



Sonia Letichevsky

**Síntese e Caracterização das Zeólitas Mordenita,
Ferrierita e ZSM-5 Nanocristalinas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Maria Isabel Pais da Silva
Co-orientador: Dr. Joaquín Pérez Pariente

Rio de Janeiro
abril de 2008



Sonia Letichevsky

**Síntese e Caracterização das Zeólitas Mordenita,
Ferrierita e ZSM-5 Nanocristalinas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio.

Prof. Antônio Souza de Araújo

Departamento de Química - UFRN

Prof. Lindoval Domiciano Fernandes

Departamento de Tecnologia Química - UFRRJ

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Paula Mendes Jardim

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Patrícia Lustoza de Souza

CETUC – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 30 de abril de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador

Sonia Letichevsky

Graduou-se em Engenharia Química na Pontifícia Universidade Católica em 2002. Possui mestrado em Química Analítica Inorgânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2004). Publicou trabalhos referentes ao tema estudado no doutorado. Dentre eles: “Efeito dos parâmetros da síntese hidrotérmica no tamanho dos cristalitos da zeólita mordenita” *XXI SICAT - Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2008, Málaga* e “Caracterização de uma zeólita mordenita com tamanho de cristal na faixa nanométrica” *14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas*.

Ficha Catalográfica

Letichevsky, Sonia

Síntese e caracterização das zeólitas mordenita, ferrierita e ZSM-5 nanocristalinas / Sonia Letichevsky ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva ; co-orientador: Joaquim Pérez Pariente. – 2008.

144 f. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Síntese hidrotérmica 3. Mordenita. 4. Ferrierita. 5. ZSM-5. 6. Cristalinos nanométricos. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pérez Pariente, Joaquim. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Para aquela que me proporcionou a descoberta de uma grandeza infinita, o amor. Minha companheira de todas as horas, minutos e segundos seja fisicamente ou em pensamento, Gabriela Letichevsky Fontes.

Agradecimentos

A minha orientadora Maria Isabel Pais da Silva ao meu co-orientador Joaquín Pérez Pariente pelo apoio ao longo do processo.

Ao Henrique Meira da Silva, Ronaldo P. da Silva, Daniele S. Abdala e Sandra Decourt R. de Barros, Felipe R. de Mansoldo, J. Victor T. de Azevedo pela assistência em diversas análises.

Ao Roberto Ribeiro de Avillez pelo suporte na interpretação dos resultados de DRX, por me fornecer diversas oportunidades e por seu reconhecimento do meu esforço.

A Sonia M. C. de Menezes e a Naira M. da S. Ruiz pelas análises de RMN MAS, a Valéria B. Nunes pelas análises de AFM, a Raquel García pela realização das análises de MEV e ao Jhonny Flores e Carla R. Moreira pelas análises de MET.

Aos meus tão queridos pais, irmã, avó, sobrinhos e filha pelos momentos de descontração e alegria além da ajuda cotidiana fundamental.

Aos meus amigos por sempre torcerem e acreditarem no meu potencial além de entenderem e perdoarem minhas tantas ausências.

Ao meu príncipe por seu amor, sua imensa compreensão, força e apoio incondicional tão importantes no momento de finalização.

Aos queridos componentes da Comissão Examinadora.

A CAPES e PUC-Rio pela bolsa de desempenho concedida durante todo o doutorado e ao CNPq pela bolsa sanduíche proporcionada para que parte do trabalho tenha sido realizada na Espanha.

A D''s por não me abandonar em momento algum.

Resumo

Letichevsky, Sonia; Silva, Maria Isabel Pais da Pariente, Joaquín Pérez. **Síntese e Caracterização das Zeólitas Mordenita, Ferrierita e ZSM-5 Nanocristalinas**. Rio de Janeiro, 2008. 144p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, as zeólitas mordenita, ferrierita e ZSM-5 foram preparadas através de síntese hidrotérmica com a variação dos parâmetros fontes de alumínio e silício, quantidade de água, utilização de sementes, temperatura e tempo de cristalização com a finalidade de obter zeólitas nanocristalinas. As amostras preparadas foram caracterizadas por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X com refinamento através do método de Rietveld, adsorção física de N₂, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁷Al e ²⁹Si. Para se obter um controle do tamanho de cristal foi importante encontrar um equilíbrio entre temperatura e tempo de síntese. A fonte de alumínio mais adequada seria o aluminato de sódio enquanto que a de silício variou de acordo com tipo de zeólita. Foram obtidas amostras de mordenita de tamanho médio de cristalito entre 56 e 292 nm com diferentes percentuais de cristalinidades. As amostras de ferrierita preparadas possuíam tamanho médio de cristalito entre 61 e 82 nm. Já em relação à ZSM-5, foram obtidas uma amostra de tamanho médio de cristalito de 46 nm e uma de 58 nm. Este estudo mostrou a necessidade do conhecimento aprofundado da influência dos diversos parâmetros, individualmente, no processo de cristalização de cada uma zeólitas para se obter um controle eficaz do tamanho da zeólita. Finalmente, foi possível propor um mecanismo de cristalização para cada zeólita estudada.

Palavras-chave

Síntese hidrotérmica, mordenita, ferrierita, ZSM-5, cristalitos nanométricos.

Abstract

Letichevsky, Sonia; Silva, Maria Isabel Pais da Pariente, Joaquín Pérez. **Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Mordenite, Ferrierite and ZSM-5 Zeolites.** Rio de Janeiro, 2008. 144p. DSc. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the mordenite, ferrierite and ZSM-5 zeolites were prepared by hydrothermal synthesis, modifying the parameters aluminium and silicium sources, water content, seeding, crystallization time and temperature. The objective was to obtain nanocrystalline zeolites. The prepared samples were characterized by atomic absorption spectrophotometry, X-ray diffraction with Rietveld refinement, N₂ physical adsorption, atomic force microscopy, scanning electronic microscopy, transmission electronic microscopy and ²⁷Al and ²⁹Si solid state nuclear magnetic resonance. To achieve crystal size control it was important to find the equilibrium between synthesis time and temperature. Sodium aluminate was found to be the most suitable aluminium source. As for the silicium source, each zeolite type had a more suitable source. Mordenite samples with crystallite size between 56 and 292 nm and different crystallinity percentages were obtained. Ferrierite samples with crystallite size between 61 and 82 nm were obtained. Two ZSM-5 samples with crystallite size of 46 nm and 58 nm were prepared. This study showed that to obtain an efficient crystal size control, it is necessary to have a deep knowledge of the influence of all individual parameters in each zeolite's crystallization process. Finally, it was possible to propose a crystallization mechanism to each zeolite studied.

Keywords

Hydrothermal synthesis, mordenite, ferrierite, ZSM-5, nanometric crystallites.

Sumário

1 . Introdução	18
1.1. Nanotecnologia	18
1.1.1. Aplicações e Produtos da Nanotecnologia	19
1.1.2. Catalisadores Compostos por Nanopartículas Metálicas	20
1.1.3. Óxidos Nanométricos	21
1.2. Zeólitas	22
1.2.1. Zeólitas Nanocristalinas	24
2. Revisão Bibliográfica	25
2.1. Mordenita	25
2.2. Ferrierita	27
2.3. ZSM-5	29
2.4. Mecanismos de Cristalização de Zeólitas	30
2.5. Vantagens do Uso de Zeólitas Nanocristalinas	33
2.6. Síntese e Caracterização de Nanozeólitas	34
2.7. Aplicação de Nanozeólitas na Preparação de Materiais Estruturados	46
3. Metodologia Experimental	50
3.1. Síntese das Zeólitas	50
3.1.1. Mordenita	50
3.1.2. Ferrierita	53
3.1.3. ZSM-5	55
3.1.3.1. Síntese das Sementes de ZSM-5	55
3.1.3.2. Síntese da ZSM-5	56
3.2. Caracterização das Zeólitas	58
3.2.1. Composição Química	58
3.2.2. Propriedades Texturais	58
3.2.3. Difração de raios-X (DRX)	58
3.2.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido	59

3.2.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	59
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. Mordenita	61
4.1.1. Difração de raios-X	61
4.1.2. Propriedades Texturais	68
4.1.3. Composição Química	72
4.1.4. RMN no Estado Sólido de ^{27}Al e ^{29}Si	73
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.1.6. Microscopia de Força Atômica	85
4.1.7. Microscopia de Eletrônica de Transmissão	87
4.1.8. Influência da Fonte de Alumínio	92
4.1.9. Influência da Fonte de Silício	92
4.1.10. Influência da Temperatura de Síntese	93
4.1.11. Influência do Tempo de Síntese	93
4.2. Ferrierita	96
4.2.1. Difração de raios-X	96
4.2.2. Propriedades Texturais	100
4.2.3. Composição Química	102
4.2.4. RMN no Estado Sólido de ^{27}Al e ^{29}Si	103
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	106
4.2.6. Microscopia de Eletrônica de Transmissão	111
4.2.7. Influência da Fonte de Alumínio	116
4.2.8. Influência da Fonte de Silício	116
4.1.9. Influência da Temperatura de Síntese	117
4.1.10. Influência do Tempo de Síntese	117
4.2.11. Influência da Quantidade de Água	118
4.3. ZSM-5	119
4.3.1. Difração de raios-X	119
4.3.2. Propriedades Texturais	123
4.3.3. Composição Química	124

4.3.4. RMN no Estado Sólido de ^{27}Al e ^{29}Si	125
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	128
4.3.6. Microscopia de Eletrônica de Transmissão	129
5. Conclusões	136
6. Sugestões	138
7. Referências Bibliográficas	139
8. Apêndice	143
8.1. Mordenita	143
8.2. Ferrierita	144
8.3. ZSM-5	144

Lista de figuras

Figura 1. Escala de nanômetro a milímetro.	18
Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de óxido de ferro (Chertok e col., 2008).	22
Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de BaTiO ₃ nanométrico (O'Brien e col., 2001).	22
Figura 4. Estrutura da zeólita mordenita na direção [001].	25
Figura 5. Anéis da zeólita mordenita de (a) 12 membros e (b) 8 membros observados perpendicularmente à direção [001].	26
Figura 6. Estrutura da zeólita ferrierita observada nas direções: (a) [001]; (b) [100] e (c) [010].	27
Figura 7. (a) Anéis de 10 membros observados perpendicularmente à direção [001] e (b) anéis de 8 membros observados perpendicularmente à direção [010] referentes à zeólita ferrierita.	27
Figura 8. Rede da zeólita ZSM-5 observada nas direções (a) [010] e (b) [100].	29
Figura 9. (a) Canais retilíneos de 10 membros e (b) complexo de 10 anéis vistos na direção [100] da zeólita ZSM-5.	30
Figura 10. Imagens de MET de nanocristais de zeólita Y sintetizadas por 75 h a 100 °C. A razão (TMA) ₂ O/Al ₂ O ₃ nas amostras é (a) 2,39 e (b) 3,58 (Holmberg e col. 2003).	35
Figura 11. Imagens de MEV das zeólitas (a) nanomordenita obtida a partir da Na-magadiita a 175 °C por 24 h e (b) mordenita comercial (Selvam e col., 2004).	35
Figura 12. (a) difratogramas de raios-X de diversas amostras de mordenita, (b) FESEM (MEV com alta resolução) e (c) MET da zeólita mordenita nanocristalina (Hincapie e col., 2004).	37
Figura 13. Difratogramas de raios-X das amostras a) ferrierita convencional e b) ferrierita submicrométrica (Venkatathri, 2004).	38

- Figura 14.** Imagens de MEV de amostras de zeólita silicalita-1 com tamanho de cristal igual a (a) 1000 nm; (b) 300 nm; (c) 149 nm; (d) 74 nm (e) 39 nm e (f) 20 nm (Song e col., 2004). 38
- Figura 15.** Imagens de MEV dos nanocristais obtidos da zeólita (a) silicalita-1 e (b) Y. (Song e col., 2005). 40
- Figura 16.** (a) Imagem de MEV da zeólita Y nanocristalina; (b) e (c) Representação esquemática do sistema de estocagem de NO_x na forma de nitrato e nitrito promovido pela área interna da zeólita Y. 41
- Figura 17.** Imagens de MET da silicalita-1 (Ravishankar e col., 1999). 42
- Figura 18.** Imagens de MEV de da zeólita MFI utilizando-se como fonte de sílica (a) TEOS (10 h / 90°C) e (b) sílica precipitada (15 h / 90°C). A escala corresponde a 500 nm (Mintova e col., 2003). 43
- Figura 19.** Imagens de MET de amostras de ZSM-5 preparadas por (a) 12 h, (b) 22 h, (c) 48 h e (d) 108 h (Van Grieken e col., 2000). 44
- Figura 20.** Mecanismo de cristalização da zeólita ZSM-5 proposto por Van Grieken e col. (2000). 45
- Figura 21.** Imagens de MEV de zeólitas ZSM-5 preparadas através do método desenvolvido por (a) Van Grieken e col. (2000) e (b) Reding e col. (2003) (Reding e col., 2003). 46
- Figura 22.** Ilustração esquemática da preparação de um filme zeolítico suportado (Tosheva e col., 2005). 47
- Figura 23.** Imagens de MET do material mesoporoso JLU-20-S (Li D. e col., 2005). 49
- Figura 24.** Difratogramas de raios-X das amostras: **A** (a) mor 5, (b) mor 3, (c) mor 2 e (d) mor gel; **B** (a) mor 4, (b) mor gel2 (c) mor 1 e (d) mor 6; **C** (a) mor 11 e (b) mor 12. 60
- Figura 25.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) mor 5, (b) mor 10, (c) mor 9, (d) mor 8, (e) mor 7 e (f) mor 6; **B** (a) mor 3 e (b) mor 1; **C** (a) mor 4 e (b) mor 2. 61
- Figura 26.** Difratogramas de raios-X das amostras **A** (a) mor gel, (b) mor 5, (c) mor gel2 e (d) mor 6; **B** (a) mor Aip e (b) mor 3; **C** (a) mor gel e (b) mor gelAip. 61

Figura 27. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) mor H ₂ O e (b) mor 5.	62
Figura 28. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) mor 14 e (b) mor 13.	62
Figura 29. Tempo de síntese versus cristalinidade das amostras de mordenita.	65
Figura 30. Temperatura de síntese versus cristalinidade das amostras de mordenita.	65
Figura 31. Tamanho de cristalito versus cristalinidade das amostras de mordenita.	66
Figura 32. Área específica BET versus cristalinidade das amostras de mordenita.	68
Figura 33. Espectros RMN MAS ²⁷ Al das amostras (a) mor 5, (b) mor H ₂ O e (c) mor 9.	72
Figura 34. Espectros RMN MAS ²⁹ Si das amostras (a) mor 5, (b) mor H ₂ O e (c) mor 9.	73
Figura 35. Imagens de MEV da amostra mor 5.	75
Figura 36. Imagens de MEV da amostra mor 9.	76
Figura 37. Imagens de MEV da amostra mor 10.	77
Figura 38. Imagens de MEV da amostra mor 11.	78
Figura 39. Imagens de MEV da amostra mor 12.	78
Figura 40. Imagens de MEV da amostra mor Aip.	79
Figura 41. Imagens de MEV da amostra mor gel.	80
Figura 42. Imagens de MEV da amostra mor gel2.	80
Figura 43. Imagens de MEV da amostra mor H ₂ O.	81
Figura 44. Imagens de AFM da amostra mor 9.	84
Figura 45. Imagens de AFM da amostra mor 5.	84
Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos padrões de difração de elétrons da amostra mor 5.	86
Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra mor 5.	87
Figura 48. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos padrões de difração de elétrons da amostra mor 11.	89

Figura 49. Difrátogramas de raios-X das amostras A (a) fer 4, (b) fer 3, (c) fer 2 e (d) fer 1; B (a) fer gel2 e (b) fer gel; C (a) fer Aip6, (b) fer Aip5, (c) fer Aip4, (d) fer Aip3, (e) fer Aip2 e (f) fer Aip.	95
Figura 50. Difrátogramas de raios-X das amostras A (a) fer 2 e (b) fer gel; B (a) fer 2 e (b) fer Aip.	95
Figura 51. Difrátogramas de raios-X das amostras A (a) fer Aip6 e (b) fer H ₂ O Aip; B (a) fer 3 e (b) fer H ₂ O.	96
Figura 52. Difrátogramas de raios-X da (a) fer 3 e (b) fer 160.	97
Figura 53. Espectros RMN MAS de ²⁷ Al da (a) fer 4 e (b) fer 2.	102
Figura 54. Espectros RMN MAS ²⁹ Si da (a) fer 4 e (b) fer 2.	103
Figura 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 3.	105
Figura 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 4.	106
Figura 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer 2.	107
Figura 58. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra fer Aip6.	108
Figura 59. Imagens de MET de cristais da amostra fer 3.	110
Figura 60. Imagens de MET de cristais da amostra fer 3 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.	111
Figura 61. Imagens de MET da amostra fer 3.	112
Figura 62. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra fer Aip6.	114
Figura 63. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) Z_2S1, (b) Z_S2, (c) Z_ST1.	118
Figura 64. Difrátogramas de raios-X das amostras A (a) Z_S1 e (b) Z_2S1 B (a) Z_ST3, (b) Z_ST2 e (c) Z_ST1.	118
Figura 65. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) Z_2S1 e (b) Z_170°C.	119
Figura 66. Difrátograma de raios-X da amostra Z_80°C.	119
Figura 67. Espectros de RMN MAS de ²⁷ Al das amostras (a) Z_S2 e (b) Z_2S1.	124

Figura 68. Espectros de RMN MAS de ^{29}Si das amostras (a) Z_S2 e (b) Z_2S1.	125
Figura 69. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z_2S1.	127
Figura 70. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Z_2S1 evidenciando a morfologia das partículas.	128
Figura 71. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e em campo escuro da amostra Z_2S1.	129
Figura 72. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de partículas da amostra Z_2S1 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.	130
Figura 73. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Z_S1.	131
Figura 74. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de partículas da amostra Z_S1 e seus respectivos padrões de difração de elétrons.	132
Figura 75. Imagens de alta resolução de um cristal da Z_S1.	133
Figura 76. Difratoograma de raios-X de uma amostra de mordenita analisado no programa TOPAS.	142
Figura 77. Difratoograma de raios-X de uma amostra de ferrierita analisado no programa TOPAS.	143
Figura 78. Difratoograma de raios-X de uma amostra de ZSM-5 analisado no programa TOPAS.	144

Lista de tabelas

Tabela I. Temperatura, tempo de cristalização e fontes de silício e alumínio utilizados na síntese das amostras de mordenita.	52
Tabela II. Temperatura, tempo de cristalização e fontes de silício e alumínio utilizados nas sínteses das amostras de ferrierita.	55
Tabela III. Tempo, fonte de silício e agente direcionador utilizados na preparação das sementes de ZSM-5.	56
Tabela IV. Temperatura, tempo de cristalização e sementes utilizadas na preparação das amostras de ZSM-5.	57
Tabela V. Fases identificadas nas amostras de mordenita analisadas e tamanho médio do cristalito da fase mordenita.	64
Tabela VI. Propriedades texturais das amostras de zeólita mordenita preparadas.	68
Tabela VII. Razão Si/Al das zeólitas mordenita preparadas.	72
Tabela VIII. Áreas dos picos referentes aos diferentes grupos silanol.	75
Tabela IX. Razão Si/Al na rede da zeólita obtida pelo espectro RMN MAS ²⁹ Si.	75
Tabela X. Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra mor Aip.	83
Tabela XI. Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra mor 9.	84
Tabela XII. Fases identificadas nas amostras de zeólita ferrierita analisadas e tamanho médio do cristalito da fase ferrierita.	98
Tabela XIII. Propriedades texturais das amostras de zeólita ferrierita preparadas.	100
Tabela XIV. Razão Si/Al das amostras de zeólita ferrierita.	102
Tabela XV. Tipo e quantidade de espécies de alumínio presentes nas amostras de zeólita ferrierita analisadas.	104
Tabela XVI. Intensidades dos picos referentes aos diferentes grupos silanol e a razão entre os mesmos.	105

Tabela XVII. Razão Si/Al na rede das amostras de zeólita ferrierita obtidas pelo espectro RMN MAS de ²⁹ Si.	105
Tabela XVIII. Teores de alumínio e silício obtidos por EDX e razão Si/Al da amostra fer Aip6.	110
Tabela XIX. Cristalinidade, tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de rede das amostras Z_S2 e Z_2S1.	121
Tabela XX. Propriedades texturais das amostras de zeólitas ZSM-5 preparadas.	123
Tabela XXI. Razão Si/Al das amostras preparadas.	124
Tabela XXII. Intensidades dos picos referentes aos diferentes grupos silanol e a razão entre os mesmos.	126
Tabela XXIII. Razão Si/Al na rede das zeólitas obtida pelo espectro RMN MAS de ²⁹ Si.	127