

## ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES

**Aluno: Felipe Raposo Passos de Mansoldo**  
**Orientadora: Maria Isabel Pais da Silva**

### Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos com unidades tetraédricas produzindo estruturas porosas que geram um sistema de poros e cavidades com dimensões moleculares. A eficiência das zeólitas como catalisadores está em determinadas reações relacionada às suas propriedades morfológicas e particulares - estrutura cristalina bem definida, altas áreas específicas internas, poros uniformes, boa estabilidade térmica, etc.- gerando uma seletividade de forma para reações ocorrendo em um sistema microporoso.

Foram preparadas diversas amostras das zeólitas Mordenita, ZSM-5 e Ferrierita pelo método padronizado pela IZA (*International Zeolite Association*)[1] com alteração dos parâmetros tempo e temperatura. A escolha dessas zeólitas deve-se ao fato de apresentarem sítios ácidos fortes necessários para algumas reações como, por exemplo, a síntese de DME.

### Objetivos

Estudar detalhadamente o processo de síntese e possível obtenção de nanozeólitas variando a temperatura e o tempo de síntese. As propriedades dos materiais obtidos foram verificadas utilizando-se as seguintes técnicas: Difração de raios-X, Espectrofotometria de absorção atômica e Propriedades Texturais ( BET).

### Metodologia

- **Síntese**

**Mordenita:**

Misturou-se 3,6g H<sub>2</sub>O com 1,7g NaOH até a dissolução completa. Adicionou-se 1,3g de aluminato de sódio, 57,6g de H<sub>2</sub>O e 8,05g de sílica com 0,72g de H<sub>2</sub>O. A mistura foi agitada por 30 min. [1]

Feito isso a mistura é posta em uma autoclave de teflon que vai dentro de outra autoclave de aço, e é posta na estufa.

Temperatura de cristalização: 170 °C

Tempo de cristalização: 24 h, 36 h, 40 h, 42 h, 44 h, 48 h.

Amostra	MOR 6	MOR 7	MOR 8	MOR 9	MOR 10	MOR 11
Tempo	48 h	24 h	36 h	40 h	42 h	44 h

**Ferrierita:**

*Solução 1* - misturou-se 129g H<sub>2</sub>O com 0,7 g NaOH e 3,3g de aluminato de sódio até a dissolução

*Solução 2* - misturou-se 46,5g de sílica sol com 18,3g de etilenodiamina.

Misturaram-se as soluções (1) e (2). [1]

Feito isso a mistura é posta em uma autoclave de teflon que vai dentro de outra autoclave de aço, e é posta na estufa.

Temperatura de cristalização: 180 °C

Tempo de cristalização: 1 dia, 2 dias, 3 dias, 5 dias, 10 dias.

Amostra	FER	FER 2	FER 3	FER 4	FER 5
Tempo	10 d	5 d	3 d	2 d	1 d

### ZSM-5:

- (1) [86,78g de água + 0,88g de hidróxido de sódio + 1,03g aluminato de sódio], misturar até dissolver
- (2) [(1) + 11,31 g ácido silícico], adicionar sílica em porções sob agitação. Agitar a mistura resultante por 1h a temperatura ambiente.
- (3) [(2) + 5,0g semente de gel], mistura por 1h. [1]

Feito isso a mistura é posta em uma autoclave de teflon que vai dentro de outra autoclave de aço, e é posta na estufa.

Temperatura de cristalização: 80 °C

Tempo de cristalização: 71,5 horas

## 2) Caracterização

### 2.a) Análise textural

Foram utilizados os métodos BET e  $t$ plot, a fim de determinar as isotermas de adsorção, área específica e volume de poros usando um equipamento Micromeritics ASAP-2000. As quantidades de N<sub>2</sub> adsorvidas foram convertidas em área específica, utilizando-se o método BET.

### 2.b) Difração de raios-X

As análises de raios-X foram realizadas em um equipamento miniflex da Rigaku

### 2.c) Espectrofotometria de absorção atômica

Essa técnica foi utilizada para obter a razão Si/Al (SAR).

## Resultados e Discussão

As zeólitas foram caracterizadas e de acordo com os resultados de absorção atômica e apresentam as razões Si/Al da tabela1.

Tabela1 – Razões Si/Al das amostras

Amostra	Si/Al
MOR6	8,3
MOR7	8,2
MOR8	8,9
MOR9	9,2
MOR10	9,3
MOR11	8,9
FER	8,2
FER2	11,9
FER3	14,2
FER4	12,7
FER5	14,7
ZSM-5	36,4

Na tabela2 são apresentados resultados de área específica, área de microporos e volume de microporos. A partir disto foi possível observar que as áreas das Ferrieritas ficaram em torno de 300 e 400  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e foram superiores as das Mordenitas, com exceção da MOR6, preparada em 48 horas de síntese.

No caso da ZSM-5 a área foi de 63.

O volume de microporos parece seguir o mesmo comportamento que o observado para a área superficial.

Tabela2 – Resultados de área específica, área de microporos e volume de microporos

Amostra	Área específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Área de microp. ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Vol. de microp. ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
<b>MOR6</b>	395	375	0,17
<b>MOR7</b>	16	2	0.01
<b>MOR8</b>	13	0,3	-
<b>MOR9</b>	20	2	-
<b>MOR10</b>	76	58	0,03
<b>MOR11</b>	218	205	0.10
<b>FER</b>	359	324	0.15
<b>FER2</b>	395	359	0.17
<b>FER4</b>	394	332	0,15
<b>ZSM-5</b>	63	17	0.01

A partir das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  ( fig.1 ) das amostras MOR6 e MOR7, observa-se que com a MOR6 ( fig1.b ), ocorre um aumento considerável da quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvido. O volume de adsorção da MOR7 ( fig1.a ) ficou na faixa de 1 a 17  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , enquanto que para a amostra MOR6 ficou acima de 100  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ .

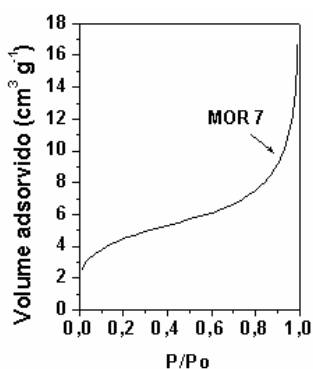


Figura 1.a) Isoterma de adsorção da MOR7

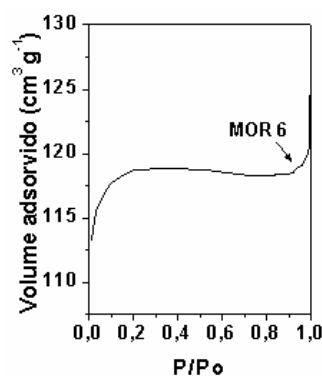


Figura 2.b) Isoterma de adsorção da MOR6

Estes resultados evidenciam que ocorreu um aumento na cristalinidade o que proporciona um maior acesso às superfícies internas da zeólita. A amostra MOR7 não apresenta cristalinidade.

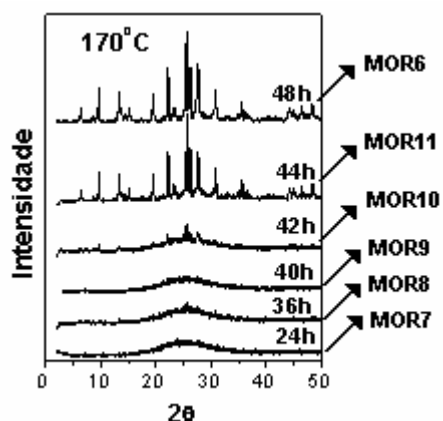


Figura 2.a) Difratomogramas de raios-x das Mordenitas

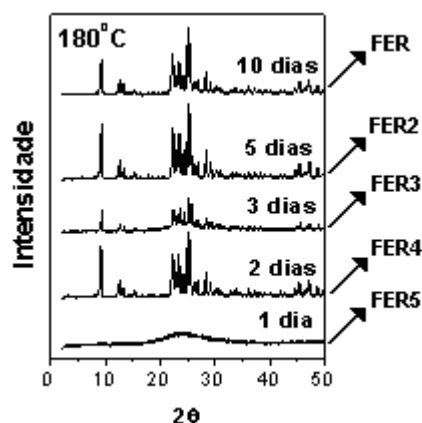


Figura 2.a) Difratomogramas de raios-x das Ferrieritas

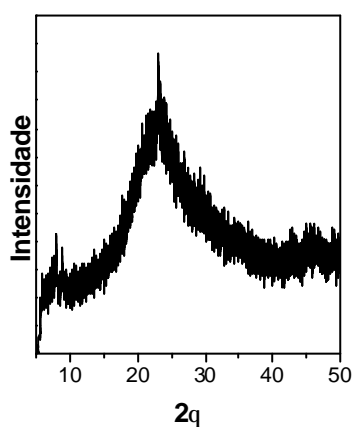


Figura 2.c) Difratomograma de raios-x das ZSM-5

Nas figuras 2 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras em questão.

Para o caso das Mordenitas ( fig2.a ), observou-se que, em temperatura constante, conforme aumenta o tempo de síntese da zeólita, aumenta também a cristalinidade que vai da amostra MOR7 (24h) até as cristalinas MOR11 (44h) e MOR6 (48h).

A mesma tendência se observa para a série de zeólitas ferrieritas. Pois aumentando os dias de síntese, temos um aumento da cristalinidade

No caso da ZSM-5 não foi possível a obtenção de um material cristalino.

### Conclusões

De posse dos resultados apresentados até agora, foi verificado que o aumento de cristalinidade favorece as propriedades texturais das zeólitas que passam a ter grandes áreas específicas e volume de poros compatíveis com este tipo de material.

Portanto o aumento dos parâmetros tempo e temperatura gera um aumento de cristalinidade e, portanto, uma variação nas isotermas para volumes adsorvidos de N<sub>2</sub> maiores.

### Referências

- [1] - International Zeolite Association - [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)