

ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES

Aluno: José Victor Torres de Azevedo
Orientadora: Maria Isabel Pais da Silva

Introdução

A nanotecnologia esta relacionada ao estudo de processos a nível atômico, molecular ou macromolecular na escala de comprimento entre 1-100 nm. Envolve a criação e utilização de estruturas, dispositivos e sistemas que possuem propriedades e funções inovadoras devido a seu tamanho. A indústria de óleo utiliza catalisadores em nanoescala para o refino de petróleo, enquanto que a indústria de automóvel economiza usando partículas de platina de tamanho nanométrico no lugar de partículas maiores nos conversores catalíticos. As nanopartículas têm sido amplamente utilizadas na catálise, uma vez que a alta área específica por unidade de volume dos catalisadores de tamanho nanométrico melhora o desempenho das reações nos reatores. A maior reatividade desses agentes menores reduz a quantidade de materiais catalíticos necessários para produzir os resultados desejados.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de zeólitas do tipo ferrierita com tamanho de cristal na faixa nanométrica. Foi avaliada a influencia do tempo de síntese na cristalização da zeólita, caracterizando-se as amostras obtidas por técnicas de adsorção física de nitrogênio, difração de raios-X.

Metodologia

- **Síntese de Ferrierita**

As amostras de zeólita ferrierita foram preparadas de acordo com o método padronizado pela IZA (Internacional Zeolite Association), alterando o tempo e a temperatura de síntese. Para o preparo da mistura reacional, dissolveu-se 0,4g de NaOH em 64,5g de água, e em seguida adicionou-se 1,7g de aluminato de sódio. À esta solução foi adicionado um gel com 23,2g de sílica gel (Dupond Ludox HS-30) e 9,2g de etilenodiamina. Tendo assim uma mistura reacional com composição molar de $1,85\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 15,2\text{SiO}_2\cdot 592\text{H}_2\text{O}\cdot 19,7\text{EDA}$. Esta solução foi colocada em uma autoclave a 160°C durante de 3, 5 e 10 dias e a 180°C variando-se o tempo de síntese entre 2, 3, 5 e 10 dias. Após a síntese, a amostra foi lavada com água destilada até que o valor de pH alcançasse 9 e posteriormente seca a 120°C durante a noite. Na tabela 1 se encontram as zeólitas ferrieritas preparadas e seus respectivos temperatura e tempos de síntese. Todas as amostras obtidas foram calcinadas em mufla a 550°C durante 17 horas.

Tabela 1. Zeólitas sintetizadas e seus respectivos temperatura e tempo de síntese.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (dias)
FER1	180	2	FER5	160	3
FER2	180	3	FER6	160	5
FER3	180	5	FER7	160	10
FER4	180	10	-	-	-

- **Caracterização**

Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Miniflex da Rigaku com anodo de Cu. Com ângulo de varredura de 5 a 50°, com velocidade de 2° min⁻¹, com voltagem de 30kV e corrente de 15mA.

Na figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-x das zeólitas preparadas em diferentes tempos de síntese para a temperatura de 180°C.

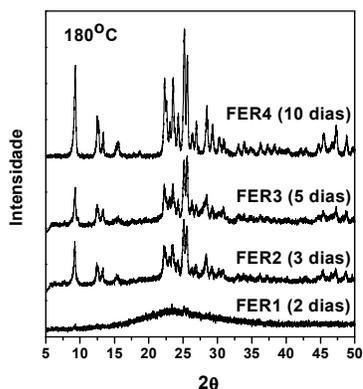


Figura 1. Difratogramas de raios-X das ferrieritas sintetizadas à 180°C em diferentes tempos.

Observa-se que a amostra FER1 (2 dias) não apresentou cristalinidade alguma. Já a amostra FER2 sintetizada em três dias apresentou picos definidos, mas com intensidades menores que as apresentadas pelas zeólitas FER3 (5 dias) e FER4 (10 dias).

Nota-se um aumento na intensidade dos picos da amostra FER2 para a FER4. Portanto, há um aumento da cristalinidade destas zeólitas com o incremento do tempo de síntese. Observa-se ainda que para a síntese realizada a 180°C, o processo de cristalização se inicia somente após o segundo dia de síntese.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas sob uma temperatura diferente, 160°C, em diversos tempos de síntese.

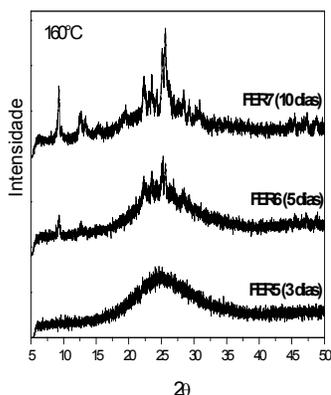


Figura 2. Difratogramas de raios-X das ferrieritas sintetizadas a 160°C em diferentes tempos.

Pode-se observar que a amostra FER5 não obteve cristalinidade alguma. Já para a FER6 observa-se uma grande quantidade de material amorfo, porém indícios de cristalinidade são notados entre os ângulos $7 < 2\theta < 10$ e $22 < 2\theta < 27$. No caso da amostra FER7, 10 dias de cristalização já se observam picos bem mais intensos e definidos. Porém a cristalinidade observada é baixa, quando comparada com a FER4 também preparada em 10 dias mas a 180°C .

A síntese em 10 dias a 160°C não foi suficiente para obter uma zeólita ferrierita cristalina, como ocorreu na síntese a 180°C . Isso indica que a 160°C o processo de cristalização ocorre em uma menor velocidade.

Área específica e volume de poros

Para avaliar as propriedades texturais da zeólita foi utilizado o equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. Foi realizado um pré-tratamento a 350°C tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas. A área específica e o volume de poros foram determinados pelos métodos BET e pela construção de um gráfico-t, respectivamente.

As propriedades texturais das zeólitas sintetizadas estão dispostas na tabela 2. No caso das zeólitas sintetizadas a 180°C , a amostra FER1 (2 dias) mostrou o menor valor de área específica, $3\text{m}^2\text{g}^{-1}$. O valor de área específica destas zeólitas aumentou com o tempo de cristalização utilizado durante a síntese, sendo o maior valor encontrado para a amostra FER4 (10 dias), $336\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Essa mesma tendência foi observada para as outras propriedades texturais das zeólitas, tais como, a área e o volume de poros. Portanto, a zeólita FER1 (2 dias) praticamente não apresentou porosidade, em detrimento da FER4 que apresentou os valores de $297\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e $0,138\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ de área e volume de microporos, respectivamente. Observa-se que as zeólitas FER2 (3 dias) e FER3 (5 dias) mostraram propriedades texturais muito semelhantes entre si e com valores numéricos entre os obtidos para a FER1 (2 dias) e para a FER4 (10 dias).

Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas ferrierita sintetizadas.

Amostra	Área específica (m^2g^{-1})	Área de microporos (m^2g^{-1})	Volume de microporos (cm^3g^{-1})	Diâmetro de poros (Å)
FER1	3	1	-	-
FER2	190	171	0,080	22,9
FER3	224	207	0,096	21,6
FER4	336	297	0,138	24,1
FER5	7	0,5	-	168
FER6	37	30	0,014	126
FER7	103	87	0,041	33

Sendo assim, foi possível observar que à medida que aumenta-se o tempo de cristalização das zeólitas ferrierita sintetizadas a 180°C , ocorre também um favorecimento das suas propriedades texturais. Estes resultados estão de acordo com os difratogramas de raios-X apresentados na figura 2, uma vez que com o aumento do tempo de síntese das zeólitas, houve um aumento de cristalinidade segundo a ordem: FER1 < FER2 \leq FER3 < FER4. O mesmo ocorreu com as propriedades texturais destas amostras.

As propriedades texturais que mais se assemelharam as da zeólita ferrierita comercial Toyo Soda (Flores, 2004) foram as da amostra FER4. De fato, 10 dias a 180°C são o tempo e a temperatura de síntese recomendados pela IZA (Internacional Zeolite Association).

Já para o caso das zeólitas sintetizadas a 160°C observou-se a mesma tendência no incremento das propriedades texturais de acordo com o aumento do tempo de síntese. A FER5 (3 dias) foi a amostra que apresentou menor área específica, $7\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Concordante com o difratograma de raios-X obtido para esta zeólita, figura 3, que se mostrou totalmente amorfa. O maior valor de área específica observado foi o da zeólita FER7, $103\text{m}^2\text{g}^{-1}$, zeólita esta que começa a mostrar picos de cristalinidade, figura 3.

As demais propriedades texturais, tais como, área e volume de microporos, não foram muito relevantes à medida que as zeólitas sintetizadas a 160°C se mostraram majoritariamente amorfas. Este fato é ressaltado com os valores de diâmetro de poros encontrados (tabela 2), que vez foram muito superiores para as zeólitas preparadas a 160°C (168, 126 e 33 Å) do que para as sintetizadas a 180°C, que ficaram em torno de 23 Å (tabela 3). Ressalta-se que para a zeólita FER7 sintetizada em 10 dias a 160°C, o diâmetro de poros diminuiu muito, 33Å, ficando mais próximo aos diâmetros observados para as zeólitas a 180°C (tabela 2).

Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de adsorção das zeólitas ferrierita sintetizadas a 180°C. O volume adsorvido da FER1, zeólita que se mostrou amorfa, ficou próximo de zero. No entanto, para as outras zeólitas, FER2, FER3 e FER4, o volume adsorvido foi acima de $50\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Portanto, observa-se um incremento no volume de N_2 adsorvido conforme aumenta-se o tempo de cristalização da ferrierita, de acordo com os valores de área específica.

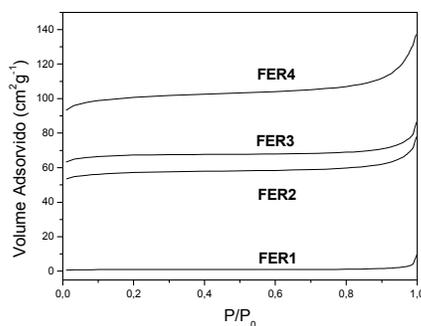


Figura 3. Isotermas de adsorção das zeólitas sintetizadas a 180°C.

No caso das sínteses realizadas a 160°C, as isotermas de adsorção se encontram na figura 4.

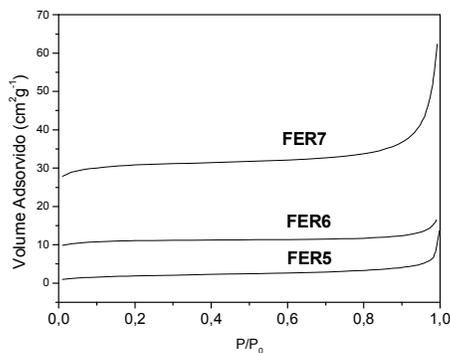


Figura 4. Isotermas de adsorção das zeólitas sintetizadas a 160°C.

Observa-se que o volume de N_2 adsorvido pela amostra FER5, zeólita que se mostrou com área específica muito baixa, foi em torno de zero. Já para a amostra FER6 o volume adsorvido ficou em torno de $10\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ e a FER7 mostrou volume de N_2 adsorvido máximo de $62\text{cm}^2\text{g}^{-1}$.

Observa-se também que todas as amostras sintetizadas a 160°C apresentaram volumes de N_2 adsorvidos menores que as ferrieritas sintetizadas com mesmo tempo porém a 180°C , que por sua vez se mostraram cristalinas, figura 1, com exceção da FER1.

Conclusões

A cristalinidade e as propriedades texturais das zeólitas ferrieritas sintetizadas a 180°C proporcionalmente ao tempo de síntese, de acordo com a seguinte ordem: FER1 (2dias) < FER2 (3dias) \leq FER3 (5dias) < FER4 (10dias). Para esta síntese, o processo de cristalização ocorreu somente após 48h. Após este tempo de síntese foram obtidas zeólitas bem estruturadas, sendo que as zeólitas sintetizadas em 3 e 5 dias apresentaram características muito parecidas. Somente a partir de dez dias de síntese as características obtidas foram próximas as da zeólita comercial usada para comparação.

Já no caso das sínteses realizadas a 160°C também foi observada uma variação diretamente proporcional entre o tempo de síntese e as propriedades texturais e a cristalinidade destas zeólitas segundo a ordem: FER5 < FER6 < FER7. No entanto, verifica-se que 10 dias de síntese não foram suficientes, pois as zeólitas obtidas apresentaram grande parte amorfa, diferentemente das obtidas nas sínteses a 180°C após três dias.

Referências

[1] - International Zeolite Association - www.iza-online.org

[2] - FLORES, J. O. H. **Catalisadores bifuncionais baseados em zeólita H-ferrierita para síntese direta de dimetil éter a partir de gás de síntese**. Rio de Janeiro, 2004. 191p. Dissertação de mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica.