

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Mordenita

A mordenita (MOR) é uma zeólita com composição ideal $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e estrutura espacial *Cmcm*. A cela unitária da mordenita possui dimensões $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, e $c = 7,5 \text{ \AA}$ (Shiokawa e col., 1989). A morfologia mais comum da mordenita é caracterizada por agulhas na direção *c* (Haimidi e col., 1999).

A zeólita mordenita possui uma relação $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$ e é formada por dois sistemas de canais de abertura elíptica que se interconectam através da combinação de anéis de cinco tetraedros, com 12 átomos de oxigênio medindo $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, unidos entre si por anéis de quatro tetraedros, com 8 átomos de oxigênio, com diâmetro de $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$, formando cadeias que originam lâminas características da mordenita (figuras 4 e 5).

O sistema poroso que a mordenita possui permite a passagem de pequenas moléculas como N_2 e O_2 em todos os seus poros (difusão tridimensional) e apenas uma difusão de forma unidimensional de moléculas maiores como as orgânicas (Yuvaraj e col., 2004).

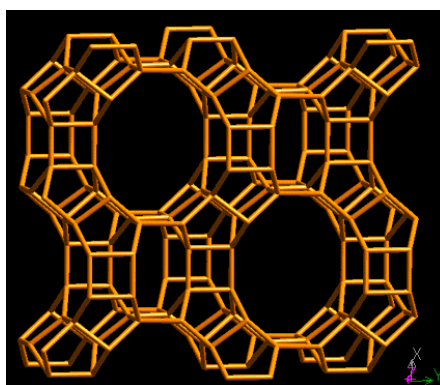


Figura 4. Estrutura da zeólita mordenita na direção [001].

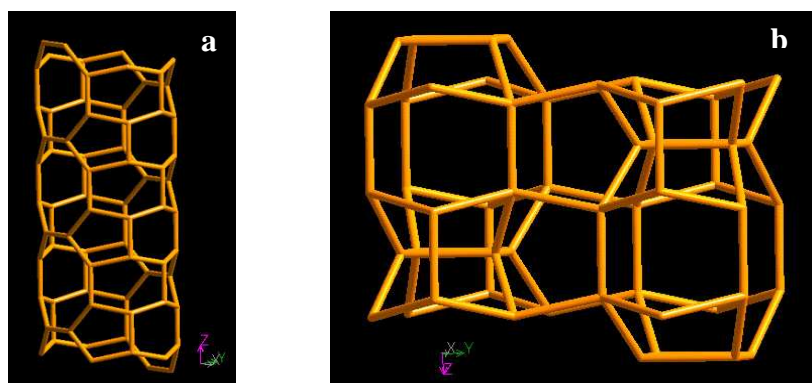


Figura 5. Anéis da zeólita mordenita de (a) 12 membros e (b) 8 membros observados perpendicularmente à direção [001].

A estrutura de poros unidimensional da mordenita impede que uma molécula ultrapasse outra nos canais. Sendo assim, a molécula localizada na entrada do poro bloqueia a entrada ou saída de outras moléculas. O transporte nos poros é, então, retardado por essa difusão unidimensional, mais do que nos sistemas de poros de 2 ou 3 dimensões. Desta maneira, a acessibilidade dos microporos é um tema importante quando se usa a zeólita mordenita, uma vez que se torna, por exemplo, suscetível à desativação devido ao bloqueio de seus canais pela deposição de coque formado durante uma reação catalítica (Lozano-Castello e col., 2006).

A síntese hidrotérmica da mordenita foi primeiramente descrita por Barrer (1948, 1951). Devido a sua alta estabilidade térmica e ácida, a mordenita é utilizada industrialmente na separação por adsorção de misturas de gases ou líquidos e na catálise em processos como alquilação, reforma, hidrocraqueamento, hidroisomerização, entre outros. Além disso, a zeólita mordenita tem sido considerada para aplicações como suporte de materiais semicondutores e sensores (Sohrabnezhad e col., 2007 e Warzywoda e col., 1996).

2.2. Ferrierita

A ferrierita é uma zeólita que pode ser sintetizada nas formas de sílica pura ou aluminossilicato. A zeólita ferrierita (FER) é conhecida desde 1966 (Vaughan) e foi descoberta na natureza por Graham (1918) no Lago Kamloops, Canadá.

A ferrierita é uma zeólita de poros médios que contém anéis de 5 membros que são conectados formando unidades poliédricas que dão origem a sua rede tridimensional (Barrer e Lee, 1969). Já a sua rede bidimensional possui canais que se interconectam com anéis de 10 membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) na direção $[001]$ e de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção $[010]$ (Bäerlocher e col., 2001; Barrer e Lee, 1969) (figuras 6 e 7).

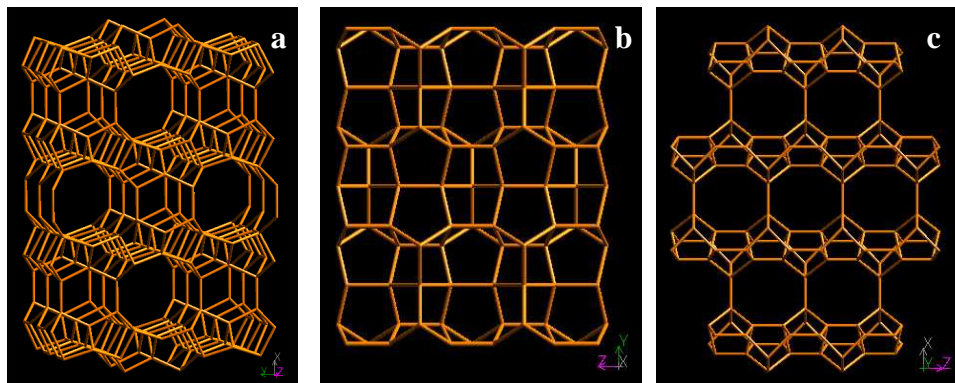


Figura 6. Estrutura da zeólita ferrierita observada nas direções: (a) $[001]$; (b) $[100]$ e (c) $[010]$.

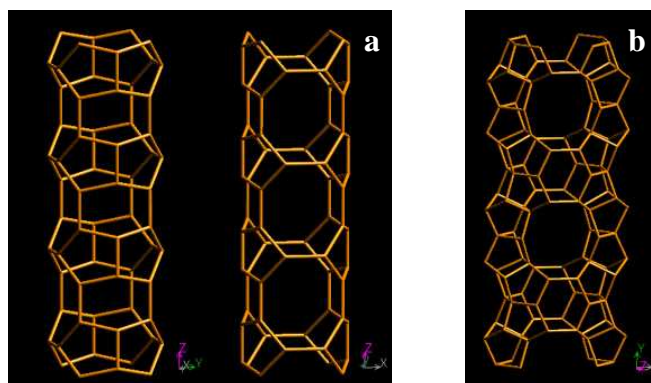


Figura 7. (a) Anéis de 10 membros observados perpendicularmente à direção $[001]$ e (b) anéis de 8 membros observados perpendicularmente à direção $[010]$ referentes à zeólita ferrierita.

Em 1964, Barrer e Marshall (1964) obtiveram uma fase microporosa cristalina a partir do tratamento hidrotérmico de géis de síntese contendo estrôncio na faixa de temperatura de 300 – 450 °C. Este material foi posteriormente anexado como um material com a rede do tipo FER. A partir deste momento, diversos métodos para a síntese da ferrierita foram desenvolvidos, por exemplo, utilizando a etilenodiamina como um agente direcionador de estrutura (Plank e col., 1977).

A estrutura da ferrierita foi descoberta por Vaughan (1966) e Kerr (1966) e sua cela unitária possui parâmetros de rede $a = 19 \text{ \AA}$, $b = 14,3 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$ e as razões Si/Al estão geralmente na faixa de 3,2 – 6,2.

Assim como outras zeólitas, a ferrierita tem uma estrutura bem específica e por esta razão ela é extensivamente usada na indústria petroquímica como um catalisador seletivo de forma para diversas reações. Sua estrutura é estável em tratamentos térmicos, hidrotérmicos e químicos. As principais reações catalíticas que ocorrem com a presença da FER são: isomerização do 1-buteno, craqueamento do n-octano, remoção de NO e desidrogenação oxidativa do propano (Kwak e Sung, 1998; Lee e col., 2000; Sulikowski e col., 1998; Corberan e col., 1996; Lewis e col., 1996).

Uma compreensão completa em relação à estrutura e às propriedades da zeólita ferrierita ainda é importante em função de seu papel como um catalisador comercial de grande valor. A estrutura da zeólita FER natural contendo sílica e alumina foi primeiramente relacionada ao grupo espacial *Immm* (Vaughan, 1966), porém, mais recentemente, Yokomori e col.(2001) concluíram que a ferrierita natural estudada por Vaughan (1966), seria melhor atribuída ao grupo espacial *I222*. Já a ferrierita composta somente por sílica foi estudada por diversas técnicas (Morris e col, 1994; Bull e col., 2003; Darton e col., 2004) que possibilitaram a classificação desse material como pertencente ao grupo espacial *Pnnm*.

2.3. ZSM-5

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), sendo "5" o tamanho da abertura dos poros da zeólita, em angstroms. Esta zeólita faz parte da família pentasil e se caracteriza por apresentar um alto percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) (Gianeto, 1990). A zeólita ZSM-5 apresenta os parâmetros de cela unitária: $a = 20,1 \text{ \AA}$; $b = 19,9 \text{ \AA}$; $c = 13,4 \text{ \AA}$; e possui a fórmula química: $x(\text{TPA})_2\text{O} \cdot y\text{Na}_2\text{O} \cdot z\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde TPA é o tetra-propil-amônio. A estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam aos quais se ingressa por aberturas formadas por anéis de dez membros com diâmetro em torno de 6 \AA . Um dos sistemas é retilíneo ($5,4 - 5,6 \text{ \AA}$) e o outro é sinusoidal ($5,1 - 5,4 \text{ \AA}$). Os canais sinusoidais são paralelos ao eixo $[100]$ com poros elípticos de aberturas com tamanho igual a $5,1 - 5,5 \text{ \AA}$, e os canais retilíneos são paralelos ao eixo $[010]$ com uma abertura (quase circular) de tamanho igual a $5,3 - 5,6 \text{ \AA}$ (Pergher e col., 2005). Este tipo de estrutura descrita é do tipo MFI (*Mobil Five*). Na zeólita ZSM-5, há quatro interseções entre os canais sinusoidais e retilíneos (figuras 8 e 9).

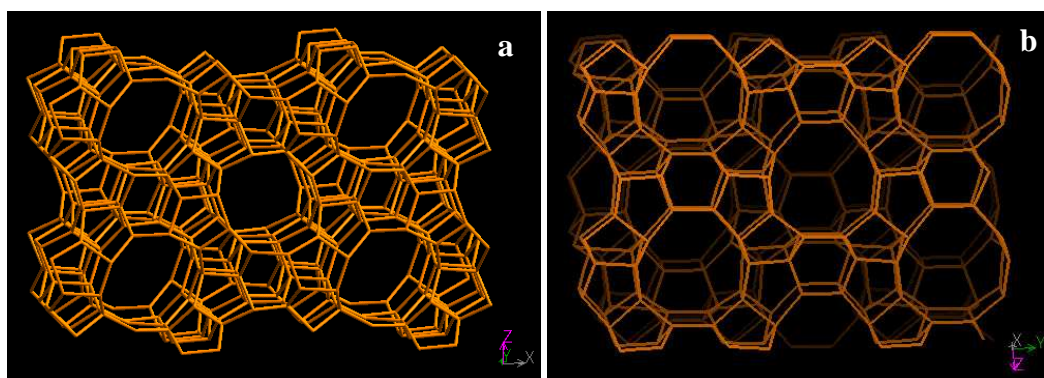


Figura 8. Rede da zeólita ZSM-5 observada nas direções (a) $[010]$ e (b) $[100]$.

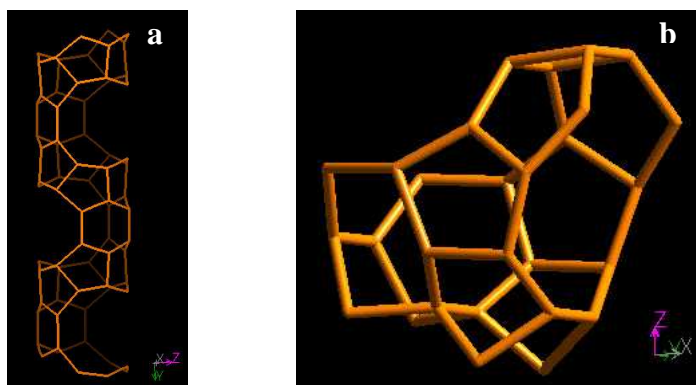


Figura 9. (a) Canais retilíneos de 10 membros e (b) complexo de 10 anéis vistos na direção [100] da zeólita ZSM-5.

As propriedades da zeólita ZSM-5 que a tornam tão importante para aplicações industriais são sua alta estabilidade térmica e ácida, alta seletividade e alta atividade em certas conversões catalíticas, especialmente, no caso de reações envolvendo seletividade de forma. A zeólita ZSM-5 é amplamente usada como catalisador na indústria petroquímica em processos de isomerização, alquilação e aromatização. Além disso, esse tipo de peneira molecular tem grande potencial para o uso na separação de certas fases e líquidos cuja separação é extremamente difícil através de métodos convencionais.

2.4. Mecanismos de Cristalização de Zeólitas

O mecanismo do processo de cristalização, assim como as propriedades das zeólitas como, por exemplo o tamanho de cristal, são influenciados por diversas variáveis, tais como, fonte e quantidade de alumínio e silício, utilização ou não de direcionador de estrutura, natureza dos cátions presentes no meio reacional, pH, temperatura de cristalização, presença de sementes, quantidade de água, etc. O controle do tamanho de cristal é crucial para se monitorar adequadamente a atividade e a seletividade das zeólitas.

O mecanismo convencional proposto para a síntese de zeólitas é normalmente um processo em solução conduzido em duas etapas principais: nucleação (formação do primeiro e bem pequeno grão de cristal) e crescimento de cristal em torno desse núcleo. Porém, para a nucleação homogênea e heterogênea

há diferentes modelos de mecanismos propostos na literatura. Apesar disto, existe um consenso geral sobre o crescimento do cristal através da incorporação progressiva de espécies solúveis em torno desse núcleo previamente formado.

A formação da zeólita ainda não é totalmente conhecida, sendo, portanto, muito interessante a realização de estudos sobre a síntese de zeólitas, pois não há um único mecanismo universal que descreva todos os processos de cristalização das diversas zeólitas. Os dois principais mecanismos propostos de formação de zeólitas são: (i) mecanismo de transporte em solução (Yang e col., 2004 e Caputo e col., 2000) e (ii) mecanismo de transformação sólido-hidrogel (Cambor e col., 1996; Ogura e col., 2003)

Os cristais de zeólitas obtidos por soluções, geralmente, não são formados via mecanismos clássicos, mas sim por rotas mais complexas, principalmente para sistemas zeolíticos em que o meio de reação não é homogêneo e os processos de nucleação e crescimento do cristal envolvem diversos equilíbrios simultâneos e etapas de condensação. Muitos estudos ainda estão sendo feitos para que se compreenda em detalhes quais são os fatores que controlam a cristalização da zeólita para, então, ser possível controlar, de forma eficiente, a síntese desses materiais.

Partindo-se do pressuposto de que em um sistema fechado, o aumento do número de núcleos viáveis leva à redução do tamanho de cristal final, então, a formação dos nanocristais de zeólita requer condições que favoreçam a nucleação e não o crescimento do cristal no sistema. Além disso, os nanocristais de zeólita têm de ser recuperados com o mínimo de agregação, quando se deseja obter uma suspensão coloidal estável. As suspensões de zeólita sintetizadas são, geralmente, purificadas pela repetição da centrifugação a alta velocidade e redispersão em líquido utilizando um banho de ultrassom com o objetivo de evitar a agregação. O tamanho e a distribuição do tamanho de cristal podem ser obtidos através de técnicas de caracterização como, por exemplo, a difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Tosheva e col., 2005).

A maioria das sínteses de nanocristais de zeólitas têm sido feitas a partir de soluções límpidas nas quais apenas partículas amorfas subcoloidais ou discretas estão presentes. Além disso, são empregadas temperaturas de cristalização relativamente baixas, para minimizar o tamanho de cristal final, e favorecer a

nucleação, pois, a energia de ativação necessária para o crescimento do cristal é geralmente maior que a necessária para a nucleação (Feoktistova e col., 1989 e Mintova e Valtchev, 1993).

Os sistemas contendo gel também podem produzir pequenos cristais com tamanhos individuais nanométricos. Porém, os cristais dessas sínteses podem formar agregados de tamanho maior e alargar a distribuição de tamanho de partículas. As suspensões preparadas a partir de gel, geralmente, não possuem as características de suspensões coloidais, pois tendem a sedimentar. A preparação de partículas de zeólitas de tamanho nanométrico com estreita distribuição de tamanho de partículas, a partir de precursores hidrogel, requer a utilização de precursores altamente reativos e uniformes. Além da distribuição uniforme e da grande quantidade de núcleos, os processos de dissolução e recristalização nesses sistemas têm de ser minimizados. Em geral, para favorecer a nucleação e não o crescimento dos cristais no sistema, as sínteses são realizadas em uma temperatura de cristalização moderada.

Conhecer a localização dos núcleos da zeólita acessíveis que promovem a cristalização poderia ajudar a esclarecer os eventos subsequentes que ocorrem no processo de cristalização da zeólita. Subotic e col. (1985 e 1989) desenvolveram o modelo de “nucleação autocatalítica” no qual os núcleos são liberados durante a dissolução da fase gel no processo de cristalização da zeólita. Desenvolvimentos posteriores a esse modelo revelaram que ele pode ser aplicado com sucesso apenas em relação aos núcleos que estão localizados perto da superfície externa das partículas de gel (Thompson, 1992 e Gontier e col., 1993).

Geralmente, as sínteses de zeólitas são realizadas na faixa de temperatura de 90-200 °C e duram desde diversas horas até semanas (Breck, 1974 e Szostak, 1992). Sabe-se, porém, que o envelhecimento sob condições ambientes produz um efeito pronunciado no processo de cristalização subsequente. Alguns grupos sugeriram que a etapa de envelhecimento resulta na formação de núcleos acessíveis o que induz à cristalização quando a temperatura é aumentada (Barrer, 1982; Subotic e Graovac, 1985; Gora e col., 1997). Usando um sistema inorgânico convencional, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, sem direcionador de estrutura, Sand e col. (1987) sintetizaram a zeólita do tipo A com cristalinidade igual a 70 - 80 % após 28 dias de síntese à temperatura ambiente. A longa duração dessas sínteses e a transformação parcial do gel inicial em zeólita não permitem aplicações práticas.

Porém, a redução do tempo de síntese combinada com a conversão total do sistema inicial em material com estrutura zeolítica, à temperatura ambiente, poderia tornar essas sínteses úteis uma vez que poderiam ser utilizadas para a investigação do mecanismo de formação da zeólita. Além disso, a cinética lenta do crescimento de cristal em condições ambientes permitiria o acompanhamento de todas as etapas da cristalização a partir da formação do gel inicial até a transformação completa em material zeolítico.

2.5. Vantagens do Uso de Zeólitas Nanocristalinas

Tosheva e col. (2005) apresentaram uma revisão sobre nanozeólitas e citam como a maior vantagem das zeólitas coloidais em relação às zeólitas convencionais, sua aplicação na preparação de filmes zeolíticos e membranas como compósitos e estruturas hierárquicas, além de seu uso como sementes na síntese de zeólitas micrométricas e também em reações limitadas por problemas difusionais.

A utilização de sementes na mistura de síntese de peneiras moleculares pode gerar um controle no tamanho de partícula final, em alguns casos, sem que seja necessária a utilização de um direcionador de estrutura, e também, gera uma aceleração no processo de síntese, assim como, um aumento na conversão para o tipo de estrutura desejada. Devido à monodispersão homogênea das nanopartículas de zeólitas na solução coloidal, estas são convenientes para atuarem como sementes na síntese em gel. Esses nanocristais podem ser utilizados em diversas sínteses, tais como, a incorporação do Ti na rede zeolítica tipo beta (Blasco e col., 1998) ou síntese de nanocristais de ZSM-5 (Reding e col., 2003).

Vários autores encontraram que a substituição do uso da zeólita convencional (tamanho micrométrico) pela zeólita de tamanho nanométrico gera, em muitos casos, uma redução na desativação catalítica de diversas reações, já que o comprimento do caminho de difusão das moléculas é reduzido. Logo, espera-se um aumento do rendimento, atividade e tempo de vida do catalisador. Segundo Vogel e col. (2002), a diminuição no tamanho do cristal de zeólita tem um efeito positivo na maioria de suas aplicações catalíticas e melhora as etapas de difusão intracristalinas.

Sugimoto e col. (1987) encontraram que a ZSM-5 nanocristalina, quando utilizada como catalisador na conversão de metanol a hidrocarbonetos, exibiu uma maior atividade, menor formação de coque e melhor estabilidade. Vogel e col. (2002) concluíram que a ZSM-5 nanocristalina exibiu melhor seletividade na conversão de tolueno a cresol e, que, também houve uma formação de menor quantidade de coque do que quando se utilizou a zeólita ZSM-5 comercial (micrométrica).

Chen e col. (2007) conseguiram colocar espécies de molibdênio nos poros secundários da ZSM-5 nanocristalina com tamanho de cristal na faixa de 70 a 100 nm conseguindo um aumento da atividade na reação de hidroconversão de n-octano que foi atribuída a um aumento na concentração ácida dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

2.6. Síntese e Caracterização de Nanozeólitas

São poucas as sínteses de zeólitas nanocristalinas descritas na literatura, as mais descritas são a da zeólita silicalita-1, Y, faujasita e MFI. O número de artigos vem crescendo ao longo dos anos a partir da observação de que em determinadas reações as nanozeólitas apresentam uma maior atividade e seletividade em relação às zeólitas convencionais, com tamanho de cristal na faixa de microns. Além disso, outros estudos são feitos visando a utilização de nanozeólitas em outras aplicações que não reações catalíticas conforme será descrito posteriormente.

Holmberg e col. (2003) descreveram a síntese de zeólitas tipo FAU (faujasita) com tamanho de cristal entre 32 e 120 nm através da adição de TMAOH, hidróxido de tetra-metil-amônio, e TMABr, brometo de tetra-metil-amônio, agentes direcionadores de estrutura, onde a batelada possuía composição: $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:4,4\text{SiO}_2:\text{Q}(\text{TMA})_2\text{O}(2\text{OH}^-):\text{R}(\text{TMA})_2\text{O}(2\text{Br}^-):0,05\text{Na}_2\text{O}:249,0\text{H}_2\text{O}$. As fontes de alumínio e silício empregadas foram isopropóxido de alumínio e Ludox HS-30 (sílica em solução), respectivamente. A mistura foi envelhecida por 3 dias à temperatura ambiente e depois foi aquecida à temperatura de 100 °C por diferentes períodos de tempo. Na figura 10, estão representadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) destas amostras preparadas por 75 h com diferentes razões $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

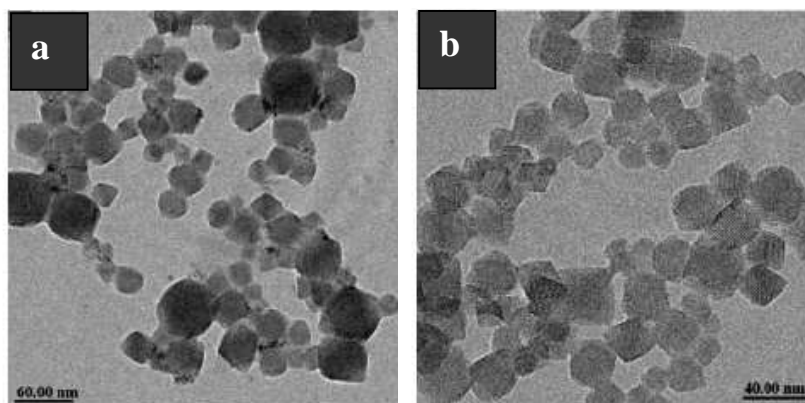


Figura 10. Imagens de MET de nanocristais de zeólita Y sintetizadas por 75 h a 100 °C. A razão $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas amostras é (a) 2,39 e (b) 3,58 (Holmberg e col. 2003).

Os autores concluíram que utilizando os dois agentes direcionadores de estrutura, TMAOH e TMABr, foi possível diminuir o tamanho dos cristais da zeólita FAU devido ao favorecimento do processo de nucleação obtendo cristais com tamanho médio de 40 nm. A variação da razão TMABr/TMAOH na batelada inicial permitiu um bom controle em relação ao tamanho de cristal final obtido. Além disso, as amostras apresentaram alta cristalinidade e área específica BET igual a $448 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Selvam e col. (2004) sintetizaram uma zeólita mordenita formada por cristalitos com tamanho na faixa de 100 nm (figura 11) a partir de uma batelada de composição $0,33 \text{ Na}_2\text{O} : 0,08 \text{ K}_2\text{O} : 0,025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0,35 \text{ TEAOH} : 35 \text{ H}_2\text{O}$, onde o TEAOH é o hidróxido de tetra-etil-amônio. Os autores prepararam esta zeólita à temperatura de 175°C a partir da transformação hidrotérmica da zeólita Na-magadiita que é uma silicalita formada por camadas.

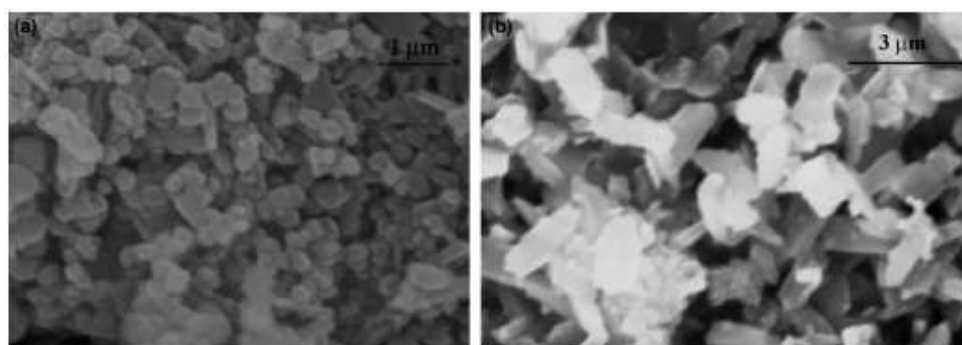


Figura 11. Imagens de MEV das zeólitas (a) nanomordenita obtida a partir da Na-magadiita a 175 °C por 24 h e (b) mordenita comercial (Selvam e col., 2004).

A amostra sintetizada pelos autores apresentou área específica BET igual a $419 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e alta cristalinidade, segundo a técnica de DRX. A análise de RMN, detectou a presença de alumínio octaédricos fora da rede na amostra na forma ácida. Os autores consideraram que esses alumínio foram removidos da posição tetraédrica durante o processo de calcinação, pois a amostra de zeólita mordenita nanocristalina não apresentou estes alumínio octaédricos antes da troca iônica, segundo estudos anteriores destes mesmos autores. A amostra de mordenita nanocristalina exibiu atividade catalítica semelhante à da mordenita comercial para a reação de isopropilação do bifenilo.

Já Hincapie e col. (2004) prepararam a zeólita mordenita com nanocristais com tamanho igual a 60 nm ao utilizar sementes de mordenita juntamente com sílica gel, NaOH e aluminato de sódio à temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. A batelada possuía composição química $6 \text{ Na}_2\text{O} : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 30 \text{ SiO}_2 : 780 \text{ H}_2\text{O}$. Inicialmente, houve dissolução da sílica gel que, então, foi misturada com a solução de alumínio metálico em NaOH. Além disso, foram utilizadas sementes de zeólita mordenita na proporção de 0,1 g para 14 g de gel. Esta amostra de zeólita mordenita nanocristalina apresentou 80 % de cristalinidade e área específica BET igual a $389 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Outras amostras foram preparadas pelos autores com diferentes tempos de síntese: 48 h (Mor-2) e 96 h (Mor-3). Os difratogramas de DRX apresentaram picos de baixa intensidade de uma fase cristalina adicional, analcima (setas na figura 12 a). Os autores concluíram que o parâmetro mais efetivo no decréscimo do diâmetro de cristal da zeólita mordenita foi a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) cuja redução, de 30 para 15, provocou a formação de nanocristais. Este decréscimo de diâmetro de cristal, portanto, seria limitado devido à formação da fase analcima como impureza, encontrada nesta síntese com SAR baixo. Além disso, os autores também concluíram que a cristalinidade aumentou com a prévia dissolução da fonte de silício. Os resultados de caracterização dos materiais obtidos através das técnicas de DRX, MEV e MET estão representados na figura 12.

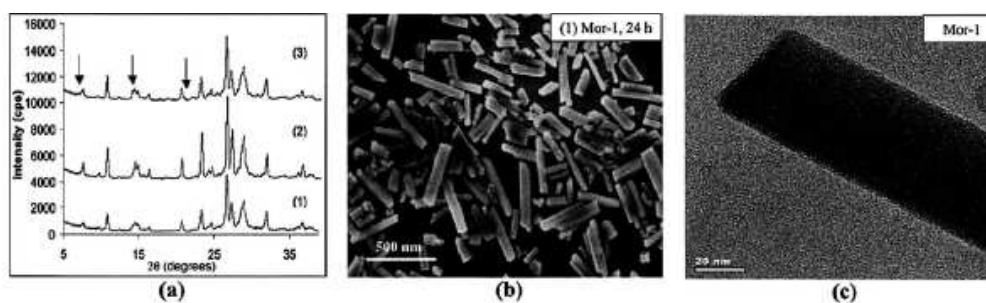


Figura 12. (a) difratogramas de raios-X de diversas amostras de zeólita mordenita, (b) FESEM (MEV com alta resolução) e (c) MET da zeólita mordenita nanocristalina (Hincapie e col., 2004).

Venkatathri (2004) descreveu a obtenção de uma zeólita ferrierita com tamanho de partícula de 200 nm preparada da mesma forma que uma zeólita ferrierita convencional (método padronizado pela IZA, *International Zeolite Association*; Jacobs & Martens, 1987), porém com redução do período de cristalização, descrito neste método da IZA, de 10 dias para 5 dias. Apesar da amostra preparada não estar na faixa considerada como nanomaterial (1 a 100 nm), como a zeólita ferrierita convencional possui tamanho de 6 x 17 μm , a redução para 200 nm deve ser citada até mesmo porque não há outros relatos de obtenção de zeólita ferrierita com tamanhos de cristal menores na literatura.

O autor descreveu a presença de material amorfo na zeólita ferrierita de tamanho menor, porém concluiu que após a calcinação, não foi detectada a presença do mesmo. Esta zeólita ferrierita foi testada na reação de hidro-isomerização do n-hexano e apresentou melhor atividade e seletividade mesmo quando comparada à zeólita ferrierita convencional. As amostras de zeólita ferrierita com tamanho de 200 nm possuíam morfologia esférica segundo as imagens obtidas por MEV. O difratograma de raios-X (figura 13) da amostra de zeólita ferrierita com menor tamanho de partícula apresentou picos mais bem definidos do que os observados no difratograma de raios-X da zeólita ferrierita convencional na região de $20 < 2\theta < 30$. Deve-se ressaltar que esta é a região com maior quantidade de picos relativos à zeólita ferrierita. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura representadas no artigo não possuem uma boa qualidade tornando difícil acompanhar na imagem a descrição feita pelo autor.

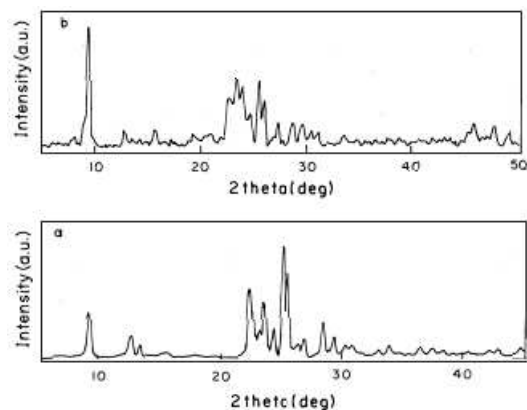


Figura 13. Difratogramas de raios-X das amostras a) ferrierita convencional e b) ferrierita tamanho de cristal submicrométrico (Venkatathri, 2004).

Song e col. (2004) sintetizaram a zeólita silicalita-1 com tamanhos de cristal na faixa de 20 a 1000 nm, através da alteração da composição do gel de síntese, pressão, temperatura e tempo de síntese. Nos difratogramas de raios-X observou-se diminuição da intensidade dos picos e aumento da largura dos mesmos quando houve a redução do tamanho do cristal. A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura perceberam-se várias morfologias de cristais. Uma amostra de zeólita silicalita-1 com tamanho de cristal de 1000 nm mostrou uma morfologia de um prisma. As amostras com cristais menores (149 nm, 74 nm, 39 nm e 20 nm) apresentaram forma cúbica (figura 14).

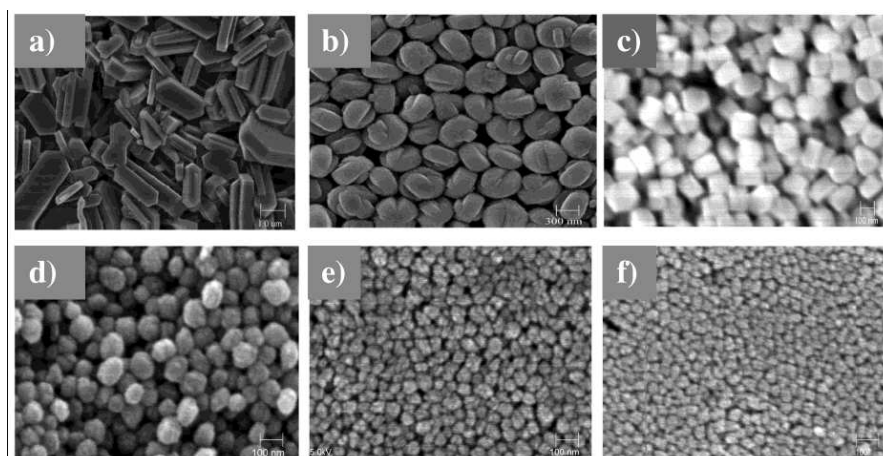


Figura 14. Imagens de MEV de amostras de zeólita silicalita-1 com tamanho de cristal igual a (a) 1000 nm; (b) 300 nm; (c) 149 nm; (d) 74 nm (e) 39 nm e (f) 20 nm (Song e col., 2004).

Finalmente, os autores encontraram que a amostra de zeólita silicalita-1 com tamanho médio de cristal igual a 20 nm apresentou uma maior capacidade de adsorção do tolueno (utilizado para representar um composto orgânico volátil, VOC) quando comparada com amostras de cristais maiores. A amostra de zeólita silicalita-1 com tamanho de cristal igual a 20 nm removeu por adsorção cerca de 60 % a mais em relação à quantidade de tolueno removida pela amostra com tamanho de 1000 nm .

Song e col. (2005) sintetizaram zeólitas silicalita-1 e Y nanocristalinas através de um método envolvendo várias bateladas consecutivas com o reaproveitamento da solução sobrenadante obtida na etapa de separação do sólido obtido com a batelada anterior. O gel de síntese utilizado para a zeólita silicalita-1 possuía a composição: 9 TPAOH : 0,16 NaOH : 25 Si : 495 H₂O : 100 EtOH. Este gel foi aquecido à temperatura de 60 °C durante 240 h para a primeira batelada e 72 h para as bateladas subsequentes.

Para a zeólita Y, foram utilizadas as fontes de alumínio e silício, isopropóxido de alumínio (Aip) e tetra-etil-orto-silicato (TEOS), respectivamente. Os produtos de suas hidrólises obtidos foram o i-PrOH (Aip) e o EtOH (TEOS). 0,07 Na : 2,4 TMAOH : 1,0 Al : 2,0 Si : 132 H₂O : 3,0 i-PrOH : 8,0 EtOH era a composição do gel inicial, onde TMAOH é o hidróxido de tetra-metil-amônio. Esta solução utilizada na síntese da zeólita Y foi aquecida até a temperatura de 90 °C, com agitação, por 144 h para a primeira batelada e 48 h para as bateladas seguintes. Após cada batelada os cristais de zeólita foram recuperados pela centrifugação a 14000 rpm, por 30 min.

Já as soluções sobrenadantes foram utilizadas para a batelada posterior. Para a zeólita silicalita-1, somente essa solução retornou ao frasco de síntese, enquanto que para a zeólita Y, a mesma quantidade de NaOH que a quantidade utilizada no gel de síntese foi adicionada ao líquido sobrenadante antes de iniciar a nova síntese. Os autores observaram que os processos de cristalização de ambas zeólitas puderam ser monitorados pelo aspecto da solução, pois esta, gradualmente, se tornava turva. Na primeira batelada para a formação da zeólita silicalita-1, foram necessários cerca de 10 dias para produzir os nanocristais enquanto que utilizando a solução de síntese “reciclada”, o tempo foi reduzido para 48 h. Para a zeólita silicalita-1 todas as cinco bateladas produziram

aproximadamente a mesma quantidade de cristais de zeólita silicalita-1 na faixa de 20 a 26 nm (figura 14). Após essas 5 bateladas com tempo total de 22 dias, obteve-se rendimento do produto de 42 %. Não foi possível produzir mais do que 5 bateladas, pois a partir desta não houve formação de cristais.

Já para a zeólita Y, o rendimento foi de 43 % após 10 bateladas e o tempo total foi 24 dias. O tamanho de cristal médio encontrado para a zeólita Y ficou na faixa de 20 a 31 nm para as 10 bateladas (figura 15).

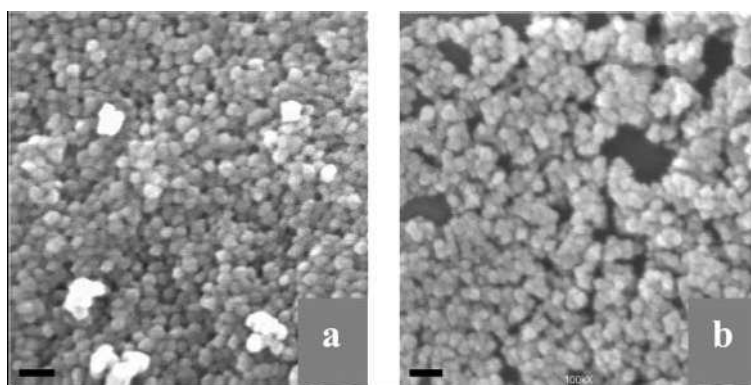


Figura 15. Imagens de MEV dos nanocristais obtidos da zeólita (a) silicalita-1 e (b) Y. A reta da escala corresponde a 100 nm (Song e col., 2005).

Li e col. (2005) utilizaram o procedimento de Song e col. (2005) para a preparação de nanocristais de zeólitas Y com tamanho na faixa de 20 nm. Posteriormente à síntese, uma solução de uréia foi depositada nos nanocristais de NaY para que esse sistema fosse utilizado como catalisador para a reação de redução catalítica seletiva de NO_2 . A velocidade de reação, com uso da zeólita nanocristalina, foi maior do que quando se utilizou uma zeólita Y comercial, com tamanho de cristal micrométrico, na temperatura de 200 °C. Ao usar a nanozeólita Y também houve diminuição na formação de subprodutos indesejáveis desta reação, tais como, biureto e ácido cianúrico ao comparar com a quantidade formada com a utilização da zeólita Y comercial. Os autores atribuíram esta melhora de reatividade à presença de grupos silanóis e espécies de alumínio fora da rede localizados na superfície da zeólita NaY nanocristalina.

Os estudos cinéticos sobre a zeólita NaY sugeriram que o NH_3 formado na decomposição térmica da uréia foi ativado pelas reações de redução seletiva catalítica através da ligação do hidrogênio com os grupos silanóis. Sendo assim,

os autores consideraram que estas zeólitas nanocristalinas na forma básica podem ser consideradas como um novo material catalítico que possui capacidade de estocagem de NO_x em seus poros internos e alta reatividade para a reação de redução catalítica seletiva na superfície externa (figura 16). Estas características das zeólitas nanocristalinas encontradas neste estudo demonstram que suas características são inclusive superiores às das zeólitas convencionais (micrométricas) para este tipo de reação.

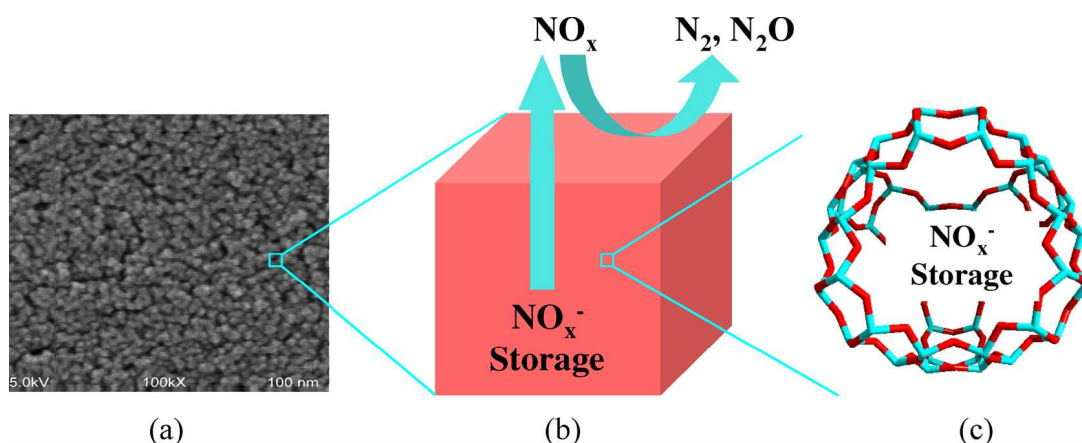


Figura 16. (a) Imagem de MEV da zeólita Y nanocristalina; (b) e (c) Representação esquemática do sistema de estocagem de NO_x na forma de nitrato e nitrito promovido pela área interna da zeólita Y.

Ravishankar e col. (1998 e 1999) prepararam nanozeólitas do tipo MFI em forma de blocos através da adição de TEOS gota a gota, sob agitação contínua, a uma solução aquosa de TPAOH, hidróxido de tetra-propil-amônio. Após 20 min, uma quantidade de água (igual à de TEOS) foi adicionada e a agitação continuou por mais 24 h. Essa suspensão límpida foi mantida à temperatura de 100 °C por 3 dias. A separação do material sólido a partir da suspensão límpida foi realizada através do resfriamento à 0°C e acidificação até atingir pH = 3 e, então, um material com rendimento de 80 % (baseado em sílica) foi obtido (figura 17).

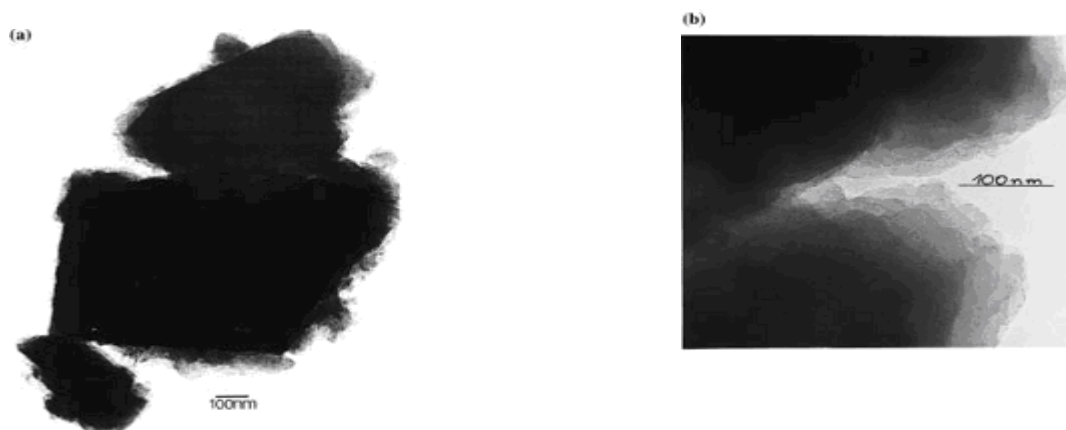


Figura 17. Micrografias MET da zeólita silicalita-1 (Ravishankar e col., 1999).

Apesar de somente apresentarem estas duas imagens da figura 17, os autores concluíram que houve a formação de zeólita silicalita-1 com morfologia de nanoblocos e que, porém, não foi possível obter nanoblocos individuais, somente agregados nas imagens de MET obtidas. Utilizando a análise de espalhamento de luz dinâmica (DLS) os autores encontraram um tamanho de partícula de 2,8 nm com uma distribuição homogênea de tamanho. Por outro lado, através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), encontraram tamanho de partícula de 1,2 nm. Combinando os resultados das análises realizadas, os autores concluíram que foi obtida uma amostra nanocristalina cujo espectro no infravermelho revelou uma forte semelhança com as bandas relativas à zeólita do tipo MFI.

Mintova e col. (2003) descreveram a síntese de cristais coloidais de zeólita do tipo MFI a partir de uma batelada de composição química igual a 9 TPAOH : 0,13 Na₂O : 25 SiO₂ : 420 H₂O : 100 EtOH, onde o TPAOH foi utilizado como agente direcionador de estrutura e o EtOH é o produto da hidrólise da fonte de silício TEOS. A sílica precipitada também foi utilizada como fonte de silício em determinadas amostras com a finalidade de encontrar qual das duas fontes fornecia o menor tamanho de cristal de zeólita MFI. Os autores concluíram que as partículas formadas a partir do TEOS possuíam tamanho de cristal bem menor (15 nm) que aquelas preparadas com a sílica precipitada (45 nm). Além disso, quando a mistura inicial foi submetida à temperatura de 90 °C, houve transformação completa do precursor de sílica amorfo em zeólita cristalina MFI a

partir de 10 h de síntese, utilizando-se TEOS, e a partir de 15 h quando a sílica precipitada foi utilizada. Segundo os autores estes dados foram obtidos a partir dos difratogramas de raios-X das amostras preparadas, porém, no artigo estes não estão representados. Os autores também concluíram que os cristais de zeólita MFI obtidos possuíam o mesmo tamanho de partículas primárias amorfas formadas nas duas soluções precursoras. As micrografias de MEV obtidas pelos autores estão representadas na figura 18.

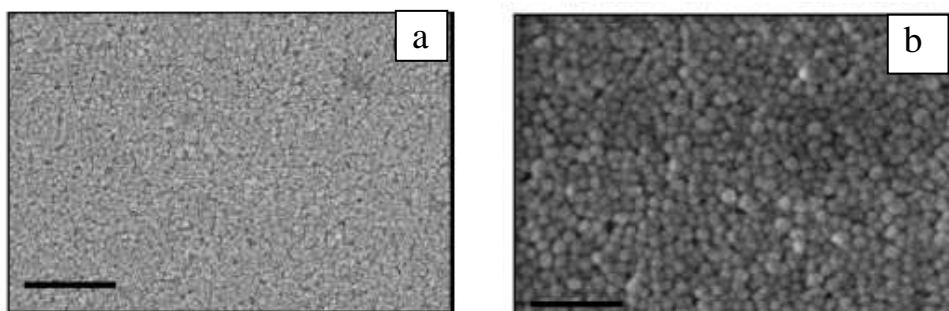


Figura 18. Imagens de MEV de nanocristais de zeólita MFI utilizando-se como fonte de sílica (a) TEOS (10 h / 90°C) e (b) sílica precipitada (15 h / 90°C). A escala corresponde a 500 nm (Mintova e col., 2003).

Van Grieken e col. (2000) estudaram a síntese da zeólita ZSM-5 iniciando com uma mistura de síntese homogênea contendo como fonte de silício TEOS e como fonte de alumínio: isopropóxido de alumínio ou sulfato de alumínio ou ainda nitrato de alumínio. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por diversas horas para hidrolisar o TEOS por completo. Depois disso, a solução foi aquecida a 80 °C para remover água e álcoois presentes. A cristalização foi realizada à temperatura de 170 °C utilizando-se diferentes tempos (6 - 120 h). As amostras de zeólita ZSM-5 obtidas possuíam razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ e cristais com tamanho na faixa de 10 - 100 nm. Os autores concluíram que a ausência de cátions Na^+ e as baixas concentrações de água no hidrogel inicial foram essenciais para a obtenção de zeólitas ZSM-5 nanocristalinas em pequenos tempos de cristalização. A partir dos dados de DRX, os picos referentes à fase cristalina foram detectados somente após 18 h e os picos se tornaram mais intensos quando a síntese continuou até 24 h, ponto em que foram obtidos materiais com uma estrutura correspondente à da zeólita MFI pura com 100 % de cristalinidade. Os autores observaram que houve uma produção crescente de material amorfo durante as

primeiras 12 horas de síntese sem nenhuma observação de material cristalino. A partir deste ponto, o gel inicial foi gradualmente transformando-se em zeólita ZSM-5 nanocristalina como consequência de um decréscimo na produção de material amorfo. Após 24 h de síntese, o gel sólido amorfo havia sido quase todo consumido e convertido em material cristalino. Os autores observaram que após 50 h, houve um importante aumento no rendimento em relação à zeólita ZSM-5 sugerindo um mecanismo adicional de formação da zeólita mais lento que o primeiro e com tempo de indução mais longo. Este segundo mecanismo foi atribuído à formação de zeólita ZSM-5 convencional a partir dos núcleos gerados a partir da solução líquida restante.

Sendo assim, para a obtenção da zeólita ZSM-5 houve, inicialmente, a formação de um material amorfo constituído por pequenas unidades primárias que foram agregadas, gradualmente, para formar unidades secundárias que possuíam forma esférica e tamanho aproximado de 20 nm. Com o processo de cristalização, as partículas se tornaram mais empacotadas e as unidades primárias foram se extinguindo. Nos últimos estágios do processo de cristalização, a zeolitização dessas partículas secundárias produziu cristais de zeólita ZSM-5 com tamanho em torno de 50 nm e forma cúbica. A partir destes resultados, os autores sugeriram que a zeolitização das partículas secundárias aconteceu através de transformações sólido-sólido, ou seja, a rede amorfa foi reordenada em rede de zeólita, sem etapas intermediárias pela fase de solução. Após 48 h de síntese, a presença de cristais maiores (100 nm) com uma morfologia tipo retângulo com as extremidades não retilíneas pôde ser observada, típica de cristais de zeólita ZSM-5 (figura 19). Após 108 h de síntese, foram observados cristais com tamanhos acima de 1000 nm.

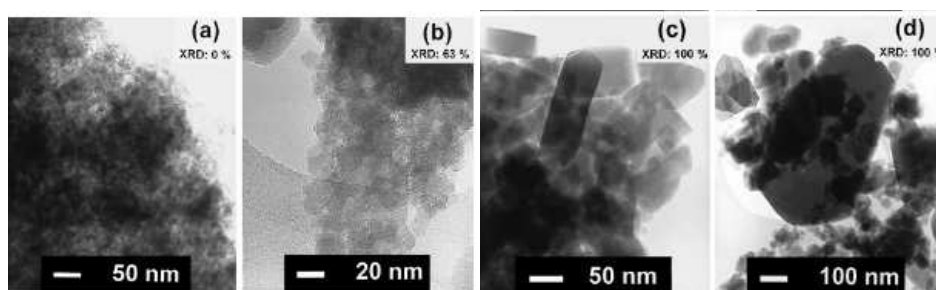


Figura 19. Imagens de MET de amostras de zeólita ZSM-5 preparadas durante: (a) 12 h, (b) 22 h, (c) 48 h e (d) 108 h (Van Grieken e col., 2000).

O esquema do mecanismo de cristalização proposto pelos autores está apresentado na figura 20.

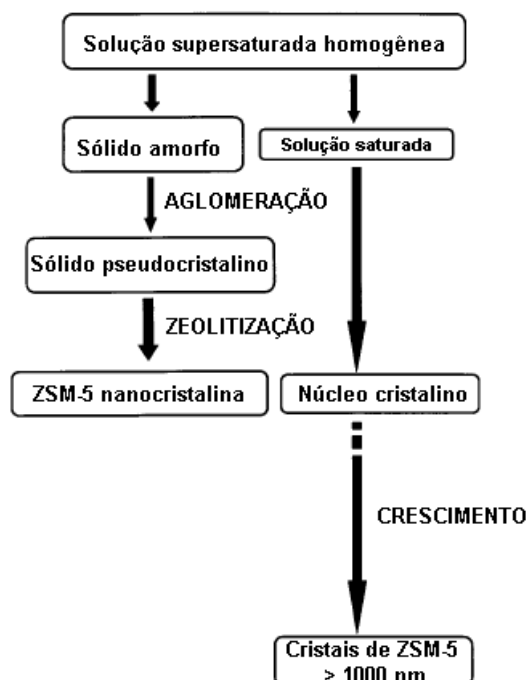


Figura 20. Mecanismo de cristalização da zeólita ZSM-5 proposto por Van Grieken e col. (2000).

Reding e col. (2003) utilizaram diversos métodos de preparação da zeólita ZSM-5 visando observar quais sínteses forneciam propriedades ácidas adequadas além de tamanhos de cristais menores que 100 nm. Os autores compararam quatro métodos dos quais três já haviam sido descritos na literatura (Verduijn, 1997, Jacobsen e col., 2000 e Van Grieken e col, 2003) e um desenvolvido por eles mesmos. A razão Si/Al das amostras foi fixada em 60.

Os autores consideraram que dois métodos forneceram resultados bons e também reproduzíveis. O primeiro consistiu em uma cristalização hidrotérmica a partir de solução (Van Grieken e col., 2003), já descrito neste capítulo. O outro método, desenvolvido por Reding e col. (2003), abrangia a utilização de sementes cristalinas coloidais de zeólita silicalita-1 e com a etapa de cristalização ocorrendo em pressão atmosférica. As imagens de MEV das amostras preparadas pelos métodos selecionados estão representadas na figura 21 indicando morfologia quase esférica dos cristais.

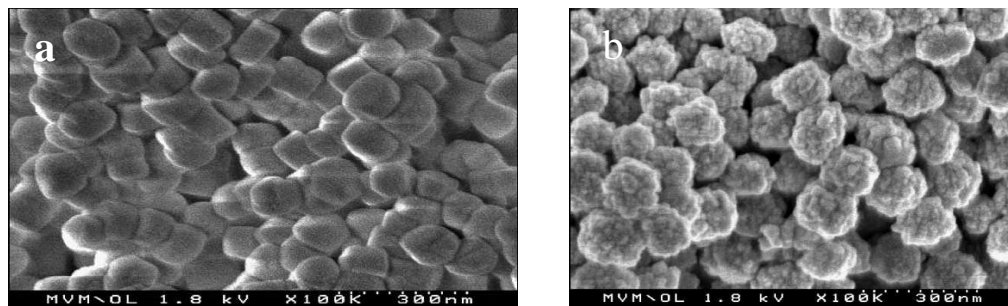


Figura 21. Imagens de MEV de zeólitas ZSM-5 preparadas através do método desenvolvido por (a) Van Grieken e col. (2000) e (b) Reding e col. (2003) (Reding e col., 2003).

Os autores conseguiram um bom controle da distribuição do tamanho de cristal de acordo com a concentração de sementes utilizada. Além disso, os produtos de ambas as sínteses foram transformados para a forma ácida através de métodos convencionais sem que houvesse danos na estrutura cristalina da ZSM-5, o que tornaria interessante a sua aplicação em reações catalisadas por sítios ácidos.

2.7. Aplicação de Nanozeólitas na Preparação de Materiais Estruturados

Os nanocristais e suspensões coloidais de zeólitas são materiais importantes para a preparação de materiais estruturados. O termo materiais estruturados é utilizado para denotar materiais policristalinos que possuem estruturas zeolíticas com certo grau de organização. Esta organização pode ser a nível macroscópico, como as características macromorfológicas, ou a nível nanométrico onde o arranjo espacial dos nanocristais pode fornecer materiais com organização de poros bi ou trimodal.

Um dos principais usos de zeólitas coloidais é na preparação de filmes e membranas zeolíticas. Os métodos para agregar as sementes de zeólita coloidais antes da preparação das camadas de suporte zeolítico estão representados esquematicamente na figura 22.

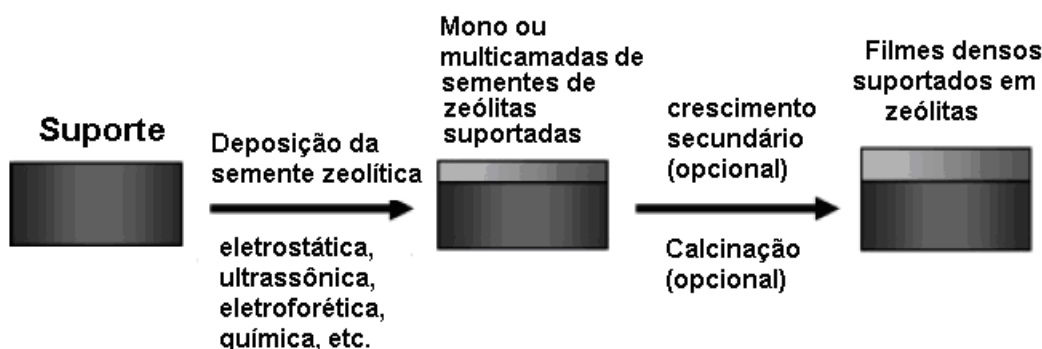


Figura 22. Ilustração esquemática da preparação de um filme zeolítico suportado

(Tosheva e col., 2005).

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para preparar compostos de nanocristais de zeólita uniformemente distribuídos na matriz mesoporosa como, por exemplo, no processo de recristalização parcial de paredes mesoporosas (Huang e col., 2000).

Hana e col. (2007) prepararam materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros sem a utilização de agentes direcionadores de estrutura com a finalidade de aumentar a difusão e a transferência de massa através da utilização de zeólitas com pequeno tamanho de poros. O método desenvolvido pelos autores envolveu a recristalização hidrotérmica do xerogel convertido a partir da solução de zeólita ZSM-5 utilizando um processo de secagem a vácuo. Este método permitiu a manipulação do tamanho dos nanocristais de zeólita, como se fossem unidades construtoras das estruturas porosas, através do controle da temperatura de recristalização. Foram obtidos materiais com estrutura de zeólita ZSM-5 com diferentes tamanhos de poros. Estes materiais são importantes, pois os poros da zeólita ZSM-5, por exemplo, devido ao seu pequeno tamanho, fazem com que esta zeólita não seja capaz de ser utilizada em reações envolvendo moléculas grandes. Além disso, as nanozeólitas não podem ser usadas diretamente devido às perdas de carga nos reatores e à dificuldade na separação das mesmas do produto (Tosheva e col., 2005). Sendo assim, as nanozeólitas apresentam diversas aplicações, inclusive substituindo zeólitas utilizadas como catalisadores em reações industriais, uma vez dispersas em materiais mesoporosos.

Li D. e col. (2005) prepararam uma sílica mesoporosa, JLU-20-S, a altas temperaturas (180 a 220 °C) pela reunião de aglomerados nanométricos pré-formados de zeólita silicalita-1. Os nanoagregados de zeólita silicalita-1 foram obtidos pelo aquecimento à temperatura de 100 a 120 °C por 2 a 3 h de géis de sílica com composição química $\text{SiO}_2 : 0,14 (\text{TPA})_2 : 36 \text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, dois surfactantes, Pluronic P123 e FC-4, foram dissolvidos em uma solução de HCl (10 mol.L^{-1}) para serem usados na síntese do material mesoporoso. Finalmente, a solução com os nanoagregados pré-formados foi adicionada à solução ácida contendo os surfactantes. Após agitação à temperatura de 40 °C por 20 h, a mistura foi transferida a uma autoclave. A temperatura de cristalização, 180°C, foi alcançada em 10 h e, então, foi mantida neste patamar por 30 h. O produto foi filtrado, seco em ar sintético e calcinado a 650 °C durante 5 h.

Outro material, JLU-20 foi preparado à temperatura de 190 °C sob condições similares às utilizadas na síntese do material JLU-20-S, porém o TEOS foi utilizado no lugar da solução de silicalita-1 pré-formada. Por outro lado, o material MPS-9 foi preparado pela reunião da solução de silicalita-1 pré-formada com um surfactante (P123) à temperatura de 100 °C.

Os autores observaram que o material mesoporoso JLU-20-S apresentou alta estabilidade térmica quando testado em um tratamento com vapor d'água à temperatura de 800 °C por 4 h, pois o difratograma de raios-X desse material não apresentou variação (antes e após o tratamento). A alta estabilidade térmica do material mesoporoso JLU-20-S foi relacionada, pelos autores, ao uso dos nanoagregados de zeólita pré-formados em alta temperatura de síntese, uma vez que, os materiais que foram preparados utilizando apenas alta temperatura (JLU-20) ou apenas nanoagregados de zeólita préformados (MPS-9) apresentaram baixa estabilidade.

Através de MET foram observadas grandes quantidades de defeitos no material JLU-20-S. O tamanho encontrado para esses defeitos não foi uniforme (de 10 a centenas de nanômetros), e possuíam morfologia irregular (figura 23). Também foram observados vários mesoporos hexagonais bem ordenados com canais de uma dimensão.

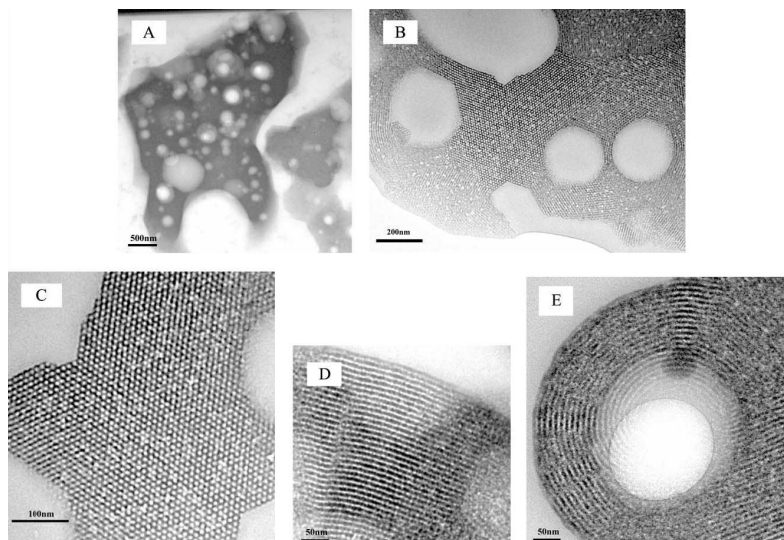


Figura 23. Imagens de MET do material mesoporoso JLU-20-S (Li D. e col., 2005).

Como na amostra JLU-20 não foi observado nenhum defeito, os autores sugeriram que a formação desses defeitos, no material mesoporoso JLU-20-S, pode ser relacionada ao uso dos nanoagregados de zeólita silicalita-1 pré-formados, provavelmente possuindo alta rigidez, diferentemente das fontes de silício não estruturadas. A formação desses defeitos aumentou a eficiência da difusão das moléculas dentro dos materiais mesoestruturados.