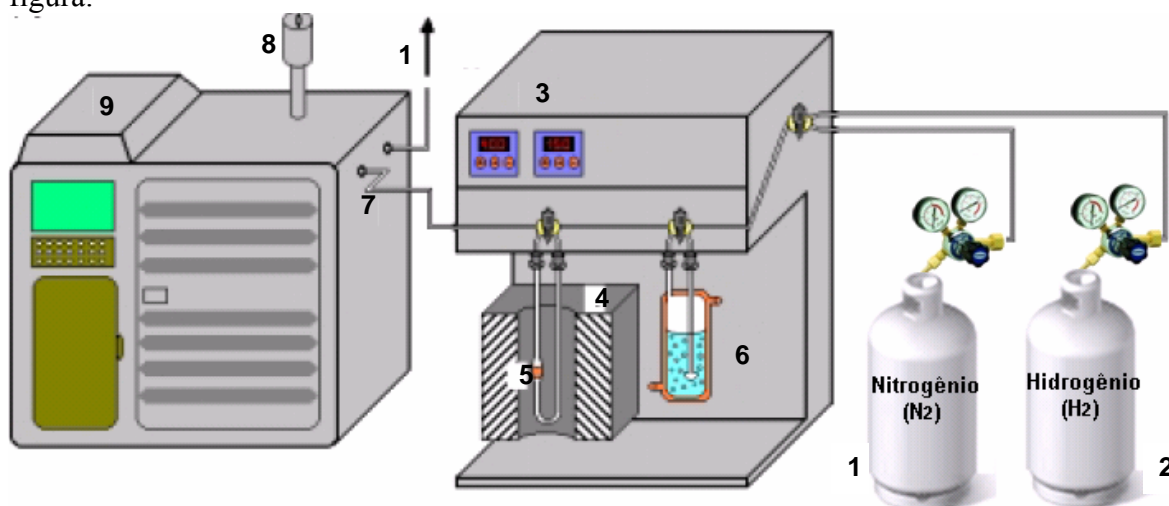


FIGURA 4.7 Esquema do micro-reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo, acoplado “on line” a um cromatógrafo a gás. Onde: 1, 2 - Cilindros de gases, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SULFATAÇÃO DO SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11

As amostras de SAPO-11 foram preparadas com sucesso pelo método hidrotérmico de síntese e em seguida incorporado os grupos sulfatos através da impregnação controlada, dando forma aos catalisadores S-SAPO-11. Esses catalisadores foram denominados de acordo com sua composição como é mostrado na tabela 5.1, se observa de acordo com a mesma, que a amostra S-SAPO-11_04 transformou-se num gel com alta viscosidade, pressupondo-se dessa forma que a mesma tenha se transformado em sais solúveis ou mesmo em sulfato de alumínio.

TABELA 5.1 Denominação das amostras em função da quantidade de sulfato impregnado na etapa de preparação do catalisador

Denominação da Amostra	Composição da amostra	Massa de amostra (g)
S-SAPO-11_01	0,5g SAPO-11/2mL H ₂ SO ₄ 0,25M	0,583
S-SAPO-11_02	0,5g SAPO-11/4mL H ₂ SO ₄ 0,25M	0,578
S-SAPO-11_03	0,5g SAPO-11/8mL H ₂ SO ₄ 0,25M	0,529
S-SAPO-11_04	0,5g SAPO-11/16mL H ₂ SO ₄ 0,25M	-

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.2.1 Difractometria de Raios – X

Os difratogramas de raios-x da amostra de SAPO-11 e dos catalisadores S-SAPO-11, são mostrados na figura 5.1. Os valores dos ângulos de difração e das intensidades relativas estão de acordo com os dados da literatura para o silicoaluminofosfato, SAPO-11 (DINIZ 2000 e DOMINGOS, 1999), evidenciando assim que as metodologias empregadas foram eficientes para obtenção de materiais com boa cristalinidade, indicando a presença da fase da peneira molecular silicoaluminofosfática, SAPO-11 (AEL).

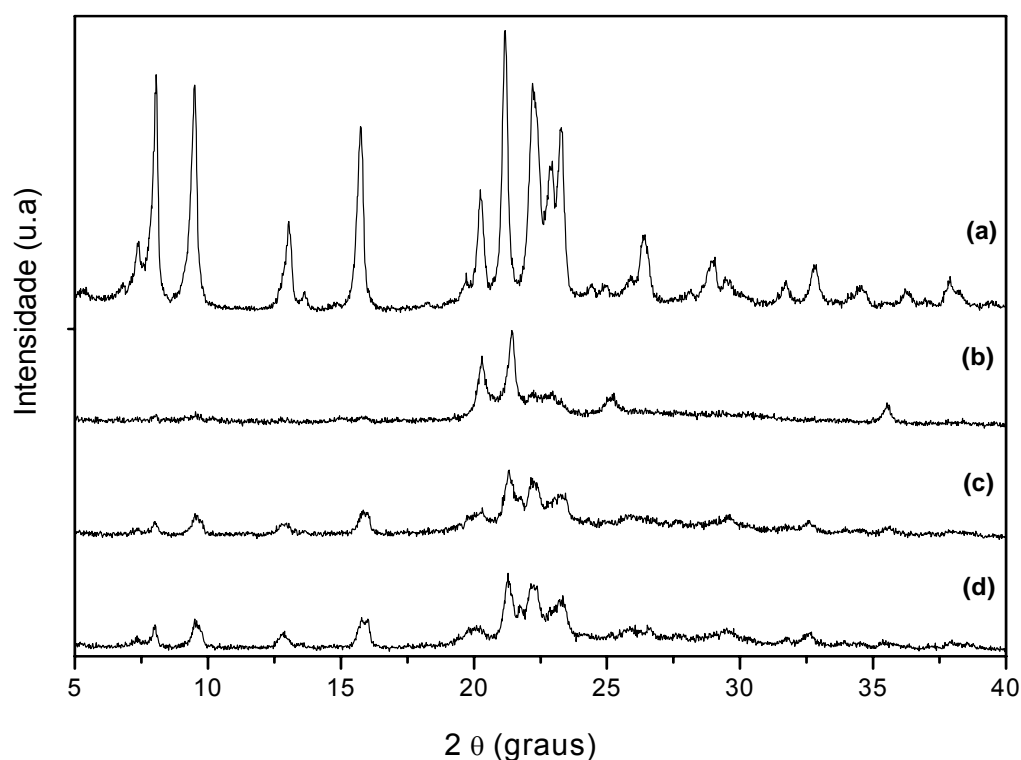


FIGURA 5.1 Difractograma de raios-x das amostras sulfatadas não-calcinadas comparadas à amostra pura (a) SAPO-11 calcinado, (b)S-SAPO-11_03, (c)S-SAPO-11_02 e (d)S-SAPO-11_01.

Nos difratogramas apresentados na figura 5.1 foi comparado o SAPO-11, com os demais tratados com ácido sulfúrico, observando-se que à medida que a concentração do ácido aumentou houve uma ligeira diminuição nos principais picos da estrutura AEL, esta

diminuição concentrou-se entre 5 e 20°, ocorrendo uma destruição quase total dos mesmos nessa faixa de temperatura na amostra S-SAPO-11_03

Entretanto, de acordo com os dados da literatura para a amostra pura, pode-se afirmar que a estrutura do material permaneceu a mesma, AEL.

Apesar das amostras de SAPO's sulfatados apresentarem diminuição nos picos padrões comparados a amostra pura, após a calcinação foi notável o aumento na intensidade dos picos que permaneceram na estrutura, o que pode ter ocorrido pelo sulfato ter se comportado como um mineralizador na mesma, estes difratogramas são ilustrados nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente.

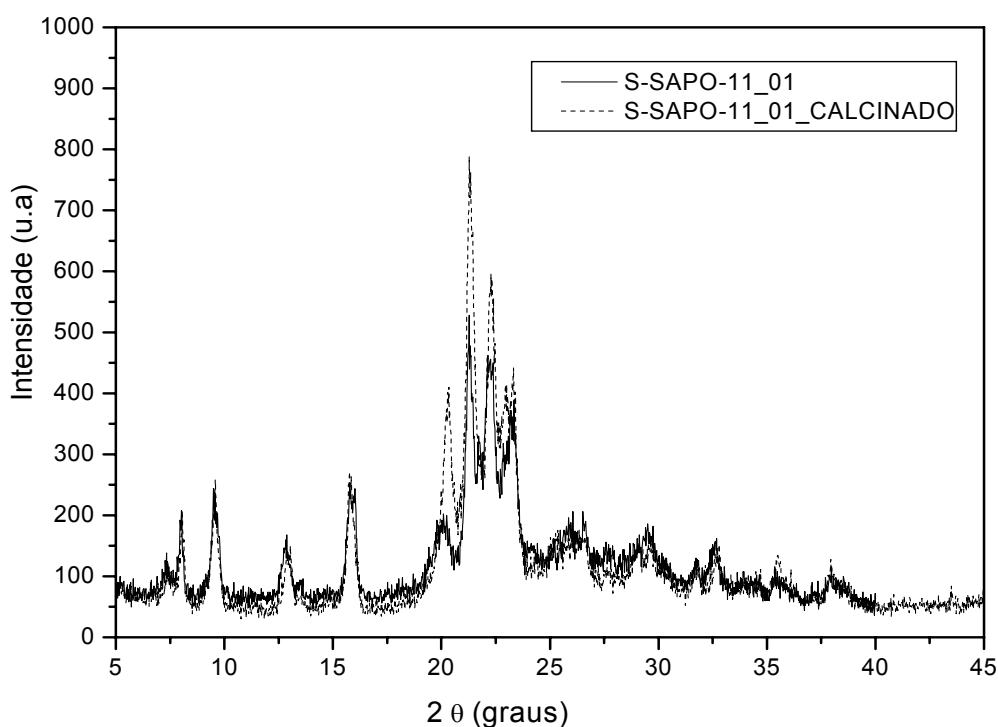


FIGURA 5.2 Difratograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_01 não-calcinada comparada à amostra calcinada.

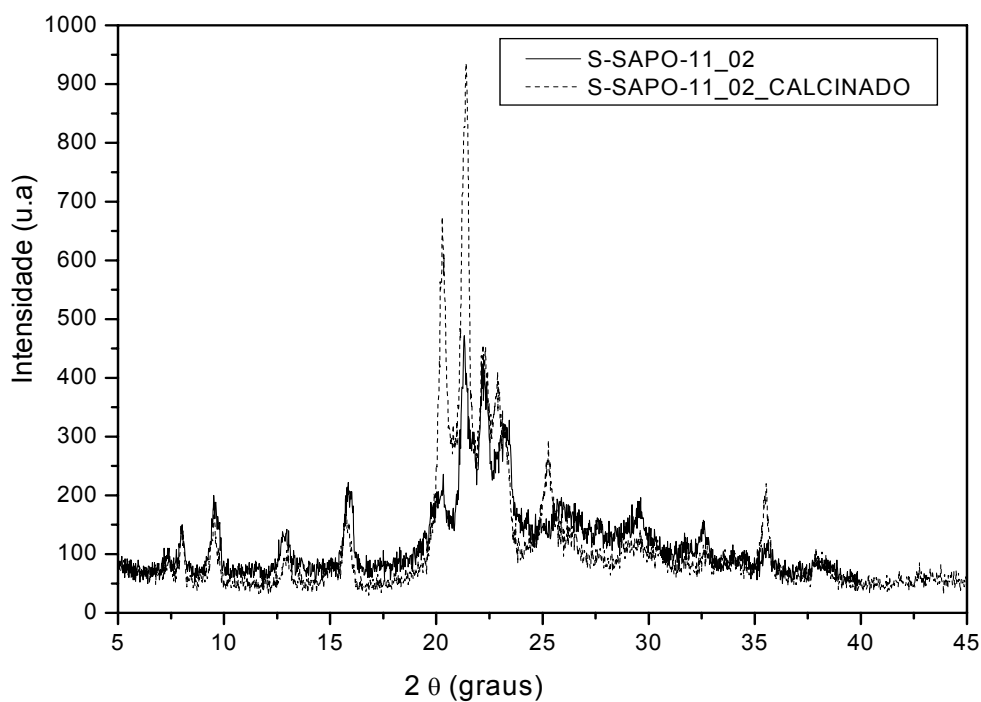


FIGURA 5.3 Difratoograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_02 não-calcinada comparada à amostra calcinada.

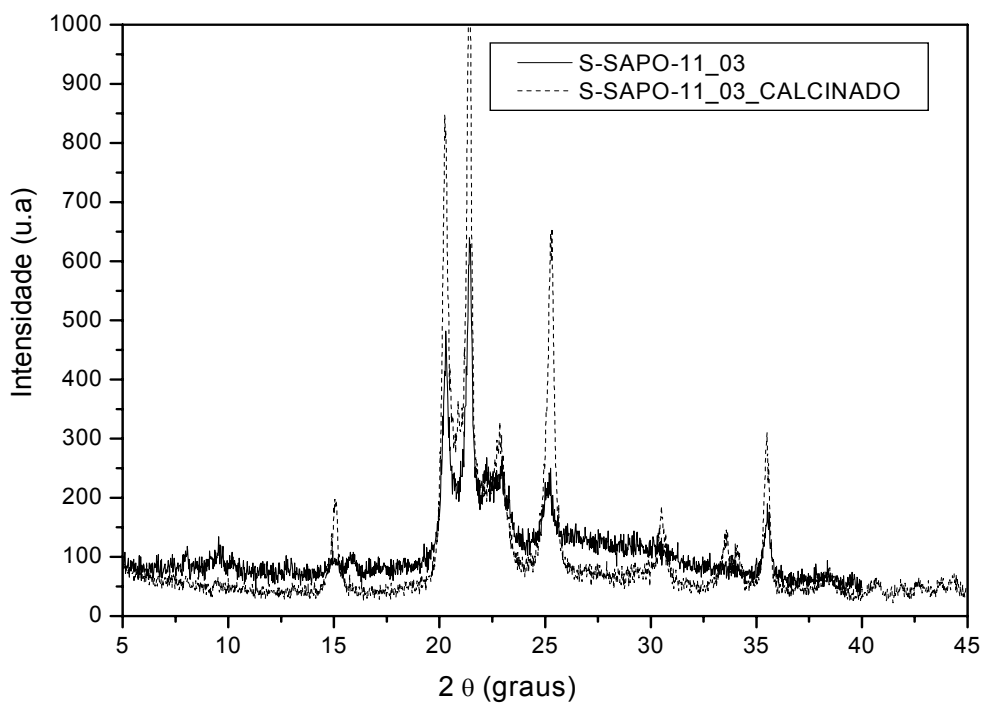


FIGURA 5.4 Difratoograma de raios-x da amostra S-SAPO-11_03 não-calcinada comparada à amostra calcinada.

O grau de cristalinidade das amostras de SAPO-11 sulfatadas foi determinado através das análises de DRX, por medida da intensidade dos principais picos, que ficam localizados na faixa de 2θ variando de 5 a 40 graus. A amostra que apresentou a maior área desses picos foi considerada como 100% cristalina e as demais amostras foram comparadas a esta, para se obter a cristalinidade de cada uma delas, através da equação abaixo:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\text{Soma das Intensidades dos Picos (Amostra)}}{\text{Soma das Intensidades dos Picos (Padrao)}} \times 100$$

TABELA 5.2 Valores obtidos a partir dos difratogramas de raios-x das intensidades relativas dos principais picos

Amostra	<i>hkl</i>	2θ	I/I ₀
SAPO-11	110	8,13	78
	020	9,5	81
	200	13,09	32
	130	15,78	69
	002	21,21	100
	022	23,31	65
S-SAPO-11_01	110	8,16	18
	020	9,66	26
	200	13,02	15
	130	15,89	32
	002	21,38	100
	022	23,30	47
S-SAPO-11_02	110	8,12	8
	020	9,63	12
	200	13,00	6
	130	15,84	13
	002	21,39	100
	022	23,41	19
S-SAPO-11_03	130	15,11	16
	002	21,44	100
	022	23,39	5
S-SAPO-11_04		-	-

Com relação à cristalinidade a amostra SAPO-11 puro foi considerada a mais cristalina, enquanto que a S-SAPO-11_04 teve sua estrutura completamente destruída. O resultado do percentual de cristalinidade para cada amostra em relação a mais cristalina está indicado na tabela 5.3.

TABELA 5.3 Percentual de cristalinidade das amostras sulfatadas calcinadas

Amostra	Cristalinidade (%)
SAPO-11	100
S-SAPO-11_01	74
S-SAPO-11_02	66
S-SAPO-11_03	52
S-SAPO-11_04	-

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados são mostradas nas figuras 5.5 a 5.8. A partir destas é possível observar a alta cristalinidade da peneira molecular silicoaluminofosfática, SAPO-11, bem como sua porosidade o que caracteriza o mesmo na família dos materiais porosos.

De modo geral os aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos apresentam cristais com simetria ortorrômbica bem definida como é relatado na literatura (ZHANG *et al*, 2007) e (HÖCHTL *et al*, 2001). Nieminen *et al*. (2003), observaram as micrografias de SAPO-11 sintetizados com Ludox AS30 e Ludox AS40 como fonte de silício, que apresentaram as formas de cristais esféricos bem definidos, semelhantes às morfologias dos materiais microporosos encontrados (ALFONZO *et al*, 1995).

Observou-se para a amostra SAPO-11 uma estrutura cristalina com cristais esféricos bem definidos que prevalecem se comparados com a presença de pequenos traços de cristais ortorrômbicos, comportamento este bastante semelhante às micrografias apresentadas por Sinha e Seelan (2004) em seu estudo.

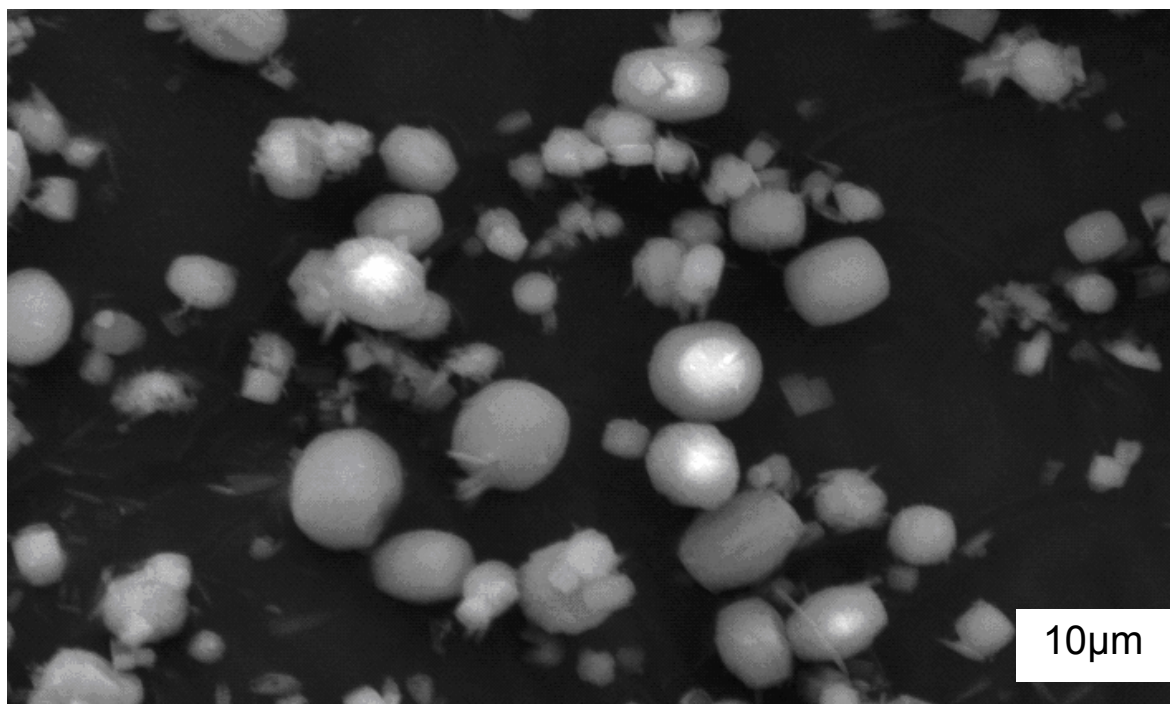


FIGURA 5.5 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de SAPO-11.

Nas amostras S-SAPO-11_01 e S-SAPO-11_02 notou-se que permanecia a tendência a formar cristais esféricos, a exemplo do material não sulfatado, apesar de já ter indicações de formação de material amorfo ao redor dos cristais à medida que aumenta a quantidade de íons sulfato. Para o S-SAPO-11_03 com maior quantidade de íons sulfatos não há evidência de cristais, em razão de o ácido sulfúrico atacar a superfície da amostra e destruir grande parte da estrutura cristalina do SAPO-11, como já havia sido mostrado pelos dados de difração de raios-x.

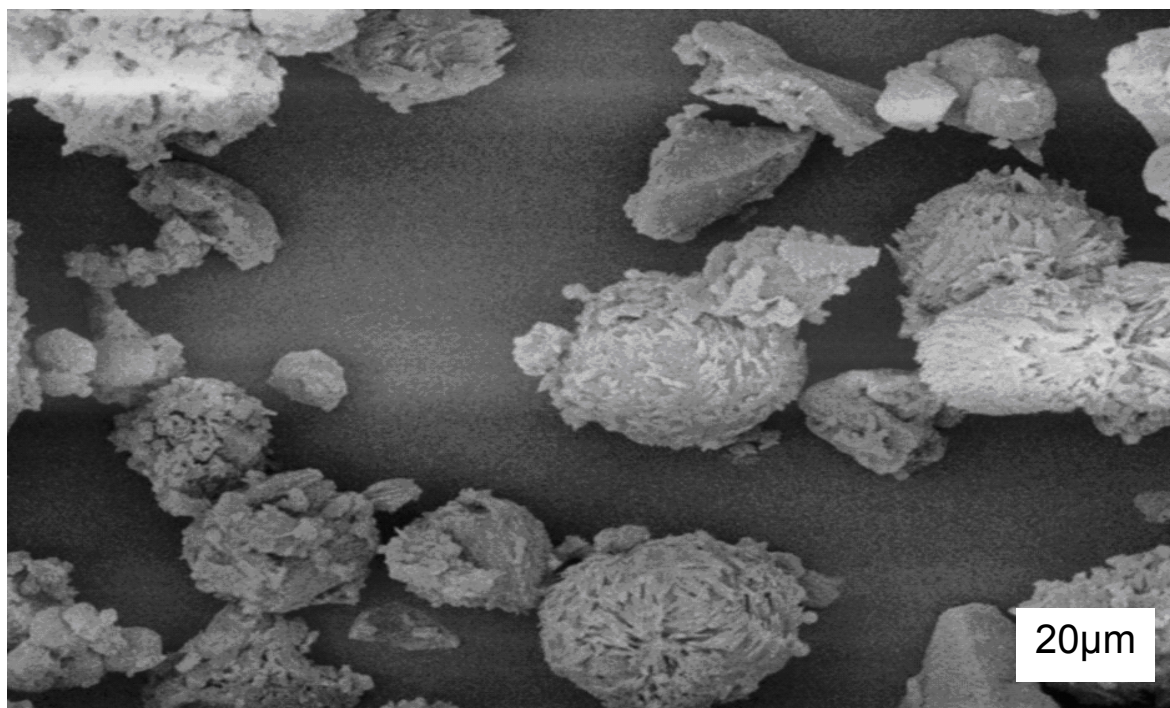


FIGURA 5.6 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_01.

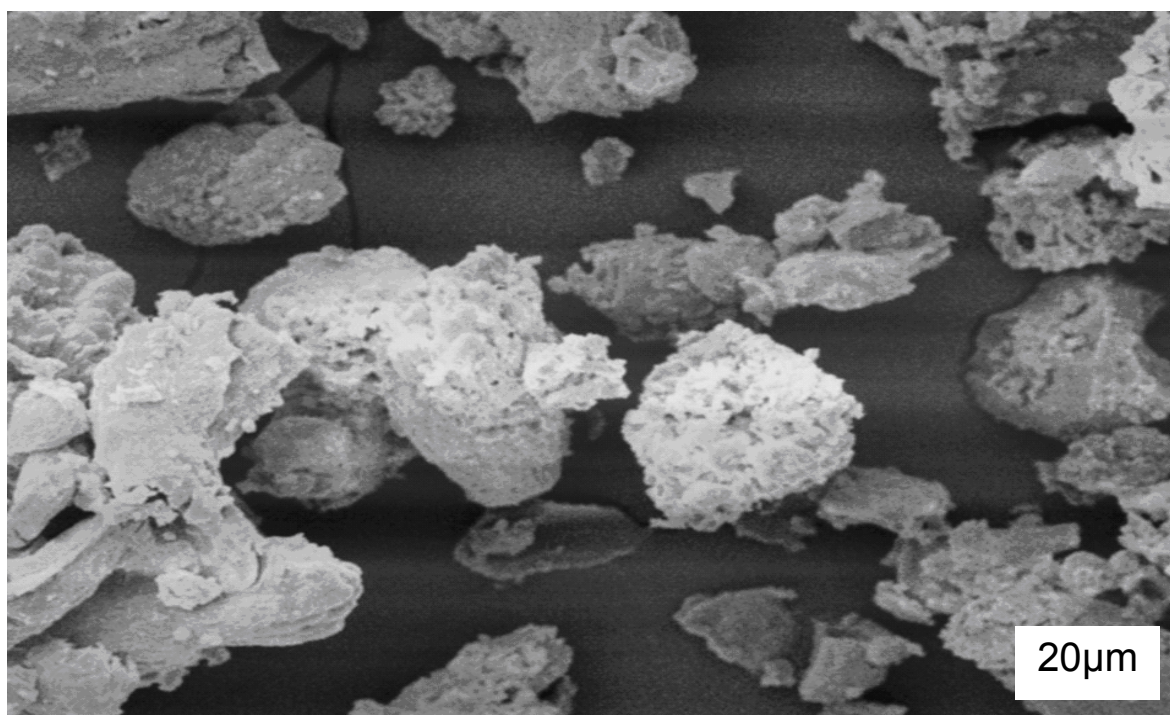


FIGURA 5.7 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_02.

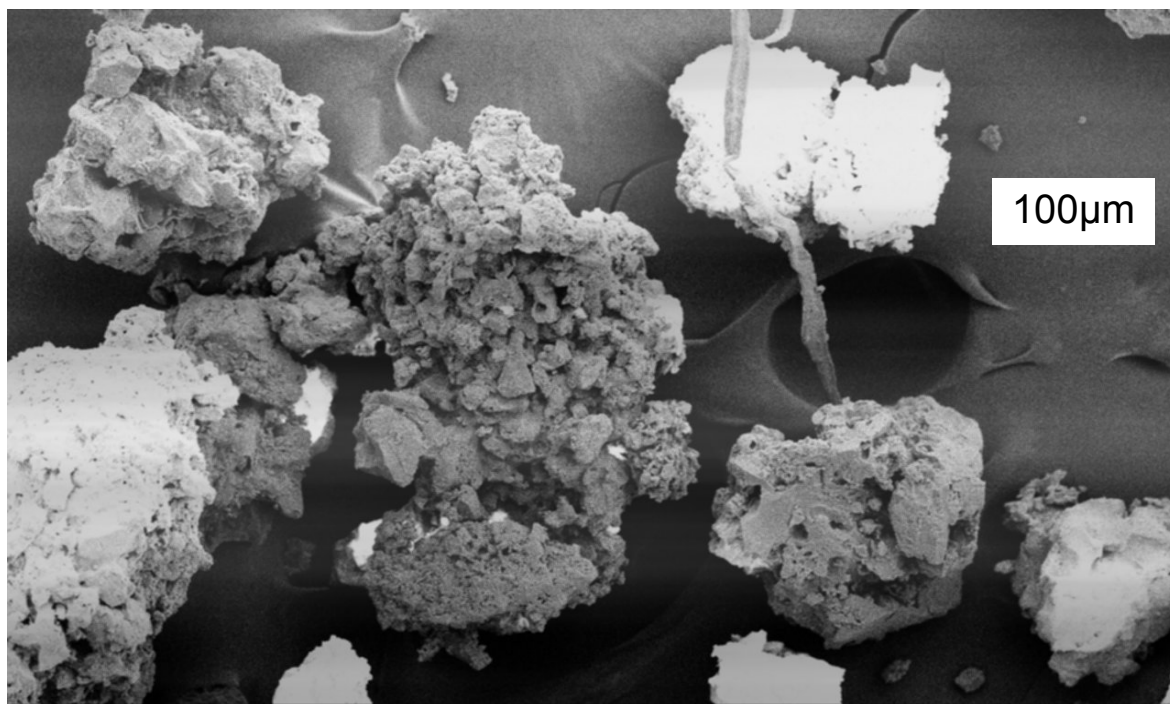


FIGURA 5.8 Micrografia Eletrônica de Varredura dos cristais de S-SAPO-11_03.

5.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras de SAPO-11 puro e SAPO-11 sulfatado com diferentes teores de sulfato estão mostrados nas figuras 5.9 a 5.12. Os espectros das amostras na região de 4000 a 400 cm^{-1} são bastante semelhantes, apresentando algumas alterações nas bandas características de acordo com o aumento do teor de ácido sulfúrico nas mesmas, como ficou também evidenciado, nos difratogramas de raios-x dessas amostras.

Aquino (2001), mostra em seu trabalho que as bandas características aos estiramentos S-O e S=O simétrico e assimétrico que são atribuídas à presença dos grupos sulfato aparecem na faixa de 1215 a 997 cm^{-1} . Desta forma podemos afirmar que espectroscopia na região do infravermelho não pode ser utilizada como parâmetro na investigação da incorporação dos grupos sulfatos na estrutura do SAPO-11, tendo em vista que este apresenta uma banda larga de grande intensidade na região que vai de 1250 a 950 cm^{-1} atribuídas as vibrações das ligações externas e internas aos tetraedros, pressupondo-se que estas estão sobrepondo as primeiras, observando-se que não há diferenças significantes nas bandas apresentadas pelo material puro e o sulfatado.

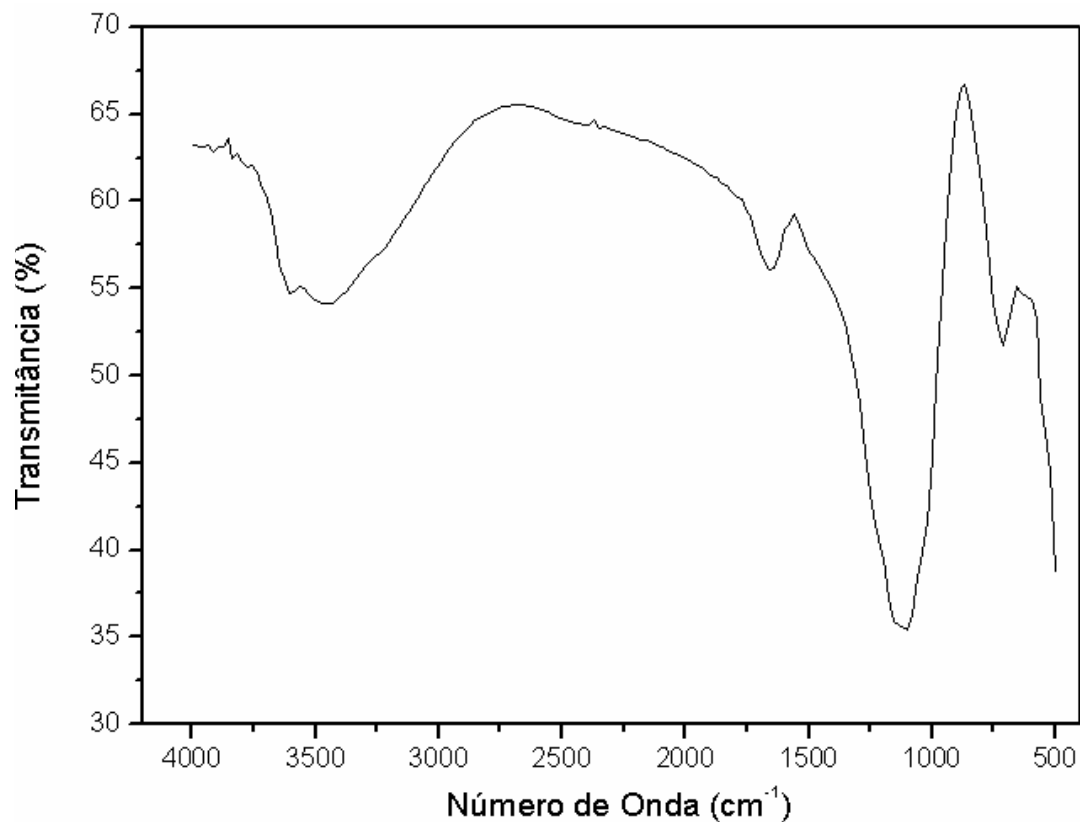


FIGURA 5.9 Espectro de absorção no infravermelho para o SAPO-11.

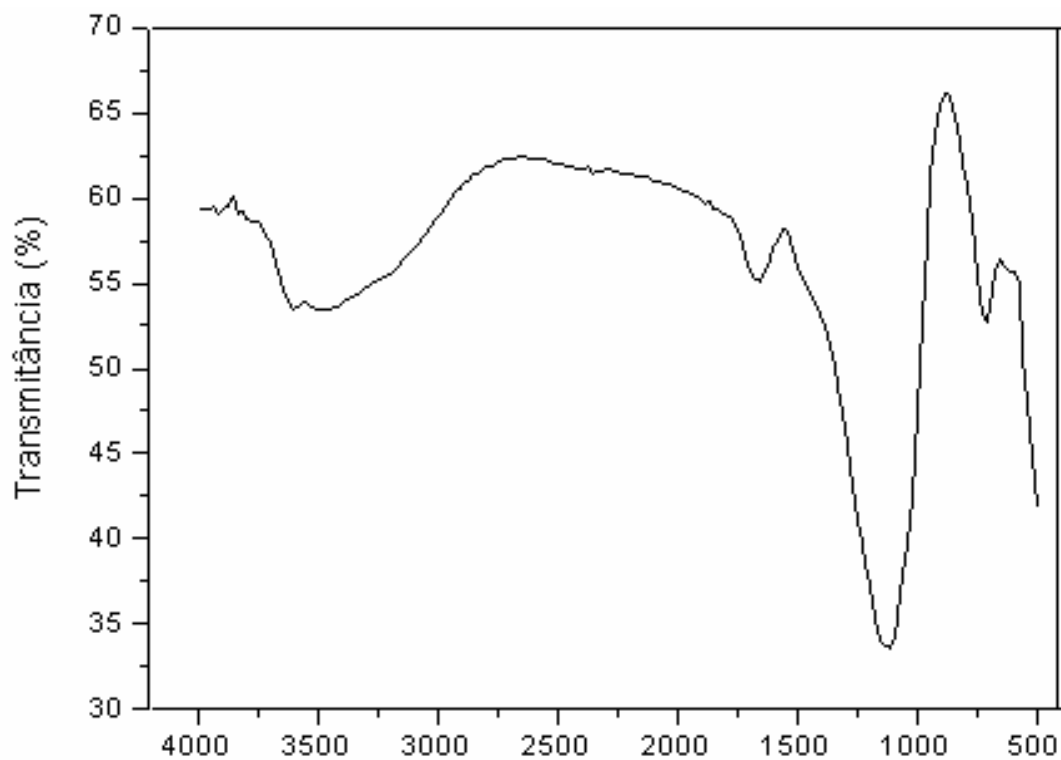


FIGURA 5.10 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_01.

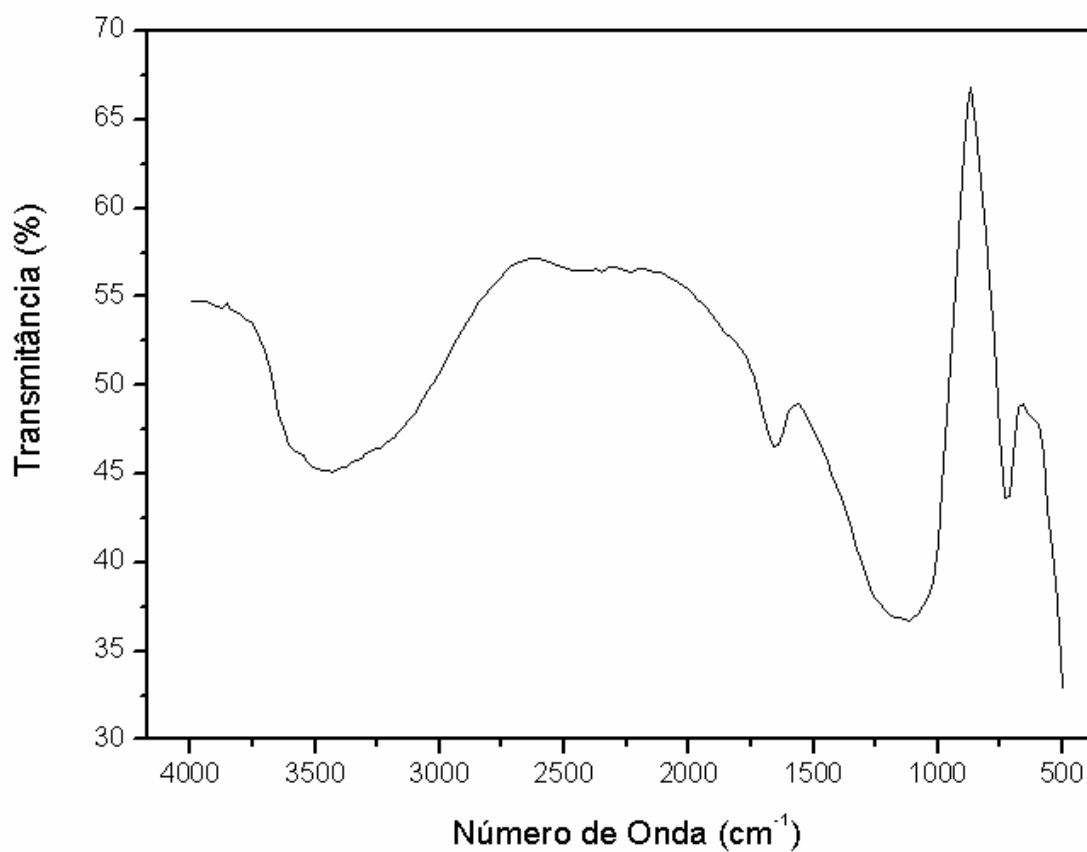


FIGURA 5.11 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_02.

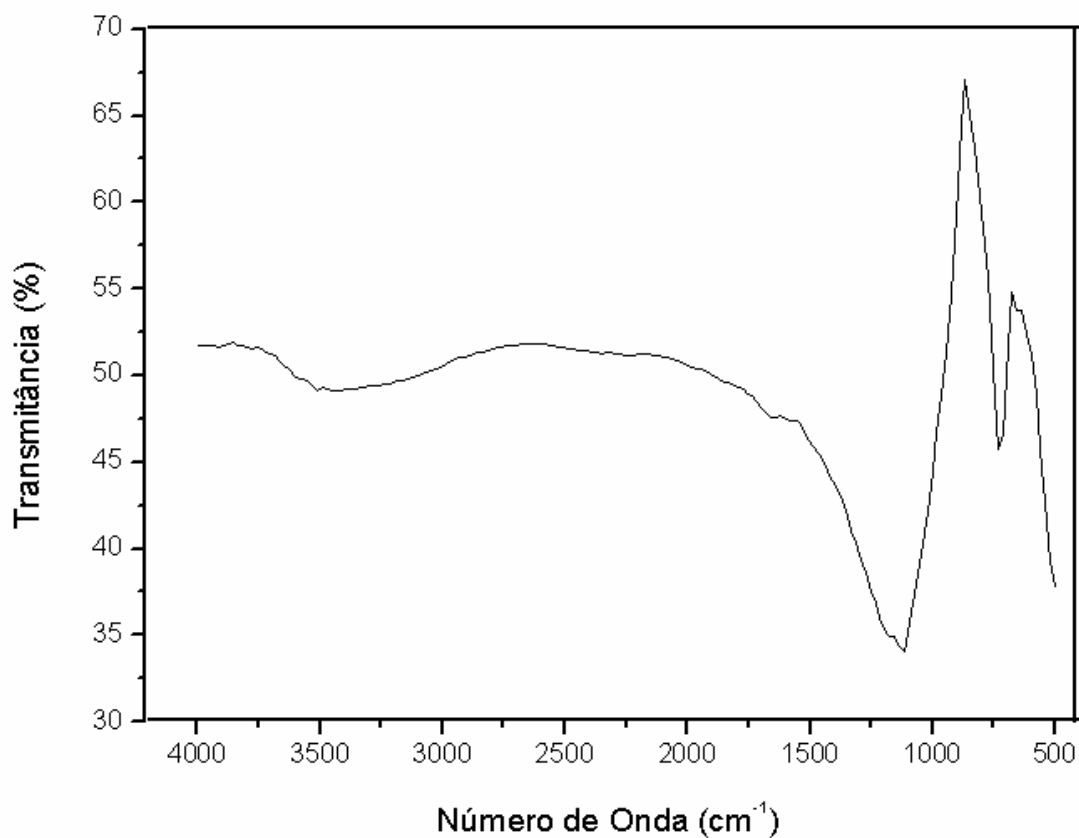


FIGURA 5.12 Espectro de absorção no infravermelho para o S-SAPO-11_03.

Pode-se verificar também a presença de uma banda larga de intensidade média em torno de 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H, que vai desaparecendo de acordo com o aumento da concentração de íons sulfato na estrutura.

As atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas estão listadas na tabela 5.4.

TABELA 5.4 Atribuições para as principais bandas dos espectros de FT-IR das amostras do SAPO-11 e S-SAPO-11

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3600 – 3200	Deformação axial O-H (associado)
3200 – 2500	Deformação axial O-H (quelato)
1250 – 950	Estiramento Assimétrico – TI*
1150 – 1050 ^{sh}	Estiramento Assimétrico – TE**
820 – 750	Estiramento Simétrico – TE
720 – 650	Estiramento Simétrico – TI
650 – 500	Anel duplo - TE

^{sh} Ombro.

* Vibrações das ligações internas aos tetraedros.

** Vibrações das ligações externas aos tetraedros.

5.2.4 Análise Térmica

São mostradas nas figuras 5.13 a 5.17 as curvas TG/DTG das amostras SAPO-11 não-calcinado, calcinado e do SAPO-11 sulfatado não calcinado com diferentes concentrações de ácido sulfúrico respectivamente. Os valores de perda de massa para cada evento são dados na tabela 5.5.

Esta análise termogravimétrica dos materiais foi realizada com o objetivo de determinar a temperatura ótima de calcinação, tanto para o SAPO-11 puro como para o sulfatado. Para o SAPO-11 não-calcinado foi observado que as duas perdas de massa significativas que se referem à remoção completa da água e do direcionador ocluído nos poros, ocorreram até 450°C, indicando assim que esse material deve ser calcinado a uma temperatura da ordem de 500°C para a remoção completa do direcionador.

Já para o SAPO-11 sulfatado é importante observar que esta temperatura de calcinação está em torno de 650°C, tendo em vista que a partir desta temperatura começa a decomposição dos íons sulfato na superfície dos catalisadores, desta forma tomou-se como referência uma temperatura ótima de calcinação de 550°C, afim de que se evite a mínima perda possível dos grupos sulfatos existentes na estrutura.

Após ter passado por um tratamento de calcinação a aproximadamente 550°C a fim de remover o direcionador orgânico existente na estrutura, a figura 5.14 mostra que na amostra SAPO-11 calcinado houve apenas uma perda de massa, estando esta relacionada a saída de água de hidratação que é observada da temperatura ambiente a aproximadamente 150°C.

Para as amostras modificadas com ácido sulfúrico, a desidratação ocorre na mesma faixa de temperatura do material puro. Para todas as amostras a remoção do grupo sulfato concentrou-se na faixa de 700 a 900°C. As perdas de massa na região onde ocorre a remoção do sulfato aumentam de acordo com a concentração do ácido impregnado, tendo assim a maior perda na amostra S-SAPO-11_03.

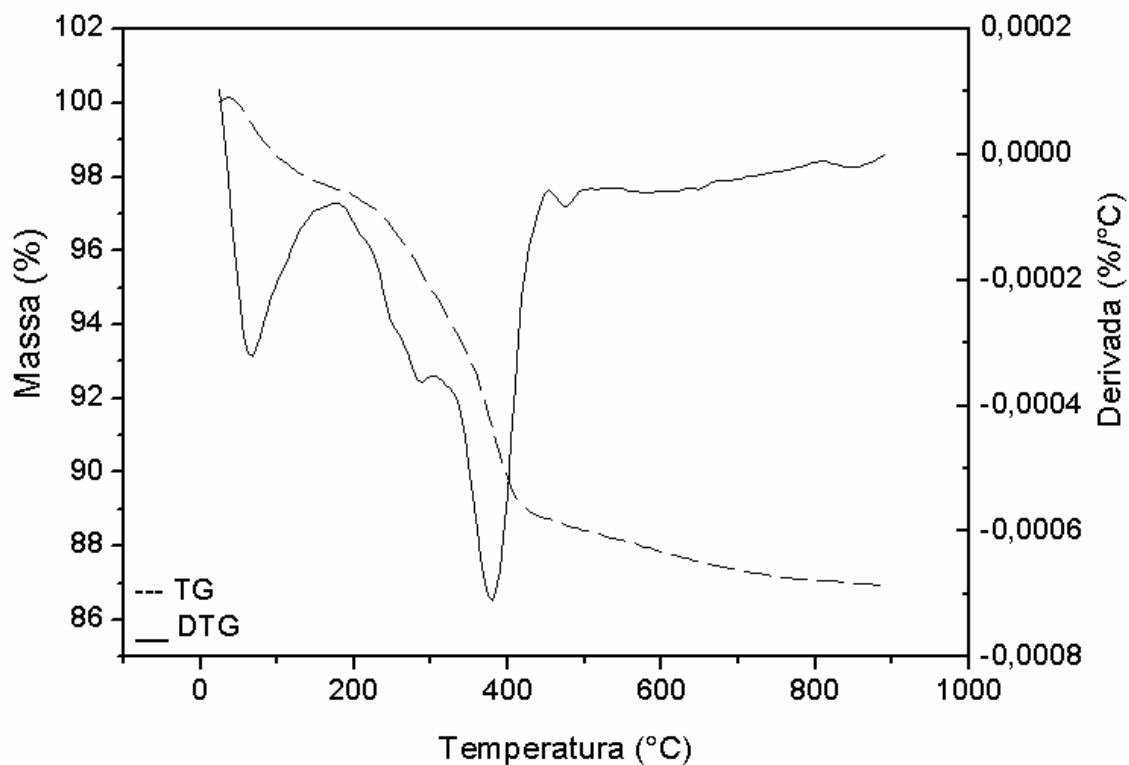


FIGURA 5.13 Curva Termogravimétrica da amostra SAPO-11 Não-calcinado.

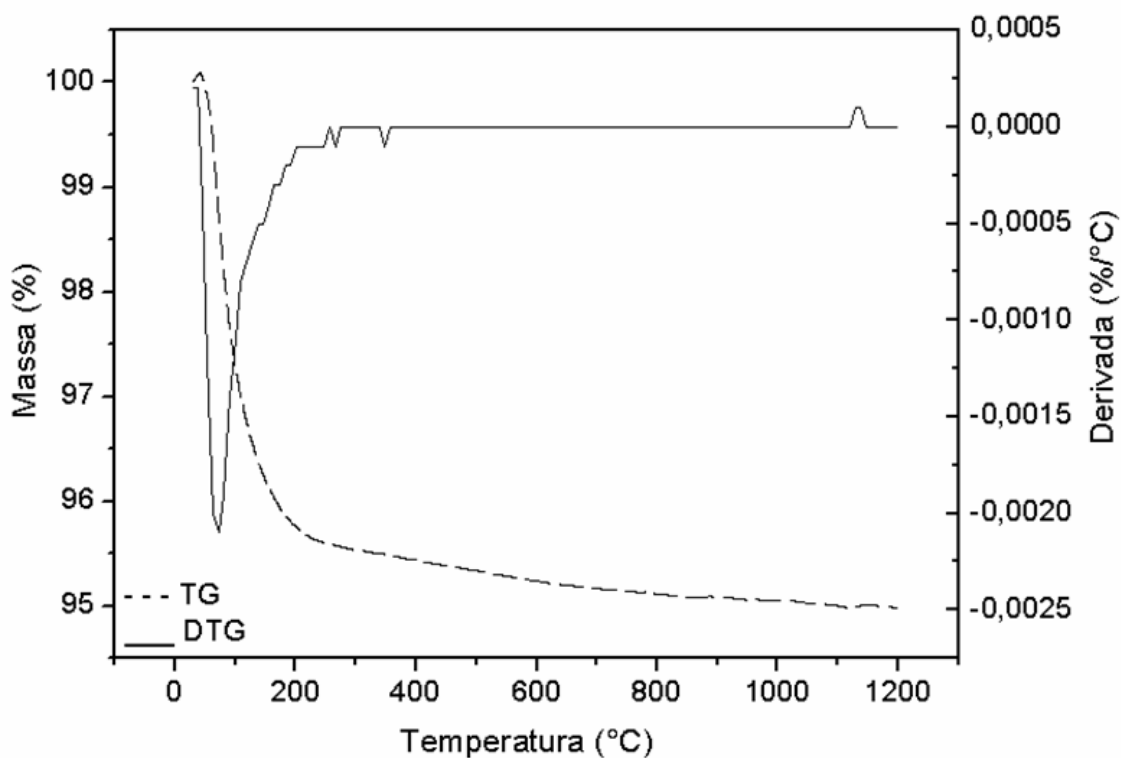


FIGURA 5.14 Curva Termogravimétrica da amostra SAPO-11 calcinado.

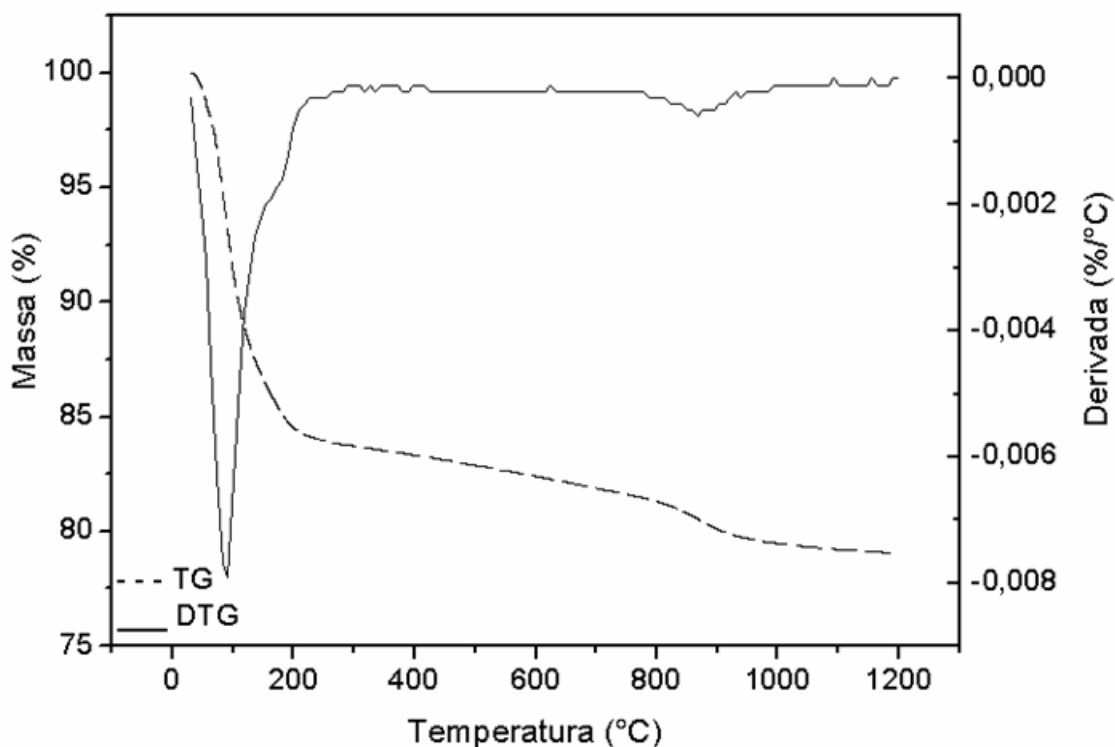


FIGURA 5.15 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_01 não-calcinado.

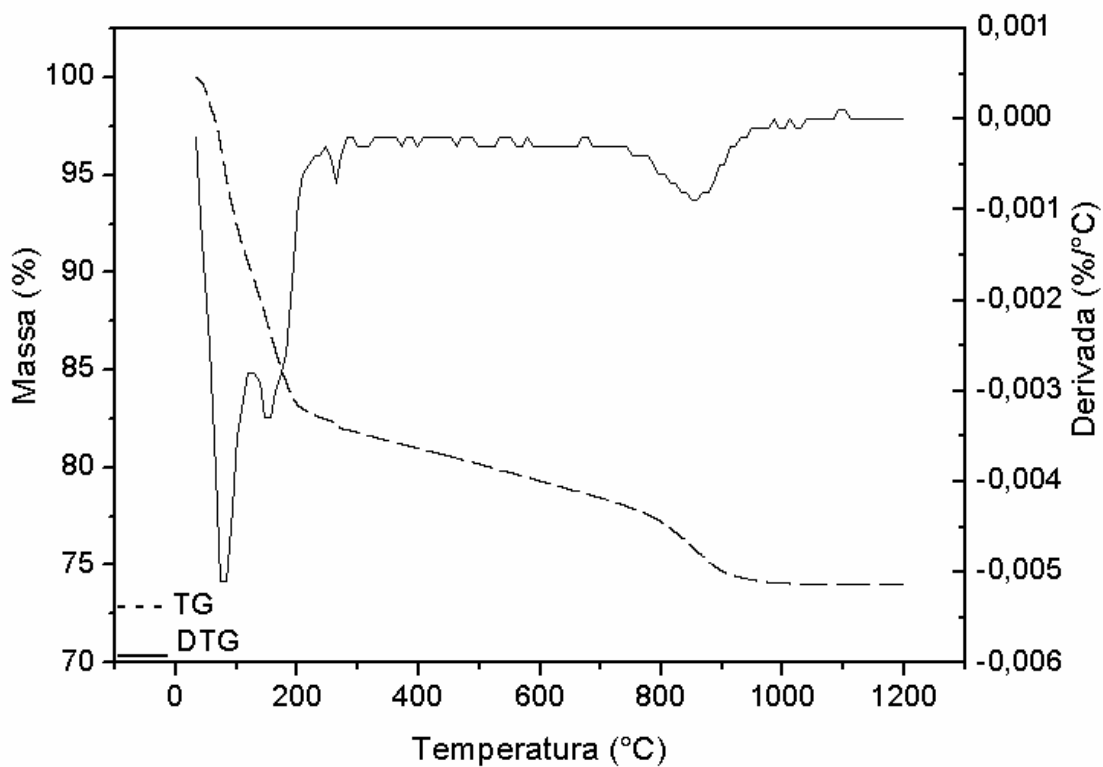


FIGURA 5.16 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_02 não-calcinado.

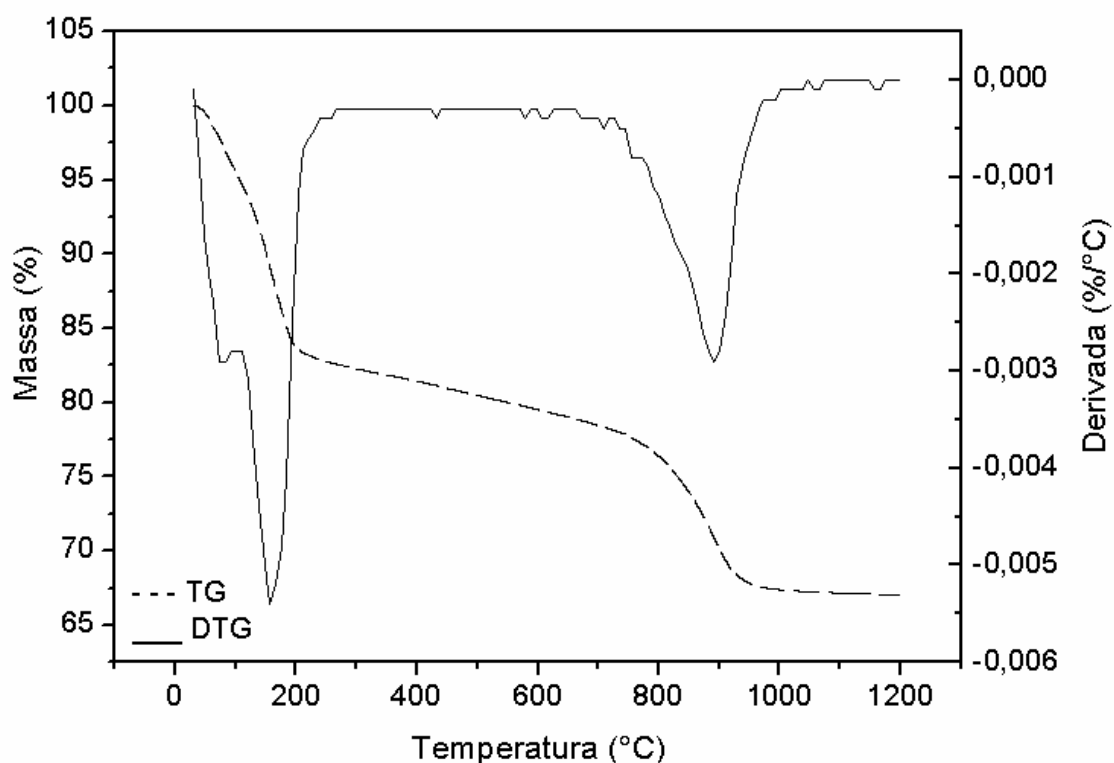


FIGURA 5.17 Curva Termogravimétrica da amostra S-SAPO-11_03 não-calcinado.

TABELA 5.5 Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a parti de curvas TG/DTG

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	I	II	III	I	II	III
SAPO-11 Não-calcinado	30 - 150	150 - 450	-	2,4	8,9	-
SAPO-11 Calcinado	30 - 150	-	-	4,48	-	-
S-SAPO-11_01	30 - 215	-	770 - 940	16,48	-	4,43
S-SAPO-11_02	30 - 215	-	730 - 915	16,82	-	9,00
S-SAPO-11_03	30 - 215	-	700 - 940	17,31	-	15,64

5.2.5 Determinação da Acidez Superficial

As medidas de acidez das amostras de silicoaluminofosfato tratadas com ácido sulfúrico foram obtidas por adsorção de n-butilamina. A determinação da quantidade de amina retida em função da temperatura foi medida por termogravimetria e indica a força e a densidade dos centros ácidos.

As curvas termogravimétricas da dessorção de n-butilamina são mostradas nas figuras 5.18 a 5.21, onde se observa três estágios de perda de massa, que estão relacionadas à dessorção da amina dos sítios ácidos com forças fracas, dessorção da amina dos sítios ácidos moderados e dessorção da n-butilamina dos sítios ácidos fortes. Esses estágios de perda de massa foram considerados da temperatura ambiente a 700°C, pois como foi visto anteriormente nas curvas termogravimétricas das amostras S-SAPO-11 a parti de 700°C começa a ocorrer à remoção dos grupos sulfato.

As informações referentes a cada evento e sua respectiva perda de massa durante a remoção da n-butilamina está apresentado na tabela 5.6, observando-se nesta que a quantidade de amina retida no terceiro evento está diretamente proporcional à concentração do sulfato nos materiais sintetizados. O que mostra que os grupos sulfato foram de fato incorporados à estrutura.

A densidade dos sítios ácidos foi determinada através da quantidade de n-butilamina dessorvida, dividida pela massa da amostra, sendo o resultado expresso em mmol/g. Esses dados estão apresentados na tabela 5.7 e indica que a amostra S-SAPO-11_01 apresenta maior acidez total, levando-se em consideração que a estrutura desta amostra permanece com uma excelente cristalinidade mesmo após a incorporação dos grupos sulfato, enquanto a amostra S-SAPO-11_03 apesar de apresentar uma superacidez, foi mostrado em seu difratograma e micrografia a destruição de uma parte significativa da estrutura inicial do SAPO-11, sendo desta forma a amostra S-SAPO-11_02 a que apresenta uma maior concentração de sítios ácidos fortes.

Levando-se ainda em consideração a razão entre os números de centros ácidos fortes e o número de centros ácidos médios, como uma força ácida relativa, observa-se que este parâmetro aumenta de acordo com a quantidade de ácido sulfúrico incorporado nas amostras.

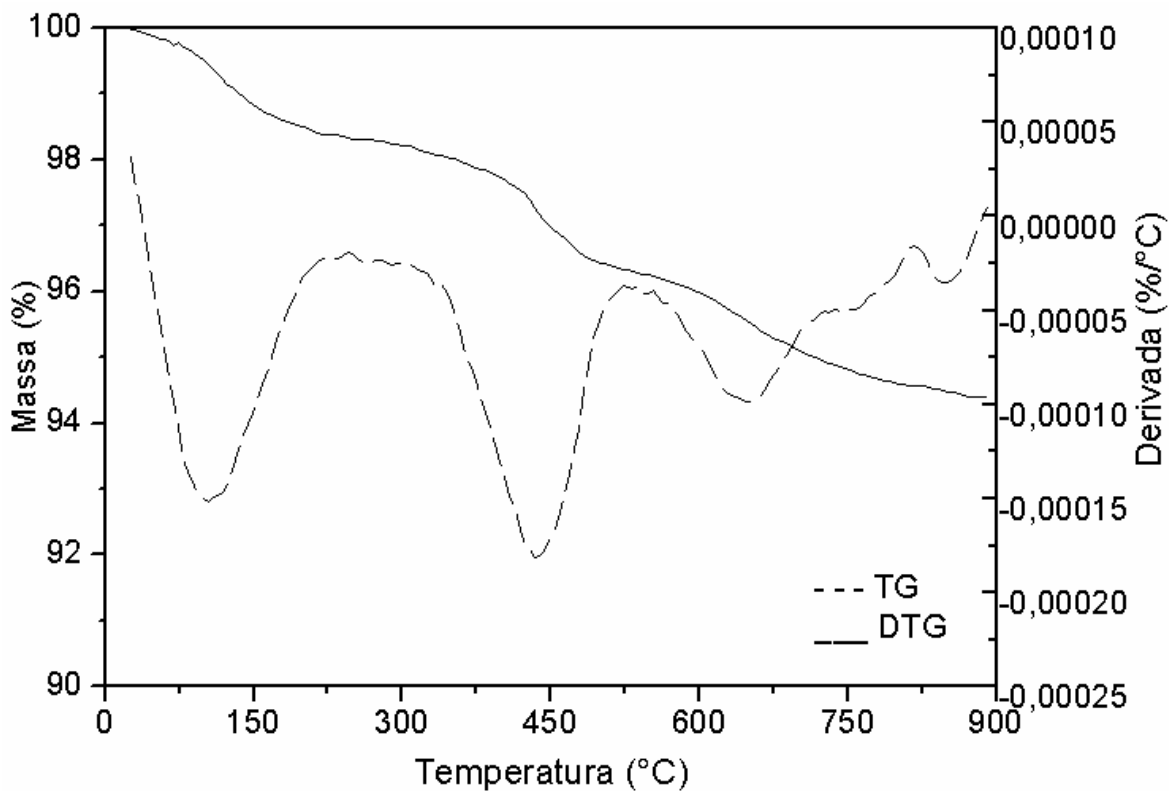


FIGURA 5.18 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da n-butilamina da amostra SAPO-11.

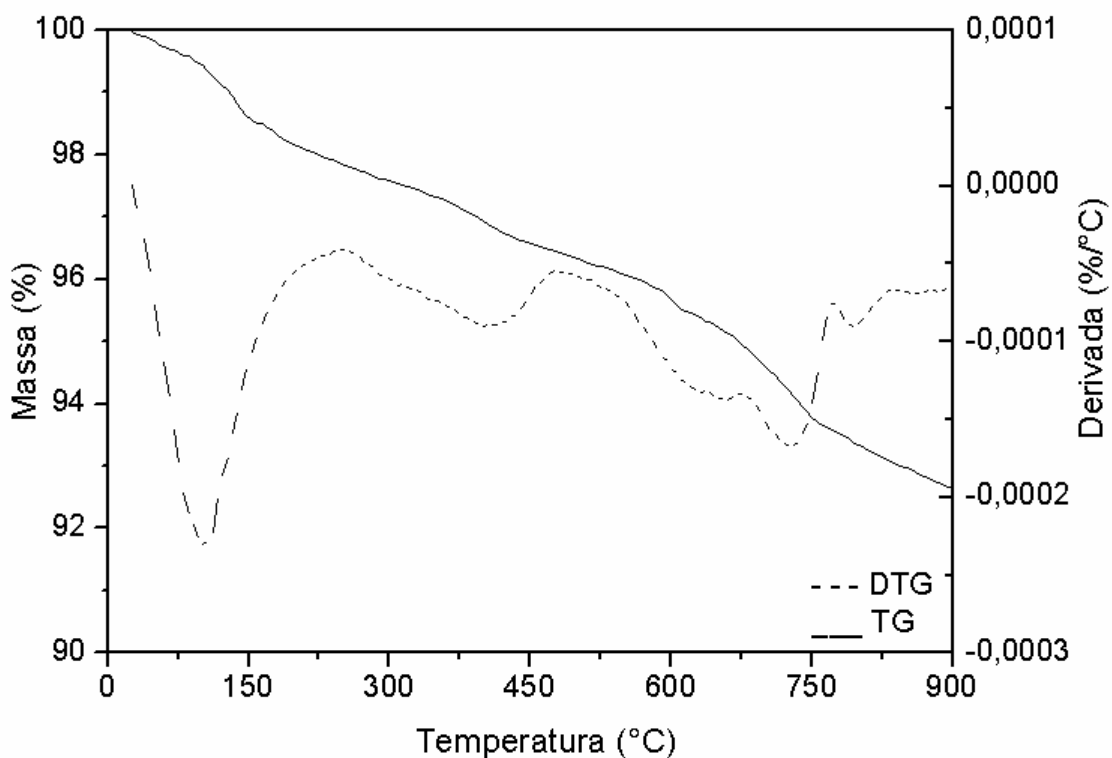


FIGURA 5.19 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da n-butilamina da amostra S-SAPO-11_01.

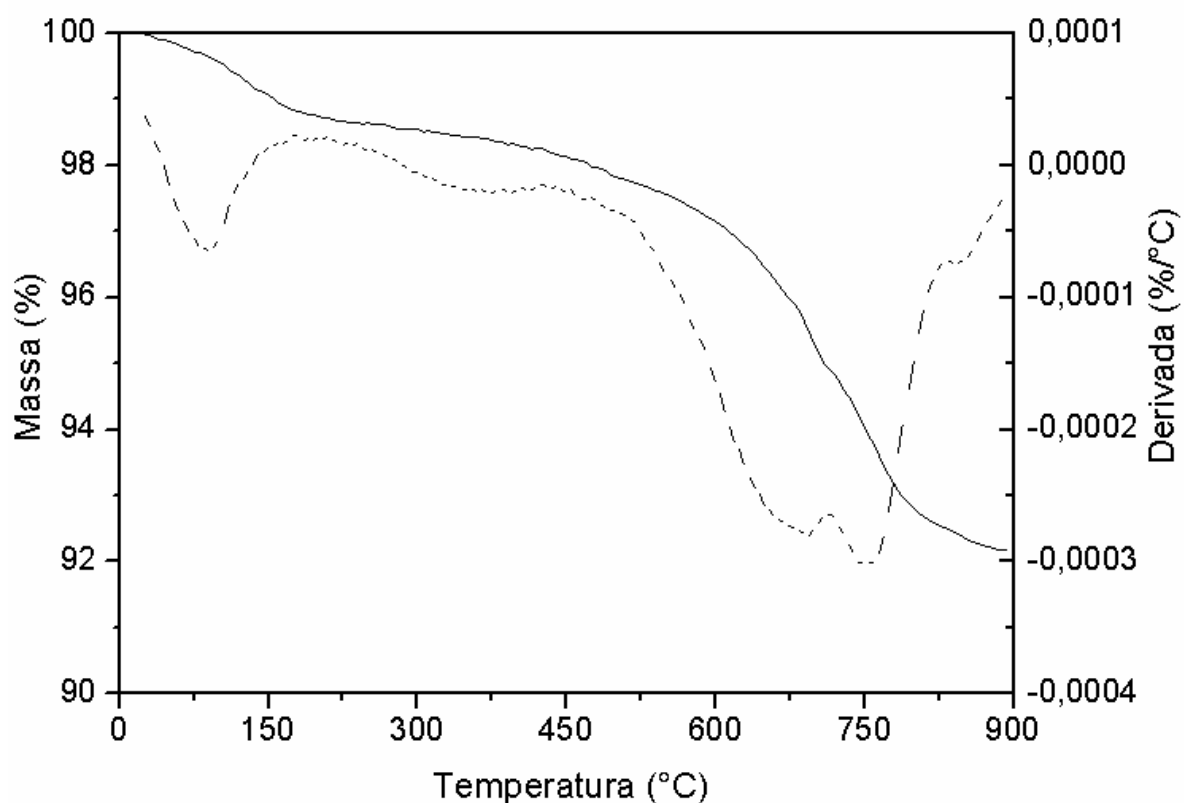


FIGURA 5.20 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da n-butilamina da amostra S-SAPO-11_02.

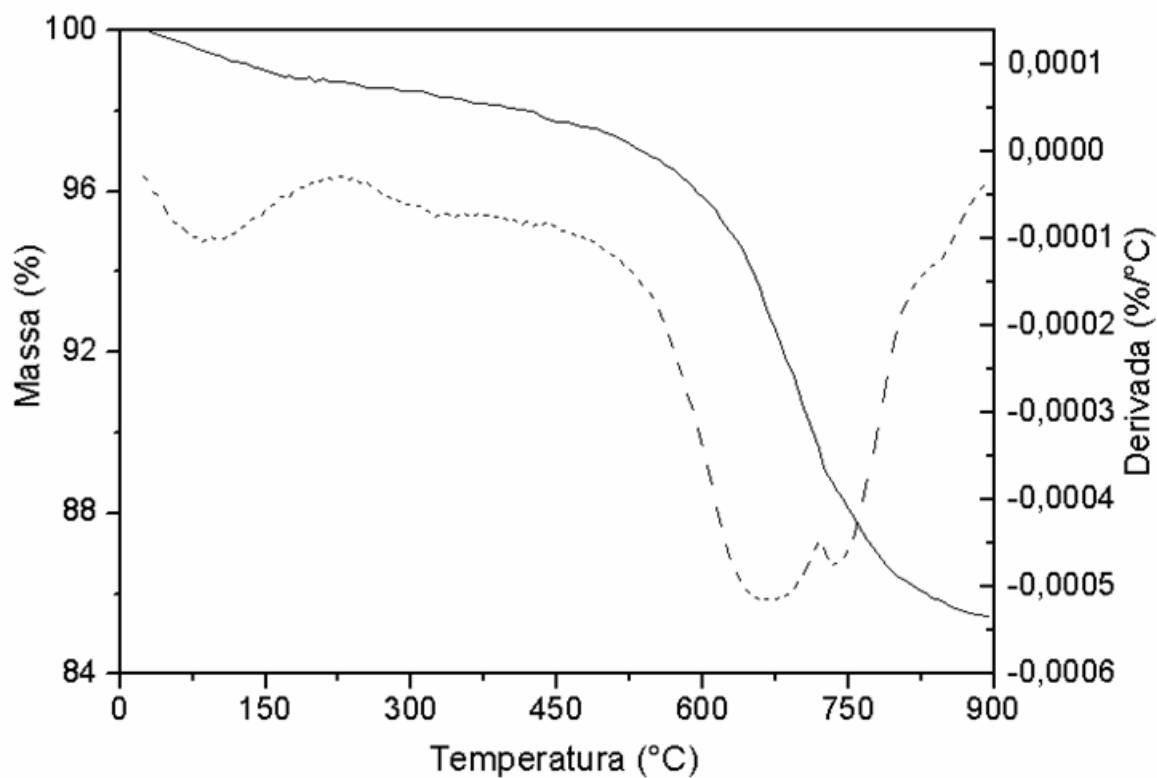


FIGURA 5.21 Curva Termogravimétrica mostrando a dessorção da n-butilamina da amostra S-SAPO-11_03.

TABELA 5.6 Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG, para a dessorção de n-butilamina

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	I	II	III	I	II	III
SAPO-11 Calcinado	30-261	261-504	504-699	1,98	1,88	1,30
S-SAPO-11_01	30-165	165-594	594-718	2,13	2,73	1,43
S-SAPO-11_02	30-192	192-446	446-697	2,06	0,70	2,58
S-SAPO-11_03	30-181	181-503	503-700	1,29	1,71	6,68

TABELA 5.7 Densidade e força relativa dos centros ácidos das amostras, obtidos através da dessorção de n-butilamina por termogravimétrica (TG/DTG)

Amostra	Centros Ácidos (mmol/g _{cat})			Razão	
	I Fracos	II Médios	III Fortes		Total
SAPO-11 Calcinado	0,288	0,273	0,189	0,750	0,692
S-SAPO-11_01	0,317	0,406	0,213	0,936	0,524
S-SAPO-11_02	0,308	0,106	0,386	0,800	3,641
S-SAPO-11_03	0,205	0,274	1,066	1,545	3,890

5.3 Avaliação das Propriedades Catalíticas

5.3.1 Conversão de m-xileno

A atividade catalítica das amostras de SAPO-11 puro e modificado com ácido sulfúrico foi avaliada mediante o estudo da reação de conversão do m-xileno. O objetivo principal destes testes foi verificar a acidez e a atividade das amostras em função do teor de sulfato, por isso se mantiveram constantes as condições de reação no equipamento (Velocidade espacial de $2,5\text{h}^{-1}$ e temperatura de reação de 400°C).

As figuras 5.22 a 5.25 apresentam os cromatogramas típicos da injeção dos produtos da reação bem como do reagente não consumido, estes foram utilizados para a identificação e quantificação de cada componente. As tabelas 5.8 a 5.11 mostram a identificação e a quantificação (em fração mássica) de cada componente resultante da reação para cada amostra de SAPO-11 puro e sulfatado.

De acordo com a literatura (SILVA, 2000 e DOMINGOS, 1999) pode-se esperar como produtos da reação de isomerização de xilenos, o etilbenzeno, trimetilbenzeno, o-xileno, p-xileno, m-xileno e não-aromáticos. Ao ser realizada a injeção dos padrões com os produtos teoricamente esperados foi observado que o etilbenzeno e o p-xileno saíram com tempos de retenção muito próximos aos m-xileno que é o reagente da reação, havendo assim uma sobreposição destes três picos, pressupondo-se que estes apareceram durante a reação no mesmo tempo de retenção, o que faz com que não tenha sido possível a identificação da transformação do p-xileno e do etilbenzeno, sendo desta forma o o-xileno e trimetilbenzeno os únicos produtos desta reação.

Baseando-se nesses dados, foi possível observar que além dos produtos de isomerização esperados, foram encontrados também produtos de dealquilação do m-xileno para formação de radicais $\cdot\text{CH}_2$ e $\cdot\text{CH}_3$, que em meio fortemente ácido podem se combinarem através de reações radiculares, formando desta forma alcanos C_2 , C_3 e C_4 . E ainda possíveis produtos de craqueamento com tempo de retenção baixo, o que caracteriza os gases leves na faixa de C_1 a C_4 . A formação desses produtos pode ser atribuída a uma abertura no anel aromático, proveniente do ataque dos sítios ácidos, resultando desta forma em clivagens múltiplas nas ligações C-C e até um craqueamento secundário na reação (MC. VICKER *et al.* 2002).

TABELA 5.8 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra SAPO-11 (T = 400°C; t = 75 min)

Produto	Tempo de retenção (min)	Fração Mássica (%)
Gases Leves		
C ₃ - C ₄	1,0 – 1,9	19,63
Aromáticos		
Benzeno	5,0	0,18
m-xileno	6,7	76,94
o-xileno	7,2	2,50
1,3,5 Trimetilbenzeno	9,9	0,15
Outros	-	0,6

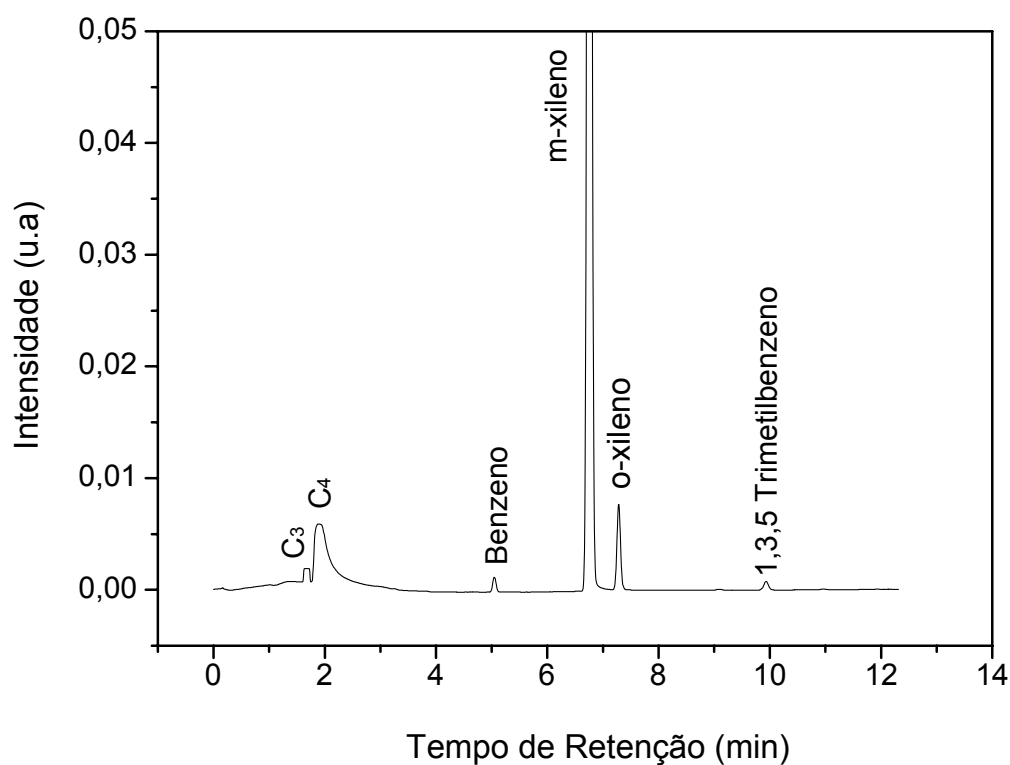


FIGURA 5.22 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra SAPO-11 (T = 400°C; t = 75 min).

TABELA 5.9 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_01 (T = 400 °C; t = 75 min)

Produto	Tempo de retenção (min)	Fração Mássica (%)
Gases Leves		
C ₁ -C ₄	1,0 – 1,9	17,90
Aromáticos		
m-xileno	6,7	78,21
o-xileno	7,2	0,25
Outros	-	3,64

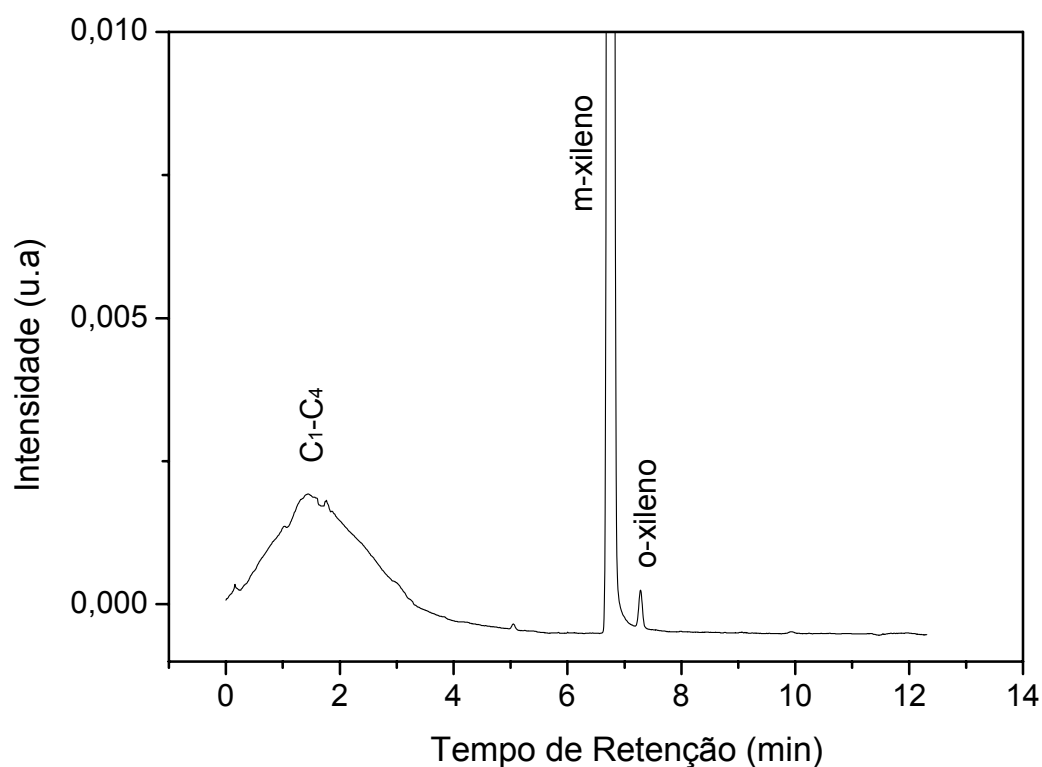


FIGURA 5.23 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_01 (T = 400°C; t = 75 min).

TABELA 5.10 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_02 (T = 400°C; t = 75 min)

Produto	Tempo de retenção (min)	Fração Mássica (%)
Gases Leves		
C ₁ – C ₄	1,0 – 1,9	51,41
Aromáticos		
m-xileno	6,7	45,37
o-xileno	7,2	0,08
Outros	-	3,14

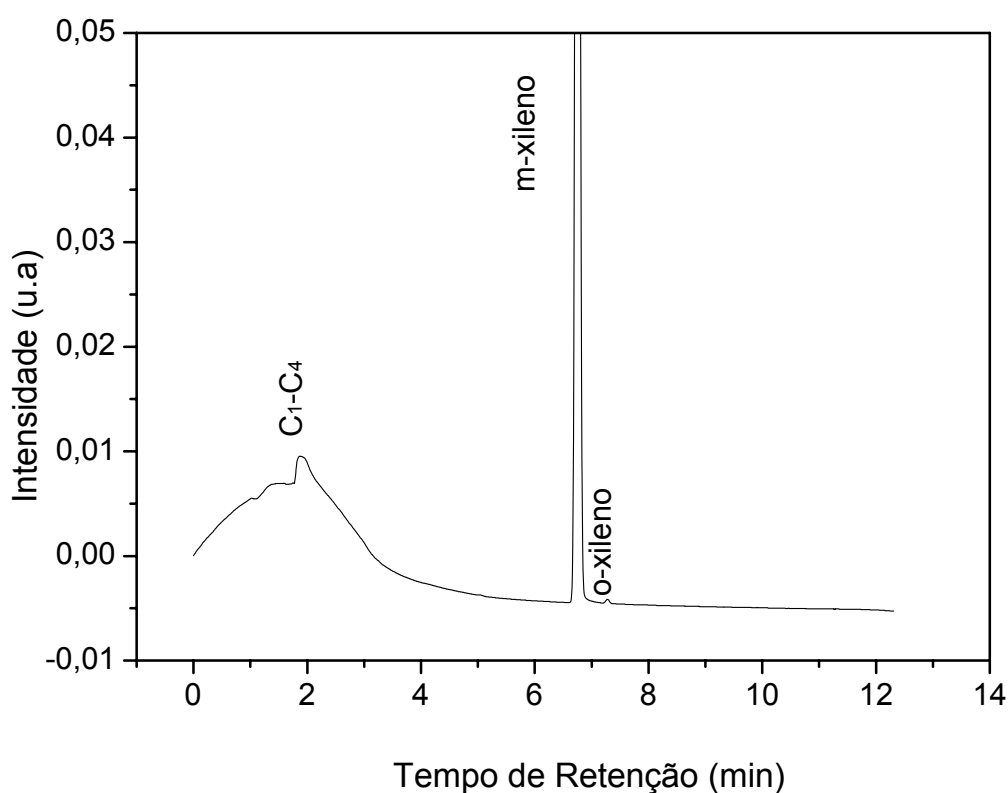


FIGURA 5.24 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_02 (T = 400°C; t = 75 min)

TABELA 5.11 Dados relativos à distribuição de produtos da reação de conversão de m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_03 (T = 400°C; t = 15 min).

Produto	Tempo de retenção (min)	Fração Mássica (%)
Gases Leves		
C ₄	1,9	14,57
Aromáticos		
m-xileno	6,7	85,32
o-xileno	7,2	0,11
Outros	-	-

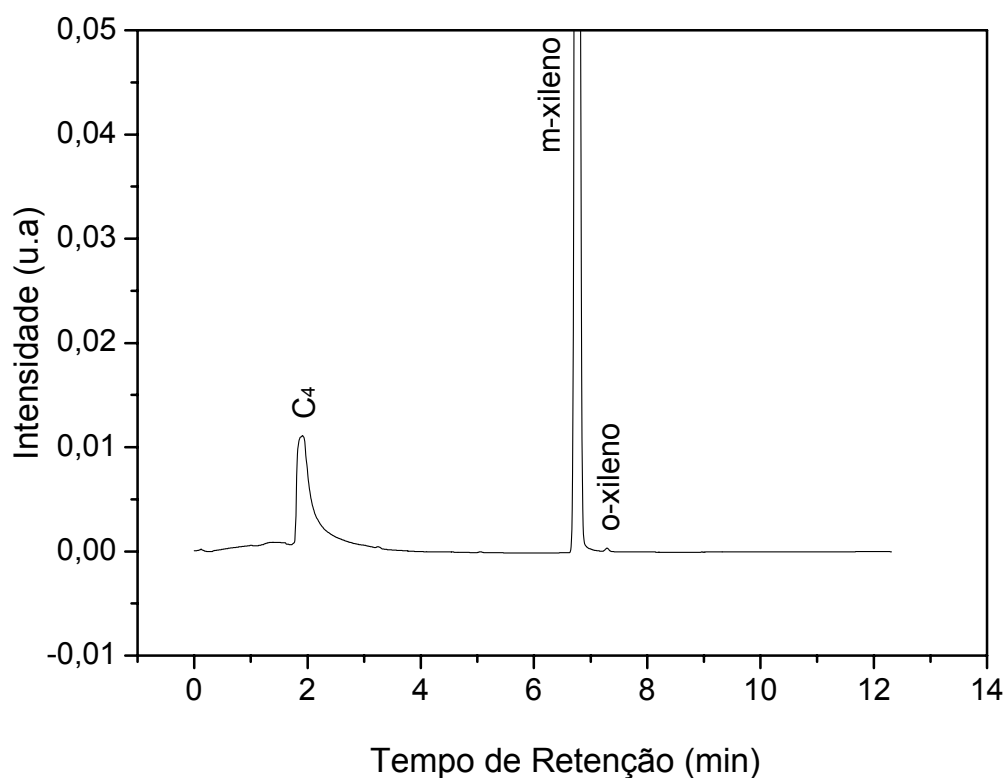
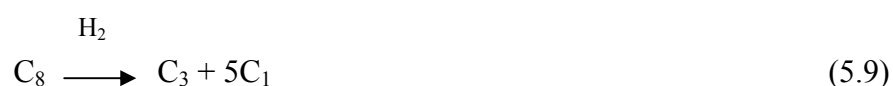
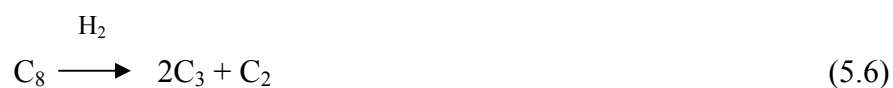
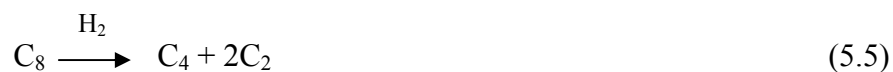
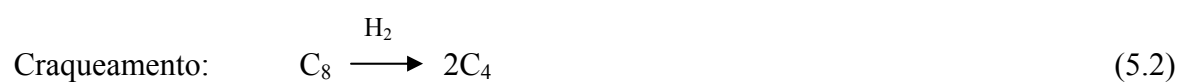
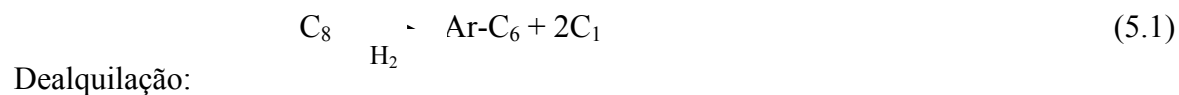
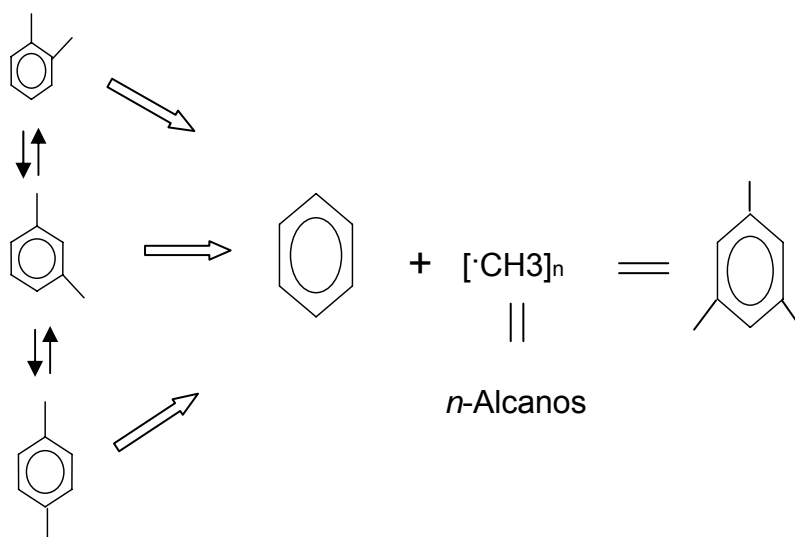


FIGURA 5.25 Cromatograma típico da análise dos produtos da reação de conversão do m-xileno sobre a amostra S-SAPO-11_03 (T = 400°C; t = 15 min).

Como foi ilustrado na figura 5.22 o SAPO-11 puro apresentou tanto produtos de isomerização, como de dealquilação e possível craqueamento, como é proposto nas equações 5.1 a 5.6:



O SAPO-11 sulfatado promove reações de isomerização e dealquilação do m-xileno. Na reação de isomerização do m-xileno ele sofre isomerização para p-xileno e o-xileno, desta forma os três isômeros podem sofrer dealquilação para benzeno e radicais do tipo $[\cdot\text{CH}_3]$, podendo assim estas espécies formar n-alcenos de C_1 a C_4 através de processos radiculares, como está representado no esquema 5.14.



(5.14)

O S-SAPO-11_01 e o S-SAPO-11_02 apresentaram os mesmos produtos durante a reação, notando-se que a medida que aumentou a concentração do sulfato na amostra, aumentou a fração mássica dos produtos de craqueamento, o que implica numa maior seletividade a estes. Enquanto que a amostra S-SAPO-11_03 teve como produto de craqueamento apenas o C_4 , ilustrado pela equação 5.2, devendo ressaltar que essa amostra apesar da sua superacidez, apresentou a destruição de alguns picos característicos comparada às demais, o que pode ter influenciado diretamente nos sítios ativos da mesma.

A figura 5.26 apresenta os valores de conversão total em função da quantidade de sulfato presente na amostra. É mostrado que a conversão do SAPO-11 puro é de aproximadamente (20%), e esta aumenta de acordo com a concentração de íons sulfatos evidenciando então um melhor desempenho catalítico quando o SAPO-11 é submetido a tratamento de sulfatação. Desta forma observa-se que a amostra S-SAPO-11_01 também apresenta uma conversão que gira em torno de (20%), enquanto que para a amostra S-SAPO-11_02 ela aumenta para (55%), o que pode ocorrer devido ao fato desta amostra apresentar uma maior acidez nos centros ácidos fortes. Para a amostra com maior

concentração de íons sulfato S-SAPO-11_03 ocorre um decréscimo na conversão, além de uma rápida desativação da amostra, podendo ser atribuído tanto à formação de coque no material, como também a destruição parcial da estrutura na superfície do SAPO-11 provocada pelo ataque ácido. O grau de conversão das amostras em estudo pode ser observado de acordo com a seguinte seqüência:

$$\text{S-SAPO-11}_02 > \text{SAPO-11} > \text{S-SAPO-11}_01 > \text{S-SAPO-11}_03$$

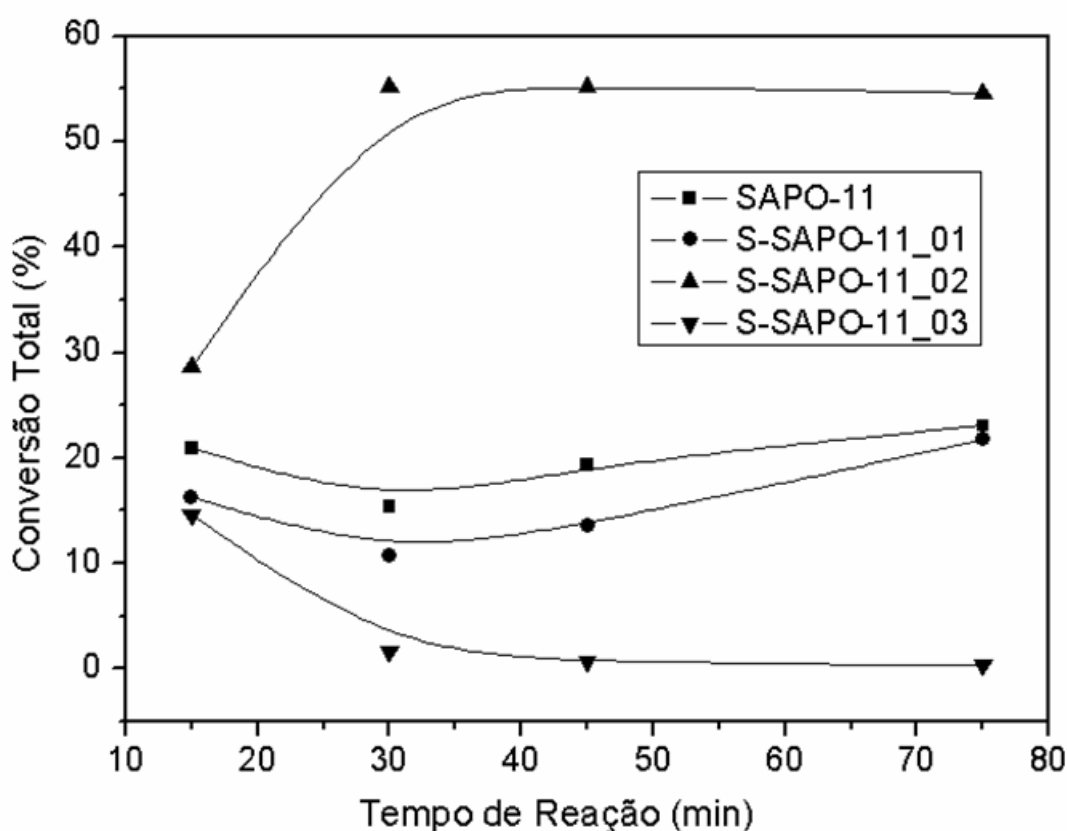


FIGURA 5.26 Conversão total em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.

A seletividade das amostras para o-xileno é mostrada na figura 5.27, a amostra S-SAPO-11_02, que apresenta a maior acidez nos centros ácidos fortes apresentou a menor seletividade a o-xileno, seguido da amostra S-SAPO-11_01 que foi observado a maior acidez total e por fim a amostra S-SAPO-11_03 que apresentou uma superacidez. Já para a amostra de SAPO-11 puro foi observado a maior seletividade a este produto, o que implica em dizer que o tratamento com ácido sulfúrico diminui a seletividade a o-xileno.

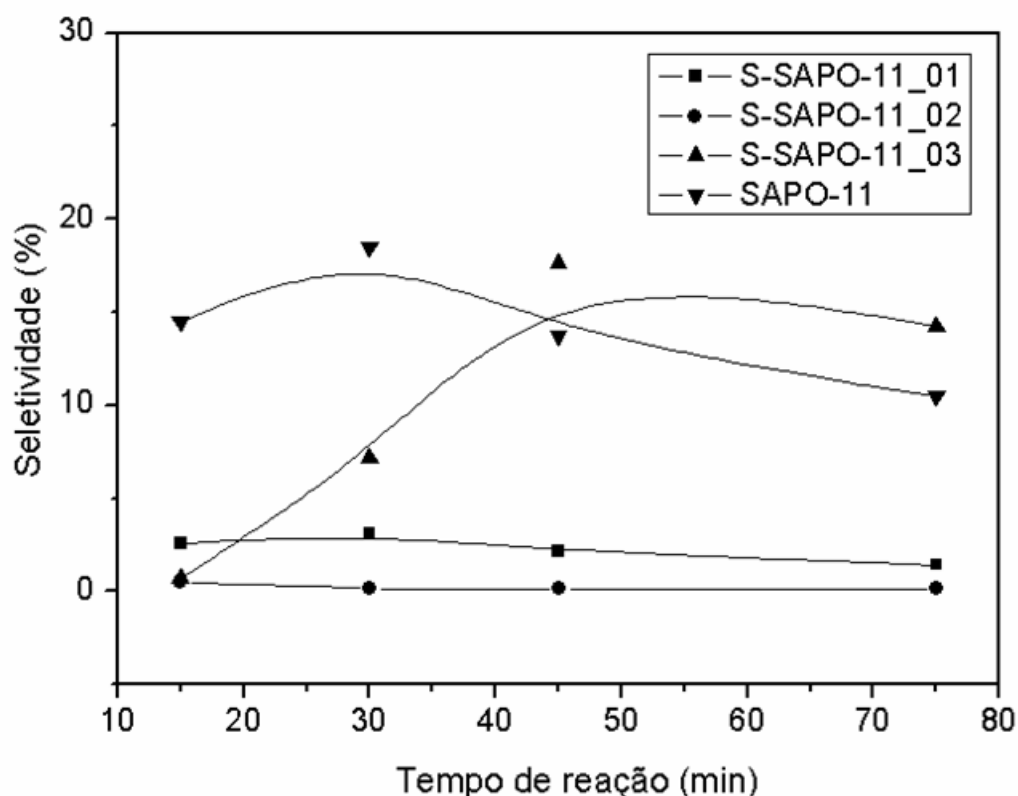


FIGURA 5.27 Seletividade ao o-xileno em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.

A seletividade ao C₁-C₄ foi mostrada na figura 5.28, na qual é clara a maior seletividade para a amostra S-SAPO-11_02, sendo esta a que apresenta maior acidez nos sítios ácidos fortes, podendo afirmar de acordo com o gráfico que neste trabalho as amostras com sítios ácidos fortes apresentam maior seletividade a produtos de dealquilação e possível craqueamento e não de isomerização.

Já a amostra superácida S-SAPO-11_03 mostrou ser seletiva apenas ao C₄, observando que nesta a seletividade a esse gás chega a quase 100%, porém a mesma desativa rapidamente, como foi explicado nos gráficos de conversão.

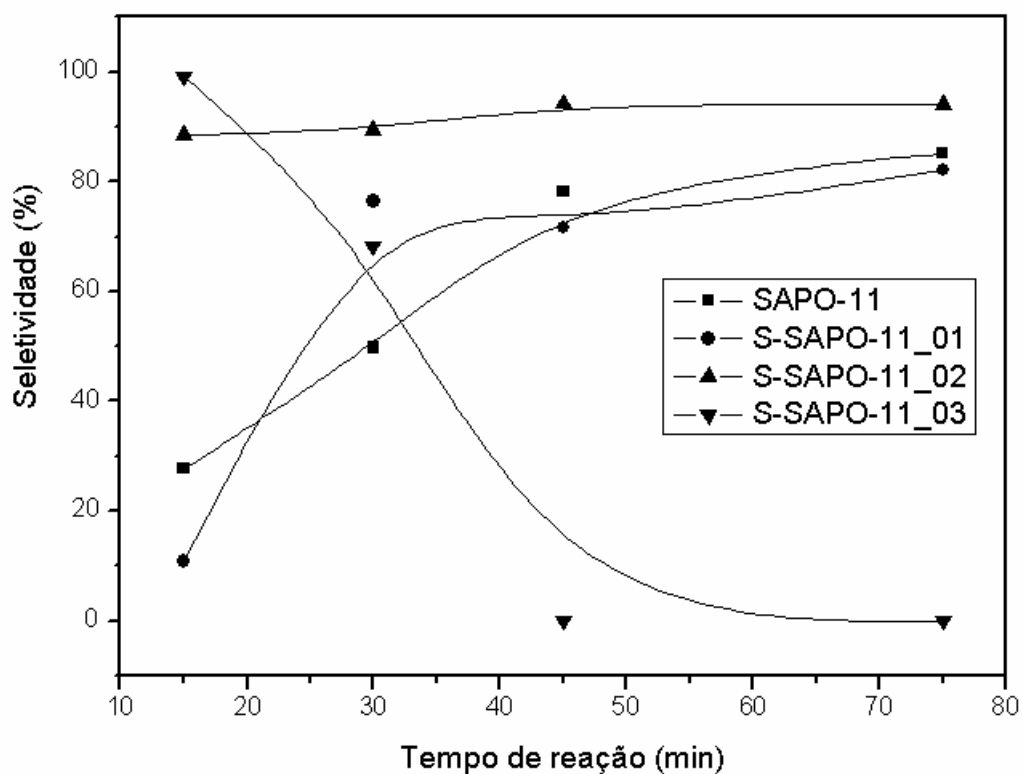


FIGURA 5.28 Seletividade ao C₁-C₄ em função do teor de sulfato e do tempo de reação em amostras impregnadas com ácido sulfúrico.

Capítulo 6

Conclusões

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi realizado com sucesso a síntese hidrotérmica do silicoaluminofosfato, SAPO-11, que de acordo com os ótimos resultados encontrados para esta estrutura pode-se afirmar que se trata de uma rota de síntese confiável, obtendo-se assim materiais com características que permitem ser aplicados como catalisadores nas diversas reações de interesse industrial.

Posteriormente, a essa estrutura foram incorporados grupos sulfatos resultando no catalisador SAPO-11 sulfatado, sintetizado através do método da impregnação controlada. A calcinação desses materiais sintetizados a partir do SAPO-11 impregnado com ácido sulfúrico foi realizada a 550°C por 2h sob fluxo de ar.

Os resultados de caracterização por difratometria de raios-X indicaram que a amostra SAPO-11 pura obteve uma excelente cristalinidade, na formação da fase típica dos silicoaluminofosfatos AEL. Ao ser submetido à sulfatação, foi observado que à medida que se aumentava a concentração do ácido havia uma diminuição nos picos que se encontravam entre 5 a 20° na região de 2θ , chegando à destruição total dos mesmos na amostra SAPO-11_03. Após a calcinação das amostras sulfatadas observou-se um aumento na cristalinidade das mesmas nos picos concentrados de 20 a 23° na região de 2θ , o que pode ter ocorrido pelo sulfato ter se comportado como mineralizador na estrutura.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as amostras de SAPO-11 apresentavam uma estrutura cristalina com cristais esféricos bem definidos que prevalecem se comparados com a presença de pequenos traços de cristais ortorrômbicos, assegurando ainda os resultados apresentados pela difratometria, pois foi visualizado através das micrografias que a destruição na superfície do SAPO-11 ocorria com o aumento da concentração do ácido.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível observar que o material apresentou as bandas características para o silicoaluminofosfato, confirmando desta forma sua fase, porém não se observou diferença nos espectros das amostras sulfatadas, isso porque as bandas características das ligações dos grupos sulfatos foram sobrepostas por uma banda de intensidade significativa que é característica das

vibrações das ligações internas e externas aos tetraedros. Concluindo com isso que esta técnica não pode ser usada como parâmetro na investigação da incorporação de grupos sulfatos na estrutura do SAPO-11.

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de obter as temperaturas ótimas de calcinação do material, tanto puro como sulfatado. Para o SAPO-11 não-calcinado foi observado que as duas perdas de massa significativas que se referem à remoção da água e do direcionador ocluído nos poros, ocorreram até 450°C, indicando assim que esse material deve ser calcinado a uma temperatura da ordem de 500°C para se obter uma remoção completa do direcionador. Já para o SAPO-11 sulfatado é fundamental observar que esta temperatura de calcinação deve estar em torno de 650°C, tendo em vista que a partir desta começa a decomposição dos íons sulfato na superfície dos catalisadores, evitando desta forma a mínima perda possível dos grupos sulfatos existentes na estrutura.

Para comprovar que a impregnação de sulfatos no SAPO-11 gera sítios ácidos foi realizada a determinação da acidez total das amostras utilizando a n-butilamina como molécula sonda. As amostras após a sulfatação apresentaram um grande aumento nos sítios ácidos com força forte e acidez total foi também bem mais significativa se comparada com a amostra pura.

A caracterização dos sítios ativos dos catalisadores através da reação de conversão do m-xileno apresentou como principais produtos de isomerização o o-xileno e não aromáticos, isso porque os tempos de retenção encontrados para o p-xileno e etilbenzeno foram muito próximos do m-xileno, pressupondo-se assim que aqueles foram sobrepostos por esse, foram observados ainda produtos de dealquilação e possíveis produtos de craqueamento que apareceram em tempos de retenção baixos caracterizando os gases leves de C₁-C₄. A conversão da amostra S-SAPO-11_02 foi bem superior a do SAPO-11, o que pode ser explicado pelo fato dela apresentar maior acidez nos sítios ácidos fortes.

Quanto a seletividade, o SAPO-11 puro apresentou a maior seletividade a o-xileno o que significa dizer que os íons sulfato não interferem de forma significativa na seletividade deste produto. Já em relação aos produtos de craqueamento de C₁-C₄, a amostra S-SAPO-11_02 apresentou uma seletividade bastante significativa, podendo concluir com isso que nestas amostras os sítios ácidos fortes são mais favoráveis a produtos de dealquilação e/ou possíveis produtos de craqueamento do que de isomerização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKOLEKAR, D. B. Silicon - Containing Magnesium Aluminophosphate of Type 36 (MAPSO-36): Characterization, Surface, Acidic, and Catalytic Properties, *Zeolites*, 17 (1996) 283-290.

ALFONZO, M., GOLDWASSER, J., LOPEZ, C. M., MACHADO, F. J., MATJUSHIN, M., MÉNDEZ, B., RAMIREZ DE AGUDELO, J. J., Effect of the synthesis conditions on the crystallinity and surface acidity of SAPO-11. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 98 (1995) 35.

ALPERT, N. L., KEISER, W. E. and SZYMANSKI, H. A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1970. p. 9.

ANGELL, C. L. and SCHAFFER, P. C., Hydroxyl Groups in Zeolite Catalysts. *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3464.

AQUINO, J.M.F.B., Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da zircônia sulfatada. Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, 2001.

ARATA, K., Solid Superacids. *Adv. Catal.*, 17 (1990) 165.

ARAUJO, A. S., DINIZ, J. C., SILVA, A. O. S. and MELO, R. A. A., Hydrothermal synthesis of cerium aluminophosphate. *J. Alloys Comp.*, 250 (1997) 532.

ARAUJO, A.S., AQUINO, J.M.F.B. and SOUZA, C.D.R. Synthesis and characterization of sulfate-supported MCM-41 material. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 467-470.

ARAUJO, A.S., JARONIEC, M., Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. *Journal of Colloid. And Interface Science.*, 218 (1999)

462-467.

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

BARTHOMEUF D., Generation of Acidity (Amount and Strength) in Silicoaluminophosphates (SAPO Zeolites). Examples of SAPO-5, -11, -34 and -37 in Acidity and Basicity of Solids. Theory, assessment and Utility, Fraissard, J., Petrakis, L., Editors. Series C: Mathematical and Physical Sciences, 444 (1993) 375-390.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L., Synthesis and characterization of mesostructured materials. Catal. Rev. Sci. and Eng, 40 (1998) 329-407.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M., Introdução à difração de raios-X em cristais. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BRIEND M., BARTHOMEUF, D., IN correlations between acid strength and Si environment in Faujasite type Molecular Sieves. Ballmoos, Von, Higgins, J.B., Treacy, M.M.J., (Editors), Proceed 9th. Intern. Zeol. Conf., Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, 635-642.

CHEN, N.Y., in: W.H. Flank e T.E. White (eds.), ACS Symposium Series, 368 (1988), 468.

CIESLA, U., SCHUTH, F., Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico. Ordered mesoporous materials. Microporous and Mesoporous Materials, 27 (1999) 131-149.

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

CULLITY, B. D., Elements of X-ray diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DINIZ, J.C., Substituição Isomorfica de Silício em Aluminofosfato com estrutura AEL. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal, 2000.

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

Enciclopédia of Science and Tecnology, Mc Graw Hill Book Co., New York, 14 (1977) 678.

FARCASIU, D., LI, J.Q., Activation of Light Alkanes on Sulfated Zirconia. Appl. Catal. A: 128 (1995) 97.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulben Kian, 1987.

FLANIGEN, E. M. and GROSE, R. W., Phosphorus Substitution in Zeolite Frameworks. Adv. Chem. Ser: 101 (1971) 76.

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

FLANIGEN, E. M., Innovation in Zeolite Materials Science, Studies in Surface Science and Catalysis, 37 (1988) 13-27.

FLANIGEN, E.M., LOK, B.M., PATTON, R.L. and WILSON, S.T., Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 103.

FREEMAN Jr., D. C. and STAMIREN, D. N., Electrical Conductivity of Synthetic

Crystalline Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 35 (1961) 799.

FRILETE, V. J., HAAG, W. O. and LAGO, R. M., Catalysis by crystalline aluminosilicates: Characterization of intermediate pore-size zeolites by the "Constraint Index". *J. Catal.*, 67 (1981) 218.

GALODETS, G. I., PAVLENKO, N. V., FORZHOVA, L. F., VAISBERG, K. M. and CHURKIN, Y. I., Catalytic Hydrocondensation of Acetone on a Metal Zeolite Catalyst. *Kinet. Catal.*, 25 (1984) 1015.

GARN, P.D., *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, NY, 1965.

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

GILIESPIE, R.J., *Acc. Chem. Res.*, 1(1968) 202.

GOLOMBOK, M. and BRUJIN, J., Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline. *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 47-53.

GUTH, J.L. E CAULLET, P., *Syntheses des Zeolites. Perspectives d'Àvenir J.Chim. Phys.*, 83 (1986) 155-175.

GUZMÁN-CASTILLO, M.L., LÓPEZ-SALINAS, E., FRIPIAT, J.J., SÁNCHEZ-VALENTE, J., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A., and NAVARRETE-BOLAÑOS., Active sulfated alumina catalysis obtained by hydrothermal treatment. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 317-325.

HINO, M. and ARATA, K., Solid Catalyst Treated With Anion .1. Catalytic Activity of Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion for Dehydration of 2-Propanol and Ethanol and

Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether. Chem. Lett., (1979) 477.

HINO, M. and ARATA, K., Solid Catalyst Treated With Anion .3. Reaction of Butane to Isobutane Catalyzed by Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion, Solid Superacid Catalyst. Chem. Lett., (1979) 1259.

HÖCHTL, M., JENTYS, A., and VINEK, H., Alkane conversion over Pd/SAPO molecular sieves: influence of acidity, metal concentration and structure. Catalysis Today 65 (2001) 171-177.

PARERA, J.M., Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. Catal.Today 15 (1992) 481.

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

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

KUROSAKI, A. and OKAZAKI, S., Effects Of Addition Of Sulfate-Ions On Acidity Of TiO_2 . Nippon Kagaku kaishi, (1976) 1816.

LOK B. M., MESSINA, C. A., PATTON, R. L, GAJEK, R. T., CANNAN, R. T. and FLANIGEM, E. M., Patente EUA 4440871, 1984.

LÓPEZ, C. M. - 2º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, CYTED, São Carlos, Brasil, 1995, 87 - 106.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E. C., Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: e-papers 2001.

MAN, P. P., BRIEND, M., PELTRE, M. J., LAMY, A., BEAUNIER, P. E BARTHOMEUF, D., A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37

molecular sieves: Correlations with acidity and catalysis. *Zeolites*, 11(1991) 563-572.

MARTENS, J. A., JANSENS, C., GROBET, P. J., BEYER, H. K. and JACOBS, P.^a, Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37 in Zeolites: Facts, Figures, Future, Proc. 8th Int. Zeolite conference, Amsterdam, 1989, (P.A. Jacobs e R.A. Van Santen, eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal*, 49A (1989) 215.

MARTENS, L. R., VERMEIREN, W. J., GROBET, P. J. and JACOBS, P. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 31 (1987) 531.

MC VICKER, G. B., DAAGE, M., TOUVELLE, M. S., HUDSON, C. W., KLEIN, D. P., BAIRD JR., W. C., COOK, B. R., CHEN, J. G., HANTZER, S., VAUGHAN, D. E. W., ELLIS E. S., AND FEELEY, O. C. Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules *Journal of Catalysis*. 210 (2002) 137–148.

MEIER, W. M., OLSON, D. H. and BAERLOCHER, Ch., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Edition, Elsevier, New York, 1996.

MICROSCOPIA Eletrônica de Varredura. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br>>. Acesso em: 15 de outubro de 2007.

MICROSCÓPIO Eletrônico de Varredura. Disponível em: <www.degeo.ufop.br>. Acesso em: 15 de outubro de 2007.

MOTHÉ, C. G., Azevedo, A. D., *Análise Térmica de Matérias*, São Paulo: iEditora 2002.

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

NAGY, J. B., LANGE, J. P., GOURGE, A., BOUDART, P. and GABELICA, Z., in: B. Imelik et al (eds.), *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier, Amsterdam, 1985, 127.

NASCIMENTO, P., AKRAYOPOULOU, O., OSZAGYAN, M., GOUDURIER, G., TRAVERS, C., JOLY, J. F. and VEDRINE, J. C., *ZrO₂-SO₄2-Catalysts - Nature And Stability of Acid Sites Responsible for N-Butane Isomerization Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, 1185.

NIEMINEN, V., KUMAR, N., HEIKKILÄ, T., LAINE, E., VILLEGAS, J., SALMI, T., and MURZIN, D. Y., *Isomerization of 1-butene over SAPO-11 catalysts synthesized by varying synthesis time and silica sources. Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 227-234.

NITA, M., SAKOH, H. and AOMMURA, K., *Appl. Catal.*, 1984, 215.

OLAH, G. A., PRAKASH, G. K. 8. and Sommer, J., *Superacids*, Wiley, New York, 1985.

OLSON, K. D., *US Patent*, 4, 701 (1987) 562.

PELTRE, M. J., BRIEND, M., LAMY, A. and BARTHOMEUF, D., *Interaction of Sapo-37 Molecular-Sieves With Basic Molecules - Enhancement of Stability J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 86 (1990) 3823.

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

PEREIRA, F. A. R. *Preparação e caracterização do catalisador Pt/SAPO-5 visando a isomerização de n-parafinas. Monografia, UEPB, Campina Grande, 2007.*

ROSA-BRUSSIN, M., *Anais do CYTED sub programa V catalisis y Adsorventes – 1^{er}*

curso iberoamericano de tamices moleculares, São Carlos - SP, 1993, 107.

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

SAYARI, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. Stud. Surf. Sci. Catal., (1996), 1-32.

SEGOVIA, F. M. - 1º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, CYTED, Ediciones Tecnicas Intevep, Caracas, Venezuela, 1993, 1-24.

SILVA, A. O. S.. Síntese, caracterizações e propriedades catalíticas de aluminofosfato contendo nióbio. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal-RN, 1999.

SILVA, M. A., Síntese, caracterização e propriedades da peneira molecular VPI-5 E [Mg]-VPI-5. Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos-SP, 2000.

SÍLVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. O.; MORRIL, T. C., Spectrometric Identification of Organic Com pounds, 4 ed. Wiley, 1980.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 5ª Edição, Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 1994, 85-87.

SINHA, A. K., SEELAN, S. Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media. Applied Catalysis A: General 270 (2004) 245-252.

SKOOG, D. A. and LEARY, J. J., Principles of Instrumental Analysis, 4th Ed., Saunders College Publishing, New York, 1992.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J., Principles of Instrumental Analysis. 5th ed., New York:

Saunders College Publishing, 1998.

SOBRINHO, E. V., SOUSA-AGUIAR, E. F., Introdução à Catálise Heterogênea. In: 6º ENCAT / Escola de Catálise, A.S. Araújo; A.L. D. Ramos; L. A. M. Pontes, (eds.). Aracajú – SE, 2006.

SOHN, J. R., KIM, H. W., Catalytic And Surface-Properties Of ZrO₂ Modified With Sulfur-Compounds. *J. Mol. Catal.* 52 (1989) 361.

SOHN, J.R., CHO, E.S., Promoting effect of Al₂O₃ on catalytic activity of NiSO₄/ZrO₂ for ethylene dimerization. *Appl. Catalysis A*: 282 (2005) 147-154.

SOHN, J. R., LEE, M. H., and SHIN, D. C. Promoting effect of Al₂O₃ on catalytic activity of NiSO₄/SiO₂ for acid catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (2006) 710-719.

SUH Young-Woong, LEE Jung-Woo and RHEE Hyun-Ku. Skeletal isomerization of 1-butene over sulfate-promoted zirconia with large surface area prepared by an at-rane route. *Applied Catalysis*. 274 (2004) 159–165.

SZOSTAK, R., *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 290.

SZOSTAK, R., *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, van Nostrand Reinhold, New York, 1989. Cap. 1,4,5.

TANABE, K., The future of acid-base catalysis. *Appl. Catal. A*: 113 (1994) 147.

TANABE, K., In *catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart, eds, Vol.2, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

TANABE, K., Proc. 9th Int. Congr. Catal., (1988) 5.

TAYLOR, W. H., Z. Kristallogr., 74 (1930) 1.

TIELEN, M., GEELEN, M. and JACOBS, P.A., Hydroisomerization and Hydrocracking of Methylnonanes Over Pt/HZSM-5. Proc. Zeocat. Symp., Hungria, 1985,1.

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

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

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

ZHANG, X., WANG, J., ZHONG, J., LIU, A., and GAO, J.. Microporous and Mesoporous Materials, 2007.

WANG, W., PhD Thesis, University of Pittsburgh, Pennsylvania, 1994.

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

WENDER, I., ZrO₂-SO₄²⁻ Catalysts - Nature And Stability of Acid Sites Responsible for N-Butane Isomerization. Stud. Surf. Sci. Catal., 75 (1993) 1194.

WEYDA, H. and LECHERT, H., The crystallization of silicoaluminophosphates with the structure-type SAPO-5. Zeolites, 10 (1990), 251-258.

WILSON, S. T., LOK, B. M., MESSINA, C. A., CANNAN, T. R., FLANINGEN, E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146-1147.

YAMAGUCHI, T., JIN, T. and TANABE, K., Structure of Acid Sites on Sulfur-Promoted Iron-Oxide. *J. PHYS. Chem.*, (1986) 3148.

YAMAGUCHI, T., TANABE, K., *Mater. Chem. Phys.* (1986) 67.

APÊNDICE A

PLANILHA DE SÍNTESE SAPO-11

Composto (Óxidos)	PM	Composição	Massa de Óxidos	Reagente Usado	PM	Moles* de Água	Massa de água da reação	Massa Total de água	Massa de Reagente
SiO2	60,08	0,5	30,04	SiO2	60,08	0	0,00	0,00	30,04
P2O5	141,94	1,00	141,94	H3PO4 (85%)	97,96	3	54,00	88,58	230,49
Al2O3	101,93	1,00	101,93	Al(OH)3	78,00	3	54,00	54,00	156,00
C6H15N	101,19	1,00	101,19	C6H15N	101,19	0	0,00	0,00	101,19
H2O	18,00	80	1.440,00	H2O	18,00	-	-	1440,00	1.297,42
* por Mol de Reagente							Total	1582,58	1.815,15

Composto	Reagente Usado	Massa de M.R.	Fator de Síntese	DENSIDADE	Massa de Reagente	volume	Divisão da água	Máximo de Sólidos	AUTOCLAVE Nº	Tempo Cristalização h	pH
SiO2	SiO2	100	0,055	0,933	1,65	1,774		1,65			
P2O5	H3PO4 (85%)			1,693	12,70	7,49	23,80	7,82			
Al2O3	Al(OH)3				8,59		47,68	5,62			
C6H15N	C6H15N			0,729	5,57	7,55		5,57			
H2O	H2O				71,48			79,33			
				Total	100,00		71,48	20,66			
	Numero de autoclaves	Massa em cada Autoclave (g)									
	1	Mistura	Massa máxima de sólidos (g)								
		100,0	20,66								

- PASSO 1- Adicionar a pseudoboemita dissolvida em água destilada sob agitação magnética constante durante 30min;
- PASSO 2- Adicionar o ácido fosfórico disperso em água destilada, permanecendo por mais 120min, sob agitação constante;
- PASSO 3- Juntar o direcionador a mistura na forma de DIPA, deixando agitar por mais 60min;
- PASSO 4- Por fim adicionar ao gel de síntese, a sílica. Agitando por aproximadamente 40min;
- PASSO 5- Medir o pH inicial da mistura reacional;
- PASSO 6- Transferir a mistura para a autoclave e leva-la a estufa pré-aquecida à 200°C por 72h;
- PASSO 7- Lavar a amostra com água destilada até que o pH seja igual ao da água, utilizando uma filtragem a vácuo;
- PASSO 8- Secar a 100°C por 6h.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)