

1. Introdução

1.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é a pesquisa e desenvolvimento da tecnologia a nível atômico, molecular ou macromolecular na escala de tamanho na faixa entre 1 e 100 nm envolvendo a criação e utilização de estruturas, dispositivos e sistemas que possuem propriedades e características inovadoras devido ao seu tamanho. Um nanômetro é um bilionésimo do metro e para fins comparativos, pode-se considerar que a largura do fio de cabelo humano é aproximadamente 80.000 nm e que uma partícula de tamanho nanométrico é menor do que uma célula viva e apenas pode ser observada com microscópios potentes (figura 1).

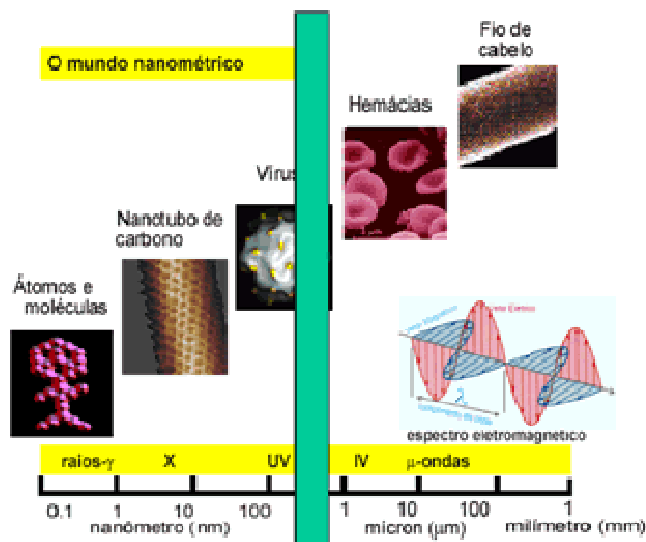


Figura 1. Escala de nanômetro a milímetro.

As propriedades dos produtos manufaturados dependem da forma como seus átomos estão dispostos. Se os átomos do carvão, por exemplo, são reorganizados, obtêm-se grafite ou até mesmo diamante. Já ao rearranjar átomos de sílica com adição de impurezas, podem-se obter *chips* de computadores. Com a nanotecnologia, uma maior quantidade de produtos a custos mais baixos pode ser produzida. Porém, a nível molecular, ainda se produzem grandes camadas de

átomos não acessíveis e desorganizadas. A nanotecnologia possibilita o rearranjo dos átomos na forma desejada e, em casos especiais, já se podem ordenar átomos e moléculas exatamente como se deseja. Algumas análises teóricas esclarecem que se pode fazer ainda mais como, por exemplo, arranjar e rearranjar átomos e moléculas da mesma forma como se arranjam blocos de *lego*. Sendo assim, seria possível construir produtos com praticamente todos os átomos em seus devidos lugares sem grandes custos.

A pesquisa e o desenvolvimento no campo da nanotecnologia pretendem manipular estruturas de escala nanométrica e, então, integrá-las em componentes de materiais e sistemas maiores. As possibilidades são praticamente intermináveis e prevê-se que a nanotecnologia terá um efeito mais profundo na sociedade futura do que os automóveis, aviões, televisões e computadores no século XX. Alguns dos maiores avanços iniciais são esperados para a: (i) área da cinética química aumentando as taxas de reações pelo uso de nanocatalisadores em processos catalíticos e; (ii) integração de funções eletrônicas moleculares com a tecnologia de silício (Gai e col., 2002).

1.1.1. Aplicações e Produtos da Nanotecnologia

As nanopartículas são usadas em uma série de indústrias como às relacionadas à eletrônica, magnetismo, biomédica, farmacêutica, cosmética, energia e catálise. Atualmente já existem alguns produtos disponíveis que se beneficiam das propriedades singulares dos materiais em nanoescala como, por exemplo:

- Peças de carro (maior resistência);
- Tintas e revestimentos para a proteção anti-corrosão, arranhões e radiação;
- Revestimentos de proteção e redução da luz para lentes de óculos e carros;
- Ferramentas metálicas de corte;
- Cosméticos;
- Bolas de tênis com alta durabilidade;
- Raquetes de tênis mais resistentes e mais leves;
- Tecidos que não mancham;
- Conversores catalíticos de automóveis, entre muitas outras.

As nanopartículas têm sido amplamente utilizadas na catálise uma vez que a alta área de superfície dos catalisadores metálicos de tamanho nanométrico melhora o desempenho das reações. A maior reatividade dessas partículas menores reduz a quantidade de catalisador necessário para obter os produtos desejados, resultando então em um menor custo de produção. A indústria de óleo utiliza catalisadores em nanoescala para o refino de petróleo, enquanto que a indústria automobilística reduz seus custos usando partículas de platina de tamanho nanométrico no lugar de partículas maiores nos conversores catalíticos utilizados para diminuir as emissões poluentes.

1.1.2. Catalisadores Compostos por Nanopartículas Metálicas

Quando o tamanho das partículas metálicas se torna cada vez menor, novos efeitos aparecem. Alguns desses fenômenos são relacionados à transição do comportamento do estado sólido para as propriedades atômicas/moleculares, que são chamados de nanoefeitos reais. Estes são baseados no fato de que as dimensões das partículas se tornam tão pequenas que para partículas menores do que o livre caminho médio do elétron, a estrutura da banda eletrônica pode mudar de forma significativa com o tamanho de partícula e materiais como o ouro, que são, geralmente inertes quimicamente, podem se tornar ativos como catalisadores (Weber e col., 2003). Valden e col. (1998) encontraram que as nanopartículas de ouro com tamanho de 3 a 5 nm apresentam uma boa atividade catalítica na reação de oxidação do monóxido de carbono (CO).

Tem sido observado que a adição do prefixo nano a muitos termos técnicos é uma prática relativamente recente que começou com a introdução do nanômetro substituindo o angstrom como uma unidade microscópica. Apesar da nanociência ter iniciado formalmente a partir deste evento, está claro que os materiais com tamanhos nanométricos vêm sendo estudados há muito tempo, principalmente na área da catálise. Na verdade, a catálise industrial incorporou nanopartículas desde seu início, por volta do século XX, pois, nanopartículas sempre foram componentes importantes de catalisadores metálicos suportados. Neste caso, partículas metálicas de tamanho na faixa de 1-10 nm são depositadas na superfície

externa e/ou nos poros de materiais inertes ou não. Ainda há muito para se aprimorar nesta área obtendo-se benefícios a curto prazo para as indústrias química, petroquímica e para as refinarias (Pernicone, 2003).

O controle do tamanho da nanopartícula de metal é de suma importância para o desempenho de qualquer catalisador industrial baseado em metais suportados (Gai e col., 2002). Esse controle é geralmente exercido através da manipulação precisa de diversas variáveis, tais como: natureza do precursor, natureza química e área específica do suporte, quantidade e distribuição do metal, promotores de dispersão, utilização do método de impregnação e tratamentos térmicos. Deve ser ressaltado que algumas variáveis estão geralmente inter-relacionadas tornando, portanto, difícil a mudança de uma apenas variável de cada vez.

Os catalisadores compostos por nanopartículas são altamente ativos uma vez que a maior parte da superfície das partículas pode estar disponível para a catálise, o que não acontece com os materiais mássicos.

1.1.3. Óxidos Nanométricos

Os óxidos nanométricos inorgânicos possuem aplicações em várias áreas, envolvendo catalisadores, sensores, pigmentos, membranas e tecnologias de separação. Estes óxidos podem ser preparados por diversos métodos químicos e físicos. Processos não convencionais têm sido descritos, considerando novos métodos de síntese como a utilização de microondas e também mecanismos envolvendo homogeneização como, por exemplo, sol-gel, co-precipitação, entre outras.

Um exemplo de óxido nanométrico é o óxido de ferro que está sendo testado para melhorar as imagens de pacientes obtidas por ressonância magnética. Injetando nanopartículas de óxido de ferro em pacientes, antes da realização de um exame de MRI (Imagem de Ressonância Magnética), obtém-se uma melhora no contraste da imagem. Além disso, diversos grupos tentam utilizar nanopartículas magnéticas para as bio e nanotecnologias (Chertok e col., 2008).

Alguns exemplos de óxidos nanométricos descritos na literatura estão representados nas figuras 2 e 3.

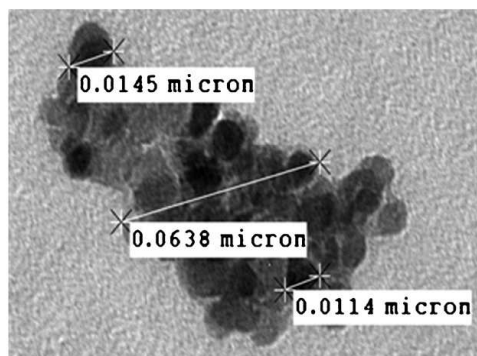


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de óxido de ferro (Chertok e col., 2008).

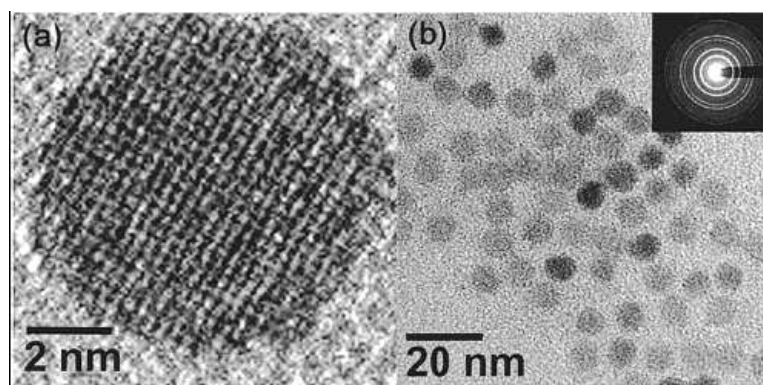


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de BaTiO₃ nanométrico (O'Brien e col., 2001).

1.2. Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente por Cronstedt em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, predominantemente sódio e cálcio. O termo zeólita (*zeo* e *lithos*) vem do grego e significa pedra que ferve. Na ocasião de sua descoberta, Axel Cronstedt, utilizando um pequeno maçarico, descobriu um minério poroso (hoje conhecido como estilbita) que se decompunha eliminando vapor d'água (Afonso e col., 2004).

Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e, portanto,

rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas eram muito intensas (Luna e Schuchardt, 2001). A partir de então, considerou-se o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Em 1980 já haviam sido identificadas cerca de 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (Gianetto, 1990). As zeólitas sintéticas são mais vantajosas para a utilização na indústria, pois as naturais apresentam, em sua grande maioria, impurezas indesejáveis; além de uma composição química variável e finalmente, podem-se otimizar as características das zeólitas sintéticas de acordo com a aplicação desejada.

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Sua estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) e alumínio ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) unidos nos vértices por átomos de oxigênio, e contém canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Cada AlO_4 na rede acarreta o surgimento de uma carga negativa, que é contra-balanceada por um cátion. Esses cátions (normalmente K^+ , Na^+ ou Ca^{2+}) são chamados de cátions de compensação e são capazes de se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions.

As zeólitas são utilizadas em diversos processos industriais como estocagem de gás, catálise e troca iônica (Barton e col., 1999; Cracknell e col., 1993). A estrutura complexa de canais das zeólitas permite que as mesmas apresentem diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, de produto, de reagente, e de estado de transição. Sendo assim, a zeólita escolhida corretamente para uma dada reação, pode ser usada diretamente com a finalidade de obter o produto desejado, evitando assim, reações secundárias indesejáveis (Corma, 1997). Mais de 130 zeólitas já foram descritas e este número tende a crescer assim como as suas propriedades e aplicações (Bäerlocher, 2001) que dependem da composição química (isto é, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), tamanho de cristal, espessura do cristal, entre outras (Geier e col. 2001; Davis, 1993; Slater e Catlow, 2001). A busca por novas propriedades de zeólitas conhecidas continua a ser objeto de pesquisa científica e a última tendência é a síntese de material zeolítico com baixa dimensionalidade abrangendo a faixa de 5-100 nm (Tosheva e Valtchev, 2005). Para a obtenção destes materiais, deve-se levar em consideração uma rede complexa de variáveis

experimentais, tais como, tempo e temperatura de síntese, fontes de alumínio e silício, razão Si/Al, presença de sementes, entre outras, objetivando aperfeiçoar o desempenho do catalisador (Dyer, 1998).

1.2.1. Zeólitas Nanocristalinas

As zeólitas nanocristalinas podem ser usadas na fabricação de membranas zeolíticas e materiais porosos ordenados para usos industriais (Zhu e col., 1998).

Os catalisadores ácidos sólidos, como as zeólitas, muitas vezes exibem atividade insuficiente e/ou rápida desativação principalmente devido a baixa eficiência na difusão. O transporte lento nos microporos da zeólita pode levar a taxas de reação lentas ou reações secundárias paralelas indesejáveis como resultado de longos tempos de residência. Uma forma de evitar essas limitações difusionais é diminuir o caminho de difusão nos microporos. Os catalisadores compostos por zeólitas podem ser mais eficientes quando os cristais são menores ou quando uma rede de microporos secundária é gerada com uma matriz primária de poros mais largos (Majano e col., 2005).

Considerando a potencialidade de aplicação e a possibilidade de elucidar aspectos não totalmente esclarecidos da síntese de zeólitas, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar zeólitas do tipo mordenita, ferrierita e ZSM-5 com cristais na faixa nanométrica, comparando suas características com as de zeólitas convencionais de tamanho micrométrico. Assim, foram verificadas as influências de diversos parâmetros de síntese, tais como tempo, temperatura, fonte de silício e alumínio, presença de sementes e teor de água nas propriedades resultantes das zeólitas preparadas. As zeólitas tipo mordenita, ferrierita e ZSM-5 foram escolhidas, pois contêm sítios ácidos fortes necessários para algumas reações, como, por exemplo, a reação de desidratação de metanol para a síntese de DME e hidrocarbonetos.