



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Diego Rodrigues de Carvalho

**“Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da
funcionalização de sementes com organossilanos”**

Salvador - Bahia

2012

Diego Rodrigues de Carvalho

**“Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da
funcionalização de sementes com organossilanos”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof^a Dr^a Maria do Carmo Rangel

Co-orientador: Ernesto Antonio Urquieta González

Salvador - Bahia

2012

*“A toda minha família, amigos, pessoas e situações
que me fazem viver com um sorriso no rosto”*

“Há duas coisas que ninguém perdoa: nossas vitórias e nossos fracassos”

Millor Fernandes

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria do Carmo Rangel pela orientação e confiança, durante o desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade de crescimento profissional.

Ao Professor Ernesto Antonio Urquieta González pela co-orientação no trabalho.

A todos os integrantes do LabCat da Universidade Federal de São Carlos.

À Professora Emília e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás.

Ao Professor Luciano Lião pela análises de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

À Professora Zênis e todos os integrantes do seu grupo de pesquisa, no qual foram realizada as análises de infravermelho.

Aos Professores que participaram da banca examinadora.

Aos profissionais da Universidade Federal da Bahia, principalmente aos profissionais do Instituto de Química.

Ao Saulo Grecco pela amizade e pela grande ajuda para a realização deste trabalho

À Sirlene, Márcia, Jadson, Antonia, Andre, Peterson, Caio, Lindaura, Hilma, Eva, Jessília, Maurício, todos os meus amigos do GECCAT.

Ao Maximiller, Henrique, Marcela, Thayane, Phillip, Vitor, Gilvam, Hugo, Fabrício, Hênia, Carina, Leonardo, Renato, Vitor, Juliana Maria, Juliane, Lidiane, Mario, Laiana, Fernanda, Tadeu, Rafael, Paulo, Leonardo Teles, Lilian, Denilson, Vinicius, Helder e a todos meus amigos da Universidade Federal da Bahia

A Juliana Reis, Paulo Raviere, Rodolfo, Salesio, Luã, J. Vitor, Wesley, Gustavo, Jardel, Pablo, Uiliam, Laio, Daniele, Bianca, Sandoval, Jessica, Rebeca, Lisa, Vinicius Kabelo, Fabrício, Juliano e todos meus amigos de Irecê.

A toda minha família pelos exemplos de vida e por tudo mais.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao programa CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Apesar das zeólitas serem amplamente utilizadas como catalisadores em indústrias químicas e petroquímicas, elas apresentam a desvantagem de limitar a difusão de moléculas volumosas em seus canais. O transporte lento dos reagentes e produtos ao longo dos microporos das zeólitas resulta em um longo tempo de residência, o que favorece reações indesejáveis. Com o intuito de superar este problema, foi estudado neste trabalho o efeito do tipo de organossilanos (fenil-aminopropil-trimetoxissilano, fenil-trimetoxissilano e aminopropil-trietoxissilano), bem como o efeito do tempo de pré-cristalização de sementes e de cristalização da zeólita, nas propriedades de zeólitas beta, a fim de obter um método de preparação eficiente para a obtenção desses sólidos. As amostras foram preparadas pela funcionalização de sementes da zeólita com organossilanos, a fim de diminuir ou prevenir o crescimento de cristais da zeólita beta. Dois grupos de amostras foram preparados: (i) variando o tempo de pré-cristalização das sementes e de cristalização da zeólita e (ii) alterando o tipo de organossilanos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, área superficial específica e porosidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si . Notou-se que o tempo de pré-cristalização das sementes e de cristalização da zeólita não afeta significativamente o tamanho do cristal. Por outro lado, o menor tempo de pré-cristalização das sementes levou a sólidos com a maior área superficial específica e área microporos, mas com a menor quantidade de alumínio. Na amostra com o maior tempo de cristalização, não foi notada a adsorção do organossilano na zeólita. A funcionalização das sementes com organossilanos levou à produção de um sólido com menor tamanho de partícula e mais alumínio na rede zeolítica, em comparação com amostras não funcionalizadas. A amostra mais promissora foi sintetizada com o tempo de pré-cristalização de um dia e um período de cristalização de dois dias utilizando o fenil-aminopropil-trimetoxissilano, pois apresentou um menor tamanho de cristal, maior área de microporos e maior área externa.

Palavras-chave: Zeólita beta, nanoparticulada, organossilano

ABSTRACT

Although zeolites have been extensively used as catalysts in chemical and petrochemical industries, they show the drawback of limiting the diffusion of bulky molecules in their channels. The slow transport of reactants and products along the micropores of zeolites results in a long residence time, which favors undesirable reactions. Aiming to overcome this problem, the effect of the kind of organosilanes (phenyl-aminopropyl-trimethoxysilane, phenyl-trimethoxysilane and aminopropyl-triethoxysilane) as well as of the time of seed crystallization and of zeolite crystallization, on the properties of beta zeolites was studied in this work, in order to state an efficient preparation method to obtain these solids. Samples were prepared by the functionalization of zeolite seeds with organosilanes in order to decrease or prevent the growth of beta zeolite crystals. Two sets of samples were prepared: (i) by varying the time of seed crystallization and of zeolite crystallization and (ii) by changing the kind of organosilane. The samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area and porosity measurements, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and resonance magnetic nuclear of ^{27}Al and ^{29}Si . It was noted that the time of seed crystallization and of zeolite crystallization has no significant effect on the crystal size. On the other hand, the shortest time of seed crystallization led to the solid with the highest specific surface area and micropore area but with the least amount of incorporated aluminum. For the sample with the longest crystallization time no organosilane adsorption was noted on the zeolite. The seed functionalization with organosilanes led to the production of a solid with smaller particle size and more aluminum zeolitic network as compared to not functionalized samples. The most promising sample was synthesized with the pre-crystallization time of one day and a crystallization period of two days using the phenyl-aminopropyl-trimethoxysilane, because showed lower crystal size, larger area of micropores and larger external area.

Keywords: beta nanozeolite, nanosized zeolites, organosilane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Figura 1. Relação entre química quântica, nanociência e física do estado sólido.	20
Figura 2	Curva da relação átomos no volume/átomos na superfície em função do tamanho da partícula.	23
Figura 3	Representação gráfica da estrutura da zeólita com o sódio como cátion de compensação.	25
Figura 4	Representação gráfica da estrutura da zeólita em função do tamanho de poros (CLO – zeólita cloverita, VFI – zeólita VPI-5, AET – aluminofosfato-8, AFI – aluminofosfato-5, AEL – aluminofosfato-11, DON – zeólita UTD-1, FAU – zeólita faujasita, MFI – zeólita ZSM-5, LTA – zeólita A).	25
Figura 5	Unidade secundária de construção da estrutura das zeólitas.	26
Figura 6	Representação gráfica dos sistemas de seletividade de formas das zeólitas.	28
Figura 7	Representação gráfica: (a) da zeólita na sua forma básica; (b) dos sítios ácidos de Bronsted; (c) dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis.	29
Figura 8	Representação do mecanismo de indução, nucleação e crescimento do cristal das zeólitas.	34
Figura 9	Representação esquemática do mecanismo de indução, formação das fases amorfas primária e secundária.	35
Figura 10	Representação da função dos cátions na etapa de nucleação.	37
Figura 11	Etapas de nucleação e crescimento da zeólita Y observadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, (a) partículas amorfas, (b-d) partículas com diferentes cristalinidades após tratamento hidotérmico a 100 °C por: (b) 28 h, (c) 48 h e (d) 75 h.	38
Figura 12	Ilustração esquemática da síntese em espaço confinado.	40
Figura 13	Ilustração esquemática da utilização de surfactantes para impedir o crescimento dos cristais zeolíticos.	41

Figura 14	Representação da síntese, (a) utilizando a funcionalização com organossilano, (b) síntese sem a funcionalização.	42
Figura 15	Equação e representação da reação entre os grupos silanois e o organossilano.	43
Figura 16	Ilustração esquemática das estruturas polimórficas: (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica).	44
Figura 17	Difratogramas de raios X das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização da nanozeólita beta. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	56
Figura 18	Espectros de FTIR das amostras obtidas no estudo do tempo da pré-cristalização e cristalização. O primeiro e segundo números indicam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS = fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	57
Figura 19	Espectros de FTIR das amostras antes e após a calcinação, destacado as bandas dos compostos orgânicos. O primeiro e segundo números indicam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS = fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	59
Figura 20	Isotermas de adsorção (símbolo vazio) e dessorção (símbolo cheio) de nitrogênio das amostras do estudo. Amostras NB-1-2-PHAPTMS (-■-, -□-), NB-2-1-PHAPTMS (-▲-, -□-) e NB-2-3-PHAPTMS (-●-, -○-). O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	60
Figura 21	Micrografias eletrônicas de varredura, (a) Amostra NB-1-2-PHAPTMS, (b) Amostra NB-2-1-PHAPTMS e (c) Amostra NB-2-3-PHAPTMS. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	62
Figura 22	Deslocamento químico devido à substituição de átomos de silício por átomos de alumínio nas zeólitas.	63
Figura 23	Espectros de RMN de ²⁹ Si das amostras calcinadas no estudo do tempo de pré-cristalização e de cristalização. Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS.	65

O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Figura 24	Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras antes e após a calcinação. Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS. As linhas vermelhas representam as amostras calcinadas e as linhas azuis representam as amostras não calcinadas. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	67
Figura 25	Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras antes (s/cal) e após a calcinação (cal). Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente.	69
Figura 26	Difratogramas de raios X das amostras obtidas no estudo da variação do organossilano na síntese da zeólita beta. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES= aminopropil-trietoxissilano	70
Figura 27	Espectros de FTIR das amostras obtidas no estudo da variação do organossilano, ampliados na faixa de 400 a 1400 cm^{-1} . PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano	72
Figura 28	Espectros de FTIR das amostras sintetizadas com diferentes organossilanos, antes e depois de calcinar, destacado as bandas dos compostos orgânicos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.	74
Figura 29	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio; (a) Amostra NB, (b) Amostra NB-PHAPTMS, (c) Amostra NB-PHTMS e (d) Amostra NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.	75
Figura 30	Estrutura da cadeia dos organossilanos utilizados no trabalho.	76
Figura 31	Micrografias eletrônicas de varredura das Amostras (a) NB, (b) NB-PHAPTMS, (c) NB-PHTMS e (d) NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano	78
Figura 32	Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras calcinadas, (a) Amostra NB-PHAPTMS, (b) Amostra NB-PHTMS e (c) Amostra NB-	79

APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

- Figura 33. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras antes e depois de calcinar das Amostras (a) NB, (b) NB-PHAPTMS, (c) NB-PHTMS e (d) NB-APTES. As curvas em azul representam as amostras calcinadas e as curvas em vermelho representam as amostras não calcinadas. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano. 81
- Figura 34 Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras antes da calcinação (cal) e depois da calcinação (s/cal). (a) Amostra NB. (b) Amostra NB-PHAPTMS. (c) Amostra NB-PHTMS e (d) Amostra NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES= aminopropil-trietoxissilano. 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características e procedência dos reagentes empregados na preparação e caracterização dos catalisadores micro-mesoporosos baseados na zeólita beta.	47
Tabela 2	Nomenclatura e condições de preparação a síntese da zeólita beta em escala nanométrica	48
Tabela 3	Quantidades de organossilano utilizadas nas funcionalizações das amostras sintetizadas. PHAPTMS= fenil-aminopropil-trimetoxissilano, PHTMS=fenil-trimetoxissilano e APTES=aminopropil-trietoxissilano.	50
Tabela 4	Tamanho médio de cristal calculado a partir do DRX ($T(DRX)$) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	57
Tabela 5	Área externa do cristal (A_{ext}) e tamanho médio do cristal calculado a partir da área externa ($T(A_{ext})$) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	61
Tabela 6	Área de microporos (A_{micro}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e diâmetro médios de poros (D_m) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.	61
Tabela 7	Deslocamento químico ($\delta^{27}Al$) dos alumínio tetraédrico e octaédrico, área dos picos, razão Si/Al total obtida por EDS e razão Si/Al na rede zeolítica calculada a partir da Equação 6, das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização	69
Tabela 8	Tamanho médio de cristal calculado a partir do DRX ($T(DRX)$) das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.	71
Tabela 9	Área externa do cristal (A_{ext}), tamanho médio do cristal calculado a partir da área externa ($T(A_{ext})$) das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos.	75

- Tabela 10 Área de microporos (A_{micro}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e diâmetro médios de poros (D_m) das amostras obtidas estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano. 77
- Tabela 11 Deslocamento químico ($\delta^{27}\text{Al}$) dos alumínio tetraédrico e octaédrico, área dos picos, razão Si/Al total obtida por EDS e razão Si/Al na rede zeolítica calculada a partir da Equação 6, das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano. 84

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A_{ext}	Área externa
Al-O	Ligação entre alumínio e oxigênio
Al_{ocd}	Alumínio com uma coordenação tetraédrica
Al_{td}	Alumínio com uma coordenação octaédrica
A_{micro}	Área de microporos
APTES	Aminopropil-trietoxissilano
BEA	Zeólita Beta
C=C	Ligação dupla entre átomos de carbono
C-H	Ligação entre carbono e hidrogênio
C-N	Ligação entre carbono e nitrogênio
D_m	Diâmetro médio de poros
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PHAPTMS	Fenil-aminopropil-trimetossilano
PHTMS	Fenil-trimetoxissilano
RMN	Ressonância Magnética nuclear
Si-O	Ligação entre silício e oxigênio
$T(A_{ext})$	Tamanho médio de cristal calculado a partir da Área externa
$T(DRX)$	Tamanho médio de cristal calculado a partir do DRX

TEAOH	Hidróxido de tetraetilamônio
USC	Unidade secundária de construção
V_{meso}	Volume de mesoporos
V_{micro}	Volume de microporos
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1.Introdução.....	16
1.2.Objetivos.....	17
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i>	17
1.2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	19
2.1. Introdução ao Nanomundo.....	19
2.1.1. <i>Nanociência: a ciência em escala nanométrica</i>	19
2.1.2. <i>Áreas de atuação da nanotecnologia</i>	20
2.1.3. <i>Nanomateriais: materiais com novas propriedades</i>	21
2.2. Nanociência aplicada em catálise.....	22
2.3. Características e propriedades das zeólitas	24
2.3.1. <i>Definição, Classificação e Estrutura das zeólitas</i>	24
2.3.2. <i>Propriedades das zeólitas</i>	27
2.3.3. <i>Histórico e aplicações catalíticas das zeólitas</i>	30
2.4. Método de síntese de zeólitas	33
2.4.1. <i>Mecanismo de formação das zeólitas</i>	33
2.4.1.1. <i>A etapa de indução na formação das zeólitas</i>	34
2.4.1.2. <i>A etapa de nucleação na formação das zeólitas</i>	36
2.4.1.3. <i>Etapa de crescimento na formação de zeólitas</i>	37
2.5. Estratégias para manipulação de tamanho de cristais de zeólitas.....	38
2.5.1. <i>Controle das variáveis de síntese das zeólitas</i>	38

2.5.2. Síntese de zeólitas em espaço confinado.....	40
2.5.3. Funcionalização da superfície de sementes.....	42
2.4. Características e propriedades da (nano) zeólita beta.....	43
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1. Procedência dos Materiais Utilizados.....	48
3.2. Nomenclatura das Amostras.....	48
3.3. Síntese da Zeólita Beta Nanoestruturada	49
2.3.1. Preparação da semente da Zeólita Beta.....	50
2.3.1. Funcionalização da semente da Zeólita Beta.....	50
2.3.1. Cristalização da semente da Zeólita Beta funcionalizadas.....	51
3.4. Remoção dos Compostos Orgânicos.....	51
3.5. Caracterização dos Catalisadores.....	51
3.5.1. Espectrofotometria no Infravermelho.....	52
3.5.2. Difração de raios X.....	52
3.5.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio.....	53
2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
2.3.5. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al e ²⁹ Si	55
2.3.6. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Avaliação do tempo da pré-cristalização e cristalização do gel precursor nas características da nanozeólita beta.....	56
4.1.1. Difração de raios X.....	56
4.1.2. Espectroscopia da região do infravermelho	57
4.1.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio	59

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	61
4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si	62
4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al	67
4.2. Avaliação de diferentes organossilanos como agente de funcionalização de superfície das sementes da zeólita beta.....	70
4.2.1. Difração de raios X	70
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho	71
4.2.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio	74
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	77
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si	78
4.2.6. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al	81
5. CONCLUSÕES.....	85
6. PERSPECTIVAS.....	86
7. REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

As zeólitas constituem os catalisadores heterogêneos mais empregados na indústria química e petroquímica (CORMA, 1997) devido às suas propriedades, que podem ser controladas durante a preparação, tais como a porosidade e o tamanho dos cristais. A zeólita beta é especialmente adequada a diversas aplicações, por causa da sua elevada acidez e sua estrutura de poros largos, com anéis de doze membros (WANG, 1990). Entretanto, apesar das zeólitas serem usadas largamente em catálise, elas apresentam como principal desvantagem a limitação difusional imposta pelo pequeno tamanho dos seus canais. O transporte lento dos reagentes e produtos, nos microporos das zeólitas, ocasiona um tempo de residência longo que favorece as reações indesejáveis (MAJANO, 2005). Além disso, as zeólitas são facilmente desativadas por depósitos de coque, que envenenam os sítios ativos ou bloqueiam seu acesso através da obstrução do sistema microporoso (GUISNET, 2004). Dessa forma, consideráveis esforços vêm sendo realizados visando a desenvolver novos materiais, que não apresentem limites difusionais.

Uma solução promissora para superar o problema de limitação difusional das zeólitas é a redução no tamanho do cristal da escala micrométrica à escala nanométrica. No cristal nanométrico, os caminhos de difusão dos reagentes e produtos são reduzidos e há formação de uma região mesoporosa devido ao espaçamento interparticular, o que conduz a uma maior difusividade (DING, 2007). Dessa forma, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando preparar zeólitas em tamanho nanométrico.

No caso da zeólita beta com tamanho de cristal nanométrico, geralmente a síntese envolve uma mistura homogênea ou um gel de aluminossilicato, contendo ou não um agente direcionador orgânico e, na maioria dos casos, em ausência de cátions alcalinos. Este procedimento permite a obtenção de uma suspensão coloidal de partículas discretas da zeólita com tamanhos de 100 nm, com uma estreita distribuição de tamanho de partículas (TOSHEVA, 2005). Através da formação do gel também

podem ser produzidos cristais pequenos, nos quais o tamanho dos cristais individuais está na ordem dos nanômetros. Neste caso, a obtenção de partículas nanométricas, com distribuição estreita de tamanho, requer o emprego de materiais de partida adequados e muito reativos (TOSHEVA, 2005). Os métodos de síntese que envolvem uma mistura homogênea ou um gel de aluminossilicato empregam baixas temperaturas de cristalização, a fim de favorecer a nucleação ao invés do crescimento do cristal no sistema. Outro método envolve a síntese em espaço confinado, em que a mistura precursora é cristalizada dentro de uma matriz inerte, que leva a um impedimento estérico para o crescimento do cristal. Um método especialmente promissor para a preparação de zeólitas nanoestruturada foi descrita por Serrano e colaboradores, no qual as sementes da zeólita são funcionalizadas por um organossilano, para impedir o crescimento dos cristais durante a cristalização da zeólita. Após a cristalização, o sólido é calcinado para a remoção do organossilano, formando aglomerados de cristais nanométricos da zeólita (GUO, 2011). A síntese com organossilanos ocorre, geralmente, em duas etapas: na primeira, ocorre a pré-cristalização, na qual há a formação das sementes da zeólita que serão funcionalizadas com o organossilano. Na segunda etapa, ocorre a cristalização das sementes funcionalizadas, formando a estrutura da zeólita. Apesar da potencialidade desse método, ainda há poucos estudos descritos na literatura referentes às condições de síntese e a natureza dos organossilanos utilizados no método de síntese da zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes.

Considerando essas demandas, neste trabalho estudou-se efeito dos parâmetros de síntese e da natureza dos organossilanos sobre as características da zeólita beta nanoestruturada. Foram obtidas duas séries de amostras; na primeira delas, foi estudado o efeito do tempo de pré-cristalização e de cristalização sobre as características da zeólita beta e, na segunda, foi avaliado o efeito de diferentes organossilanos sobre as características dos materiais obtidos.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é desenvolver um método de preparação eficiente para obter zeólitas beta nanoestruturadas, que possam favorecer reações envolvendo moléculas volumosas, pela diminuição dos limites difusionais. Espera-se que muitas reações da indústria química e petroquímica possam ser aceleradas, através da diminuição do tamanho das zeólitas.

1.2.2. *Objetivos Específicos*

1.2.2.1 Estudar o efeito do tempo de pré-cristalização e de cristalização sobre as características das nanozeólitas beta. Na primeira etapa ocorre a formação das sementes e na segunda a formação da estrutura zeolítica.

1.2.2.2 Avaliar a influência de diferentes organossilanos (fenil-aminopropil-trimetoxissilano, fenil-trimetoxissilano e aminopropil-trietoxissilano) nas propriedades das nanozeólitas beta, principalmente no tamanho do cristal. Esses compostos atuam como agente de funcionalização de superfície das sementes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Introdução ao nanomundo

No começo da década passada, o nanômetro foi considerado o “ponto mágico” na escala de tamanho, no qual os menores dispositivos artificiais seriam construídos com poucos átomos e moléculas (KLABUNDE, 2001). O termo “nano”, que durante a década de 80 era explorado apenas nos livros e filmes de ficção científica, hoje se tornou um dos principais termos, tanto no meio científico como na comercialização de produtos, sendo empregado desde o departamento de cosméticos ao departamento de equipamentos esportivos.

2.1.1. Nanociência: a ciência em escala nanométrica

A nanociência pode ser definida como o estudo da matéria em escala nanométrica. Há 40 anos, as propriedades físico-químicas da matéria eram consideradas como sendo independentes do seu tamanho. Entretanto, com o desenvolvimento da ciência, os cientistas perceberam que o comportamento da matéria em escala nanométrica pode ser diferente do seu comportamento em escala micrométrica ou macrométrica. De fato, foi observado que, em escala nanométrica, surgem novos fenômenos causados pela redução do tamanho, por fatores intrínsecos, que se tornam predominantes em nanoescala e não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento observável em escalas maiores. Esta alteração também está relacionada com as forças de gravidade, atrito, eletrostática, cuja importância e magnitude são alteradas quando há uma redução da escala de trabalho (DURAN, 2006).

Considerando o grande interesse atual na nanociência, foi necessário situá-la entre as ciências básicas. Dessa forma, ela situa-se entre a química quântica (que estuda a matéria em um domínio de dimensões menores que 1 nanômetro) e a física do estado condensado (que estuda séries infinitas de átomos ou moléculas maiores que

100 nanômetros). Na nanociência, são estudadas partículas com tamanho entre 1 a 100, como mostrado na Figura 1 (KLABUNDE 2001).

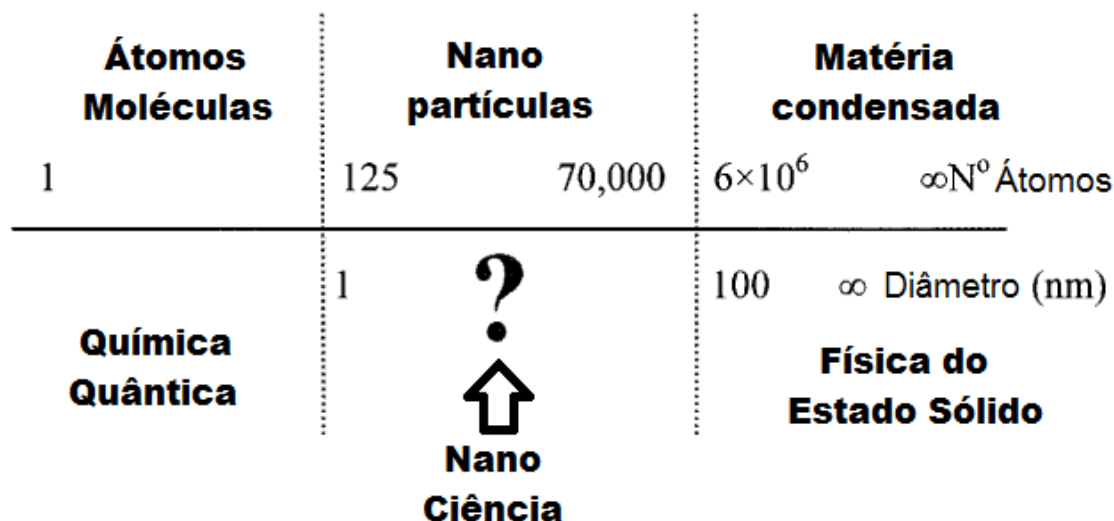


Figura 1. Relação entre química quântica, nanociência e física do estado sólido (KLABUNDE 2001).

2.1.2. Áreas de atuação da nanotecnologia

A aplicação dos conhecimentos adquiridos através desta nova ciência, na construção de dispositivos, é denominada nanotecnologia. A declaração de Richard Feynman aos seus colegas da Sociedade Americana de Física, "... o que aconteceria se pudéssemos arranjar os átomos, um por um, do jeito que quiséssemos?", resume o conceito da nanotecnologia. Essa ciência tem caráter multidisciplinar e contempla uma combinação de várias áreas do conhecimento científico como a química, a física, a biologia, a medicina, a informática e as engenharias, com um grande potencial de aplicação tecnológica em vários setores industriais (ALDO, 2007).

Ao desenvolver "nanocoisas", a nanotecnologia afeta diversas áreas da ciência e da sociedade. Na área da saúde, a nanotecnologia está produzindo novos fármacos, com menos efeitos colaterais e chips para a identificação rápida de DNA, entre outros. Na área de comunicação, a nanotecnologia está produzindo computadores menores, capazes de executar processamentos mais rápidos. No setor de polímeros e cerâmicas, a introdução de nanopartículas como aditivos está melhorando diversas propriedades dos produtos baseados em polímeros e cerâmicas nanoestruturados. O meio ambiente

também está sendo beneficiado pela nanotecnologia, através de células solares mais eficientes, nanopartículas que purificam a água e o ar, pela remoção de matéria orgânica e nanocatalisadores mais seletivos, diminuindo os resíduos industriais. (KLABUNDE, 2001).

2.1.3. Nanomateriais: materiais com novas propriedades

Pode-se considerar que os nanomateriais são sistemas cujas propriedades foram alteradas ao passarem da escala micro/macrométrica para a escala nanométrica. Estes novos materiais podem ser inseridos em diversos ramos do conhecimento tais como a química, física, engenharia, metalurgia, geologia e biologia, entre outros. Entre essas ciências, a Química ocupa uma das posições mais importantes no desenvolvimento destes novos materiais. Nos últimos 25 anos, a chamada “Química de Materiais”, que inclui o estudo dos nanomateriais, passou de uma posição periférica para se tornar um ramo emergente, com identidade própria e com um ritmo de crescimento acelerado (ALDO, 2007).

Na estruturação de materiais na nanoescala há a indução de dois fenômenos principais, o efeito quântico e o efeito de superfície. O efeito quântico ocorre quando partículas são reduzidas a dimensões diminutas, havendo o surgimento de novos fenômenos, tais como mudanças nas propriedades ópticas e elétricas do material, entre outras. O efeito de superfície se deve ao aumento da área superficial, que leva a um aumento significativo na reatividade das partículas, o que pode permitir, por exemplo, uma redução no uso de insumos na agricultura, a obtenção de nanocatalisadores mais eficientes e outros efeitos (RODUNER, 2006).

A descoberta de que os materiais em escala nanométrica podem apresentar novas propriedades, comportamentos distintos e melhores desempenhos do que aqueles geralmente apresentados em escala micro/macrométrica tem estimulado novas investigações no cenário científico atual. Desde modo, há uma intensa busca no desenvolvimento de nanomateriais potencialmente adequados às mais diversas aplicações científicas e tecnológicas (ALDO, 2007).

A nanotecnologia está relacionada aos mais variados tipos de materiais nanoestruturados, sejam eles naturais ou sintéticos, de modo a formar nanoblocos de construção tais como: nanopartículas, nanocompósitos, nanoesferas, nanotubos e nanofibras. Estes nanoblocos de construção além de apresentar novas propriedades, em decorrência da escala, levam a um ganho significativo e mais refinado no desempenho dos produtos resultantes. Do ponto de vista tecnológico, essas nanoestruturas podem ser trabalhadas quimicamente através da modificação de suas superfícies com moléculas específicas ou polímeros, o que amplia muito suas aplicações. Deste modo, a síntese, a modificação e o controle da matéria neste nanomundo representam o início de uma nova era, em que se pode ter acesso a novas propriedades e a comportamento de materiais nanoestruturados, onde se evidencia o efeito do nano (TOMA, 2005).

2.2. Nanociência aplicada em catálise

Existem basicamente dois tipos de efeitos nas propriedades de um material quando este passa a um tamanho nanométrico. O primeiro é o efeito quântico, que está relacionado com o comportamento descontínuo dos orbitais, causado pelo confinamento dos elétrons e o segundo é o efeito de superfície, que está relacionado com o aumento da fração de átomos na superfície do sólido (RODUNER, 2006).

Visto que a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, os átomos localizados na superfície são responsáveis por este fenômeno. Devido aos efeitos quânticos, os átomos presentes na superfície terão suas propriedades eletrônicas modificadas, alterando as suas propriedades catalíticas. Além disso, existirá um maior número de átomos na superfície, em relação ao volume total do sólido, devido aos efeitos de superfície.

No que se refere ao efeito de superfície, os átomos possuem um número de coordenação mais baixo, quando comparados com aqueles da estrutura interna do material; dessa forma, os átomos superficiais são mais instáveis, mais móveis e mais susceptíveis a transições de fases e a interações com outros átomos ou moléculas. Com a diminuição de tamanho do cristal, existirá uma maior quantidade de átomos na

superfície (Figura 2), isto é, a dispersão atômica será mais elevada. Como estes átomos sofrem transições de fase mais facilmente, mais baixa será a temperatura de fusão do cristal. Outro fenômeno causado pelo menor número de coordenação dos átomos superficiais é o aumento da atividade catalítica. Diminuindo o tamanho das partículas para a escala nanométrica, maior será o número de átomos superficiais reativos e, dessa forma, maior será a quantidade de sítios catalíticos no material, ocasionando uma maior disponibilidade de sítios catalíticos para que a reação ocorra [RODUNER, 2006].

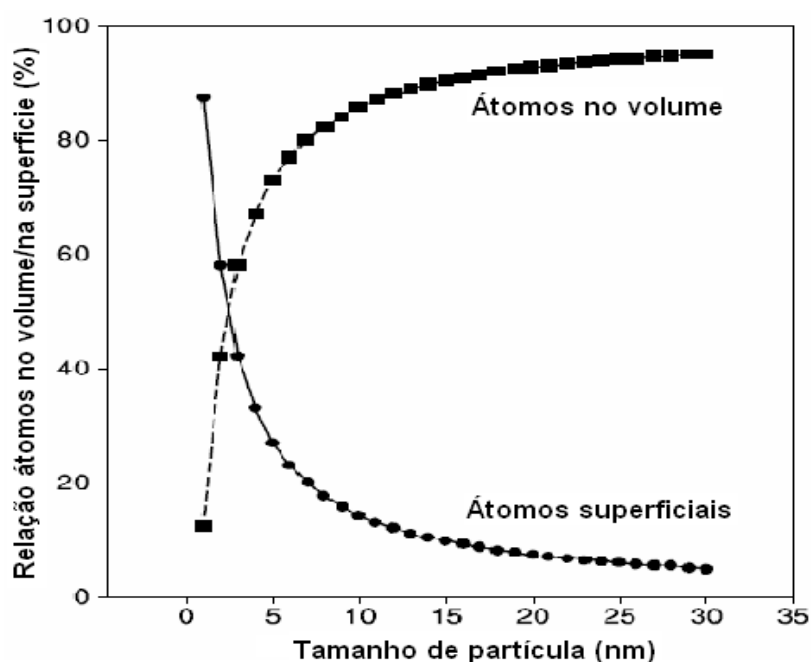


Figura 2. Curva da relação átomos no volume/átomos na superfície em função do tamanho da partícula (KLABUNDE, 2001).

Os efeitos quânticos, por outro lado, ocorrem devido ao confinamento dos elétrons em um espaço nanométrico. Nos sólidos macro/microscópicos, os orbitais moleculares estão separados por energias infinitesimais existindo, assim, uma continuidade dos orbitais; eles são tão próximos que parecem contínuos, constituindo as chamadas bandas de valência e bandas de condução. Ao diminuir o tamanho do cristal para a escala nanométrica, a energia de separação dos orbitais passa a ser significativa e, então, o nanomaterial perde a continuidade nos orbitais; o seu comportamento eletrônico passa, então, a se diferenciar daquele em escala

micro/macrométrica (RODUNER, 2006). Esta mudança nas propriedades eletrônicas de um material, devido à diminuição do tamanho da partícula, irá influenciar nas propriedades de catalisadores em diversas reações, sobretudo naquelas de oxidação e de redução, que envolvem transferência de elétrons entre o catalisador e as moléculas reagentes.

Devido à perda da continuidade dos orbitais, a estrutura do metal pode ser modificada de tal maneira que ela passa de condutor eletrônico para semicondutor ou até isolante, dependendo do tamanho do cristal. As propriedades catalíticas também podem ser alteradas, de modo que um material inativo se torne altamente ativo, ao diminuir o tamanho da partícula (RODUNER, 2006). Um exemplo marcante desse fenômeno é apresentado pelo ouro, que não era utilizado como catalisador devido à sua baixa reatividade; porém, em tamanho nanométrico ele apresenta atividade catalítica superior a muitos catalisadores convencionais, em várias reações catalíticas (FERREIRA, 2009).

2.3. Características e propriedades das zeólitas

2.3.1. Definição, classificação e estrutura das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, compostos de tetraedros TO₄ (T = Si, Al) com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos (DUTTA, 2005). As zeólitas possuem uma rede tridimensional de canais e cavidades de dimensões bem definidas, com tamanho molecular sendo, por isso, chamadas de “peneiras moleculares”. As cavidades e canais são ocupados por íons (orgânicos ou inorgânicos) e/ou por moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica e desidratação reversível (WEITKAMP, 2000).

A estrutura zeolítica possui cargas negativas, que são compensadas por íons positivos, chamados de cátions de compensação (Figura 3) (BRAGA, 2007; BRECK, 1984; GUISET, 2004), que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema. Sua distribuição nos sítios depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003).

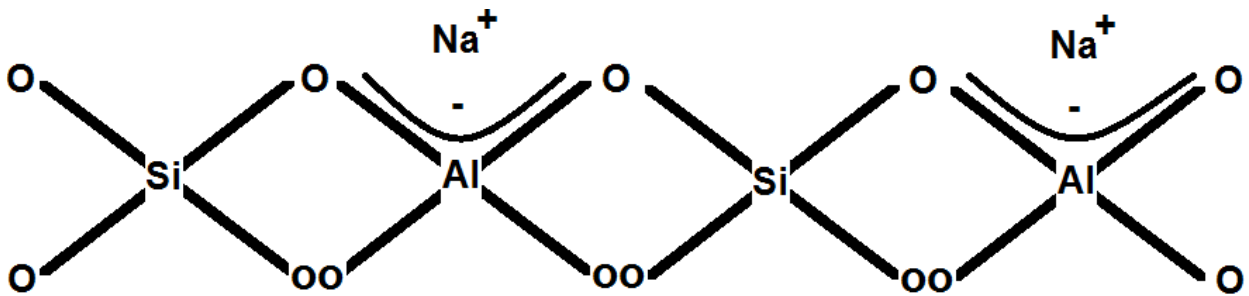


Figura 3. Representação gráfica da estrutura da zeólita com o sódio como cátion de compensação. (YANG, 2003).

Atualmente, são conhecidas cerca de 800 diferentes zeólitas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, descritas por códigos de três letras, que geralmente referem-se ao nome do mineral que origina a zeólita. Estes códigos estão listados no livro “Atlas of Zeolites Framework Types”, publicado pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA). Alguns códigos de zeólitas são mostrados no gráfico da Figura 4, em que se relaciona o tipo de zeólita com o diâmetro de poros.

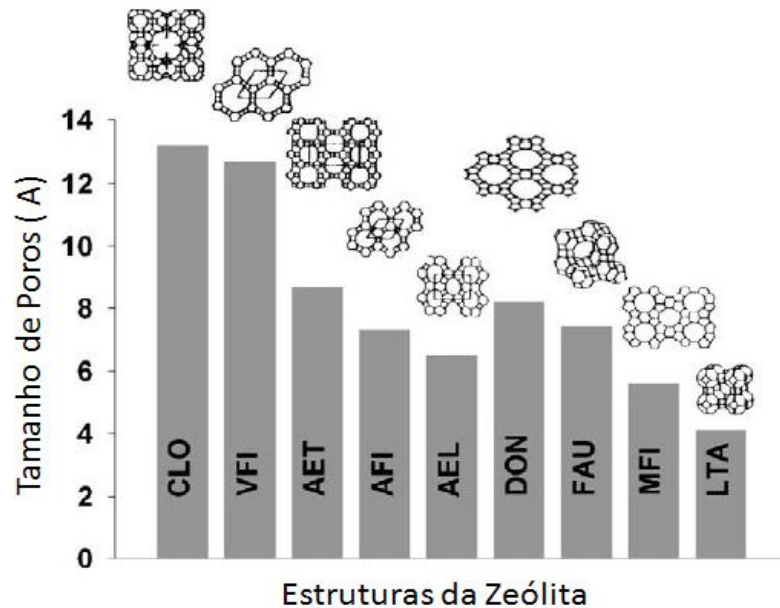


Figura 4. Representação gráfica da estrutura da zeólita em função do tamanho de poros (CLO – zeólita cloverita, VFI – zeólita VPI5, AET – aluminofosfato-8, AFI – aluminofosfato-5, AEL – aluminofosfato-11, DON – zeólita UTD1, FAU – zeólita faujasita, MFI – zeólita ZSM5, LTA – zeólita A) (DUTTA, 2005).

Os materiais zeolíticos também são classificados em cinco categorias, com base no tamanho da abertura dos poros: sistemas de anéis ligados por oxigênio contendo oito, dez ou doze membros, sistemas de poros duplos e sistemas mesoporosos. Geralmente, as zeólitas de dez membros possuem abertura dos poros próxima às dimensões de muitas moléculas orgânicas, o que as torna úteis em catálise com seletividade de forma. Entretanto, nas reações envolvendo moléculas volumosas, é necessário um catalisador zeolítico com abertura de poros maiores, tais como as zeólitas de doze membros ou como os sistemas mesoporosos (TSAI, 1999).

Em geral, a microestrutura das zeólitas é melhor descrita através das Unidades Secundárias de Construção (USC), em vez da célula unitária. As Unidades Secundárias de Construção são os elementos utilizados na construção da célula unitária da zeólita e consistem em diferentes arranjos dos tetraedros, chamados de unidades primárias de construção. Podem ser usados diferentes USC para a classificação das zeólitas, como mostrado na Figura 5 (GHOBARKAR, 1999).

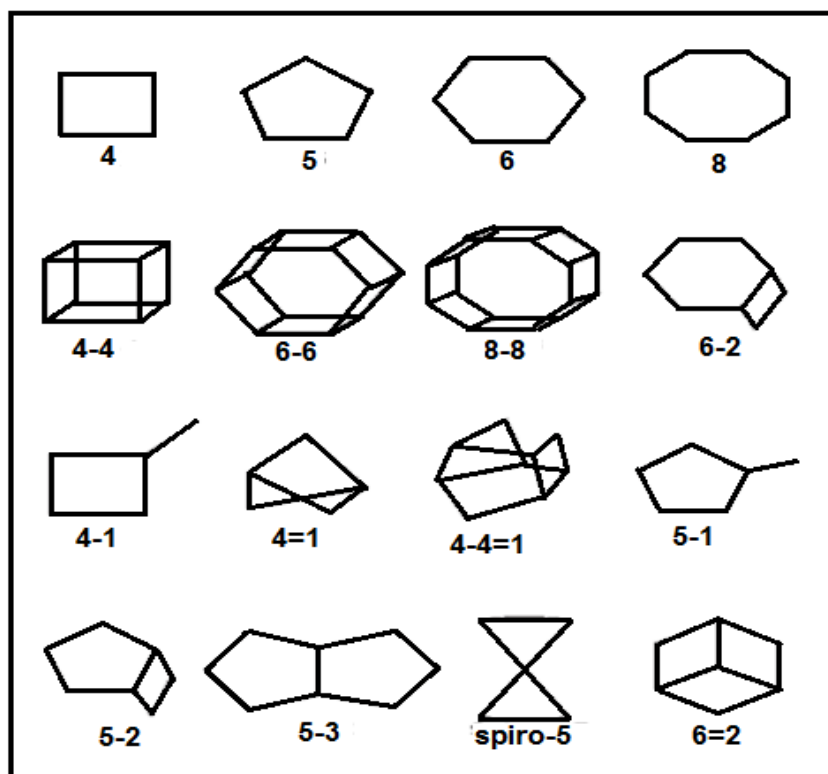


Figura 5. Unidade secundária de construção da estrutura das zeólitas (GHOBARKAR, 1999).

A microestrutura é geralmente descrita pelas unidades de construção, porém a fórmula estrutural de uma zeólita, em geral, é melhor representada pela cela unitária cristalográfica, mostrada na Equação 1, em que n representa a valência do cátion M , w o número de moléculas de água de hidratação e $(x + y)$ o número total de tetraedros. As moléculas de água de hidratação, que geralmente estão ocupando os canais e as cavidades, podem ser removidas por meio de aquecimento e evacuação, deixando a estrutura do aluminossilicato praticamente inalterada (BRECK, 1984; YANG, 2003).



2.3.2. Propriedades das zeólitas

A eficiência das zeólitas, nas reações catalíticas, se deve às propriedades específicas desses materiais, tais como (i) altas áreas superficiais específicas; (ii) capacidade de adsorção, que varia em um amplo espectro desde substâncias altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) estrutura, que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada e (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria.

As zeólitas apresentam diâmetro de poros bem definidos, na faixa entre 3 a 20 Å, e uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizados na Figura 6 (DUTTA, 2005). A natureza das cavidades e canais nas zeólitas desidratadas é importante na determinação das suas propriedades físicas e químicas. Os sistemas de canais são classificados em três tipos (BRECK, 1984): sistema unidimensional, no qual os canais não se interceptam; sistema bidimensional, no qual os canais podem, ou não, serem ligados entre si através de canais paralelos e sistema tridimensional que é constituído por canais que se interceptam em três dimensões. Estes canais podem ser equidimensionais, ou seja, possuir diâmetros iguais independentes da direção ou o diâmetro pode ser dependente da direção cristalográfica.

Essas diferentes redes de canais atuam como peneiras moleculares, o que confere às zeólitas uma importante propriedade na catálise que é a seletividade de forma. Neste caso, o canal da zeólita pode ser seletivo ao reagente, de modo que somente as moléculas com até certo tamanho pode penetrar nos canais e poros, tendo acesso aos sítios catalíticos. A seletividade pode se referir, também aos produtos, em que somente as moléculas formadas com até um tamanho específico, no sítio catalítico, podem difundir para fora dos canais e poros. Além disso, pode ocorrer a seletividade quanto ao estado de transição, em que certas reações são inibidas porque o estado de transição requer um espaço maior do que aquele disponível nos canais e poros da zeólita (Figura 6) (DUTTA, 2005).

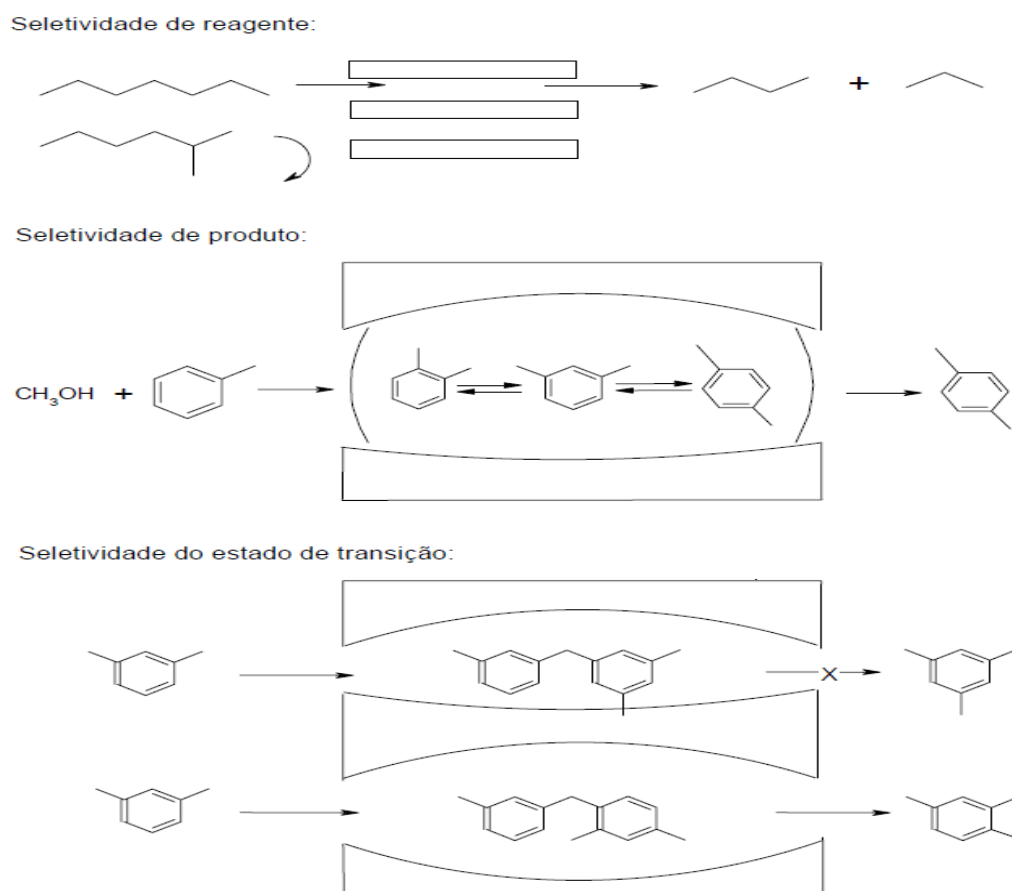


Figura 6. Representação gráfica dos sistemas de seletividade de formas das zeólitas (DUTTA, 2005).

Outra importante propriedade das zeólitas, na sua utilização como catalisadores, é a presença de sítios ácidos e básicos em sua estrutura. A maioria das zeólitas é

sintetizada em presença de um cátion alcalino para balancear a carga negativa no tetraedro AlO_4 , dessa forma, esses sólidos não apresentam acidez, mas possuem propriedades básicas quando desidratadas. As propriedades ácidas são conferidas ao sólido, quando se realiza uma troca iônica na zeólita, substituindo-se o cátion alcalino por um próton (GUISNET, 2004).

A natureza dos sítios ácidos da zeólita pode ser do tipo de Brønsted ou de Lewis. Os sítios de Brønsted são formados quando o próton se torna o cátion compensador da estrutura, enquanto os sítios de Lewis são gerados devido a um tratamento térmico após a troca iônica. Na zeólita, podem ocorrer simultaneamente os dois tipos de sítios ácidos. A Figura 7 ilustra a formação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

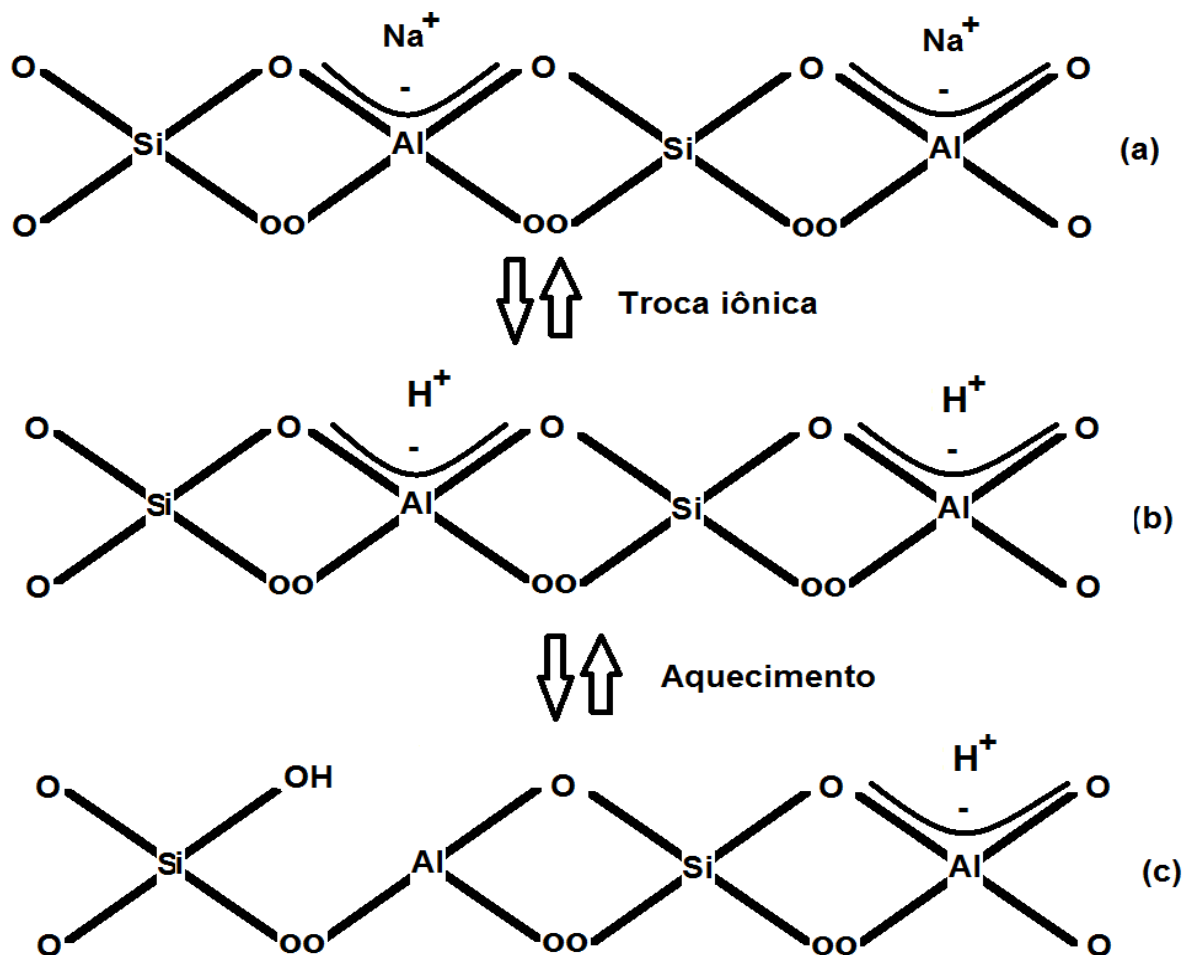


Figura 7. Representação gráfica: (a) da zeólita na sua forma básica; (b) dos sítios ácidos de Bronsted; (c) dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis .

A força e a densidade dos sítios ácidos dependem da quantidade de alumínio na rede da zeólitas. Os sítios ácidos se formam quando se realiza uma troca iônica diretamente com um ácido forte ou indiretamente com uma solução amoniacal (cátion amônio). A troca direta com um ácido mineral forte é pouco utilizada, pois as zeólitas são instáveis em um meio de acidez elevada; além disso, elas podem sofrer desaluminação, causando uma diminuição dos sítios ácidos ou, até mesmo, uma destruição da estrutura. Na troca indireta, realizada com uma solução amoniacal, os cátions amônio formam o cátion compensador e, após o tratamento térmico, eles eliminam amônia, sendo o próton o novo cátion compensador (WEITKAMP, 2000)

2.3.3. Histórico e aplicações catalíticas das zeólitas

As zeólitas ocorrem naturalmente e já são conhecidas há mais de 250 anos. Elas foram reconhecidas pela primeira vez, 1756, com a descoberta da estilbita, por Axel Cronsted. Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar, em 1925, que a zeólita Chabazita sorvia moléculas menos volumosas e rejeitava as mais volumosas; até então, as zeólitas despertavam pouco interesse, quando em 1932 McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular (GUINET, 2004).

Nas décadas de 40 e 50 as pesquisas foram intensificadas, devido ao reconhecimento do potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Com o crescente interesse pelos materiais microporosos, as pesquisas foram estimuladas levando ao descobrimento de novas estruturas; assim, em 1948, R. M. Milton e D. W. Breck descobriram algumas zeólitas que se tornaram comercialmente importantes, tais como as zeólitas A, X e Y. Em 1954, a *Union Carbide* comercializou zeólitas sintéticas, destinadas a processos de separação e purificação industrial (GUINET, 2004).

A partir de 1962, os catalisadores zeolíticos se tornaram rapidamente importantes na área de refino de petróleo e petroquímica básica, embora eles também tenham sido extensivamente empregados na área ambiental e da química fina. Na indústria do refino do petróleo, as zeólitas são utilizadas em diversos processos tais como isomerização da nafta leve, aromatização de gasolina, desparafinação e

isodesparafinação de destilados médios, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento (PEREZ-PARIENTE, 2002).

A isomerização da nafta leve tem como objetivo aumentar os níveis de produtos ramificados, conseqüentemente aumentando o nível da octanagem da gasolina. Os catalisadores usados neste processo são, em geral, baseados em alumina clorada ou em zeólitas. Sendo mais ácida que as zeólitas, a alumina clorada tem a vantagem de favorecer o processo de isomerização; porém, ela tem a desvantagem de exigir a reposição de cloro durante o processo, pois parte dele é perdida durante a reação; como consequência, o ácido clorídrico leva a sérios problemas de corrosão. Outra desvantagem da alumina clorada é a sua sensibilidade a contaminantes. Diante dessas desvantagens, esse catalisador foi substituído por outro baseado em platina suportada em mordenita. O primeiro processo de isomerização da nafta leve utilizando zeólita foi desenvolvido nos anos 60 pela Shell e, posteriormente, a UOP também desenvolveu um processo similar (PEREZ-PARIENTE, 2002).

No caso da desparafinação e da isodesparafinação, pode-se empregar destilados médios como querosene e diesel e lubrificantes, com o objetivo de melhorar as propriedades “a frio” desses produtos, tais como ponto de fluidez, ponto de nuvem e outros. O processo elimina parafinas lineares dessas correntes, por diversas formas, tais como extração por solvente, isomerização e craqueamento. Nos dois últimos casos, a eliminação ocorre através de reações catalíticas utilizando zeólitas (PEREZ-PARIENTE, 2002).

Os processos de craqueamento e hidrocraqueamento são conduzidos na corrente de gasóleo e de destilado a vácuo, que são as partes mais pesadas resultantes do refino do petróleo. Esta corrente é transformada em olefinas, gasolina e óleo leve de reciclo, que são produtos de alto valor agregado. No processo de craqueamento, os primeiros catalisadores empregados foram baseados em sílica amorfa, mas ele foi posteriormente substituído por outros baseados em zeólitas (PEREZ-PARIENTE, 2002).

Um evento marcante, na história na indústria de petróleo e das zeólitas, foi a obtenção das zeólitas faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) em escala industrial (WEITKAMP, 2000). Em 1962, a *Mobil Oil* introduziu zeólitas sintéticas como

catalisadores de craqueamento do petróleo, o que causou um grande impacto econômico, em nível mundial. Caso os catalisadores zeolíticos não tivessem sido introduzidos na indústria petroquímica, se gastaria 10 bilhões de dólares por ano adicionais, em relação ao que se gasta atualmente. Em 1977, 2200 t de zeólitas Y foram utilizadas como catalisadores de craqueamento catalítico. O impacto econômico produzido pelas zeólitas na catálise é um dos acontecimentos mais notáveis no campo da tecnologia química (WEITKAMP, 2000).

Na indústria petroquímica, os catalisadores zeolíticos têm sido utilizados principalmente na produção de compostos aromáticos, em que a seletividade de forma das zeólitas desempenha um papel relevante. Entre esses processos, pode-se destacar a isomerização de xilenos, o desproporcionamento de tolueno e a síntese de etilbenzeno e de cumeno (PEREZ-PARIENTE, 2002).

O processo de isomerização de xilenos tem como objetivo maximizar a produção de paraxilenos nas condições de equilíbrio. Neste caso, o diâmetro de poros da zeólita facilita a formação de paraxileno, que tende a difundir rapidamente, minimizando reações secundárias, tais como o desproporcionamento de xilenos. Além dessa reação, pode-se empregar zeólitas no desproporcionamento do tolueno para obter xilenos, principalmente do paraxileno, em que os poros grandes proporcionam a formação de benzeno e xilenos (PEREZ-PARIENTE, 2002).

Outra aplicação importante das zeólitas é a síntese de etilbenzeno, um importante insumo na indústria de polímeros. O processo emprega a reação de alquilação do benzeno com etileno, conduzida sobre catalisadores ácidos, tais como AlCl_3 $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e zeólitas, tais como a ZSM-5. A síntese de cumeno, a partir de benzeno e propileno, também é conduzida sobre zeólitas; neste caso, se empregam zeólitas de poros grandes, tais como a mordenita, beta e Y (PEREZ-PARIENTE, 2002).

Além do emprego dos catalisadores zeolíticos nas áreas de petróleo e petroquímica, esses materiais têm sido utilizados na proteção ambiental, em reações tais como a redução de óxidos de nitrogênio (NO_x), a oxidação de compostos orgânicos voláteis (VOCs), o craqueamento catalítico de resíduo plásticos, a oxidação catalítica de contaminantes em água e a degradação fotocatalíticas de contaminantes. Além disso,

as zeólitas também são frequentemente utilizadas como adsorvente e trocadores iônicos (PEREZ-PARIENTE, 2002).

2.4. Método de síntese de zeólitas

A síntese das zeólitas é conduzida através da cristalização, geralmente sob condições hidrotérmicas. A cristalização é um processo cooperativo, em que ocorrem diferentes reações em um ambiente complexo, geralmente contendo espécies aluminato, silicato e hidroxila, além de um cátion alcalino e um direcionador orgânico de estrutura. Em cada etapa do processo de síntese, está envolvido um grande número de espécies presentes em inúmeras reações de hidrólise, nucleação e polimerização (DÍAZ, 2006). As características e propriedades das zeólitas obtidas são determinadas pelas diversas condições de síntese, tais como: temperatura e tempo do tratamento hidrotérmico, pH e composição química do gel inicial, entre outras (FRANCESCO, 1998).

A síntese em condições hidrotérmicas é realizada em meio alcalino, geralmente empregando precursores amorfos contendo uma fonte de silício, uma fonte de alumínio e um cátion, geralmente alcalino. Os precursores são misturados em meio aquoso e acondicionados em uma autoclave, que é aquecida. Durante esse processo, ocorre a transformação dos materiais amorfos, formando a zeólita. Durante o tratamento hidrotérmico, as ligações T-O dos precursores amorfos são rompidas e são formadas ligações T-O-T do produto cristalino. Como há semelhanças entre as ligações dos reagentes e do produto, não haverá uma mudança significativa na variação de entalpia; dessa forma, o processo de síntese da zeólita é controlado por parâmetros cinéticos (COLIN, 2005).

2.4.1. Mecanismo de formação das zeólitas

Atualmente, é aceito que o mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: (i) a indução, (ii) a nucleação e (iii) o crescimento (DÍAZ, 2006). As etapas de cristalização das zeólitas são ilustradas na Figura 8 (COLIN, 2005).

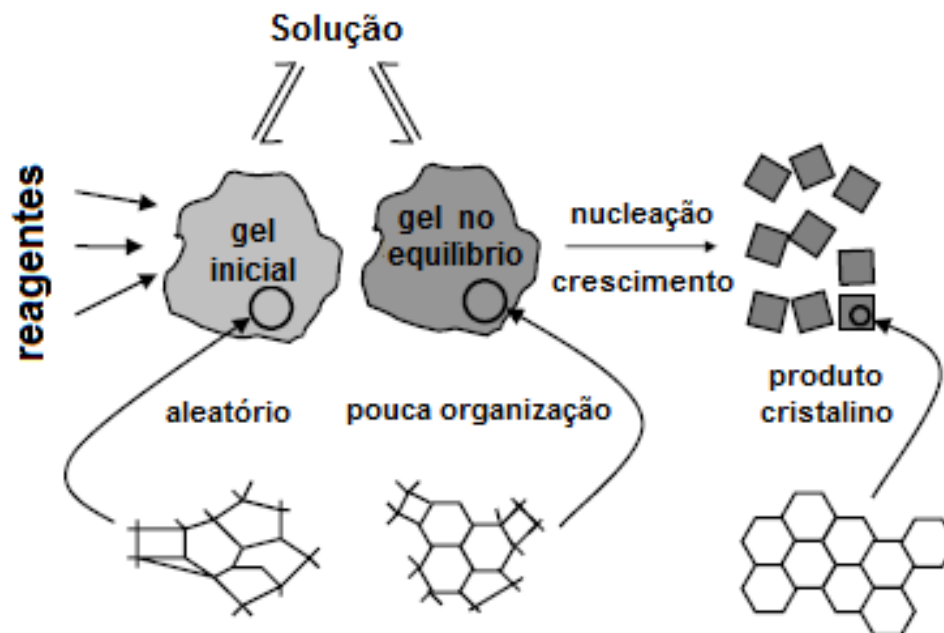


Figura 8. Representação do mecanismo de indução, nucleação e crescimento do cristal das zeólitas (COLIN, 2005).

2.4.1.1. A etapa de indução na formação das zeólitas

A teoria mais aceita para explicar o processo de nucleação e crescimento do cristal considera que a transformação do gel amorfo para formar a zeólita cristalina ocorre na interface da fase líquida-gel amorfo, através do transporte de material entre as duas fases. Inicialmente, o processo envolve um período de indução, que é o tempo inicial de cristalização, em que ocorre a dissolução dos reagentes e as modificações químicas no meio reacional, sendo pouco explicado na literatura. No período de indução, ocorre o início da etapa de nucleação, durante a qual são formados os primeiros núcleos com os íons presentes no meio (WEITKAMP, 1998).

Durante o período de indução, ocorrem vários processos de equilíbrio para a formação do gel amorfo a partir dos precursores. O gel amorfo é transformado no material cristalino durante as demais etapas do mecanismo de cristalização. A fase amorfa, formada no período de indução, é classificada em fase amorfa primária e fase amorfa secundária (COLIN, 2005).

A fase amorfa primária é formada no momento em que os reagentes são misturados; em alguns casos, forma-se um gel e, em outros, forma-se uma fase coloidal. Devido à mudança do ambiente químico, principalmente pelo aumento do pH, ocorrem reações de hidrólise e condensação dos reagentes, formando vários produtos, tais como aluminossilicatos amorfos, sílica e alumina precipitados e reagentes inalterados (Figura 9). Os processos de formação da fase amorfa primária não ocorrem em equilíbrio, sendo o ambiente químico alterado rapidamente; por isso, nesta etapa, não há necessidade de controle e acompanhamento do pH do meio (COLIN, 2005).

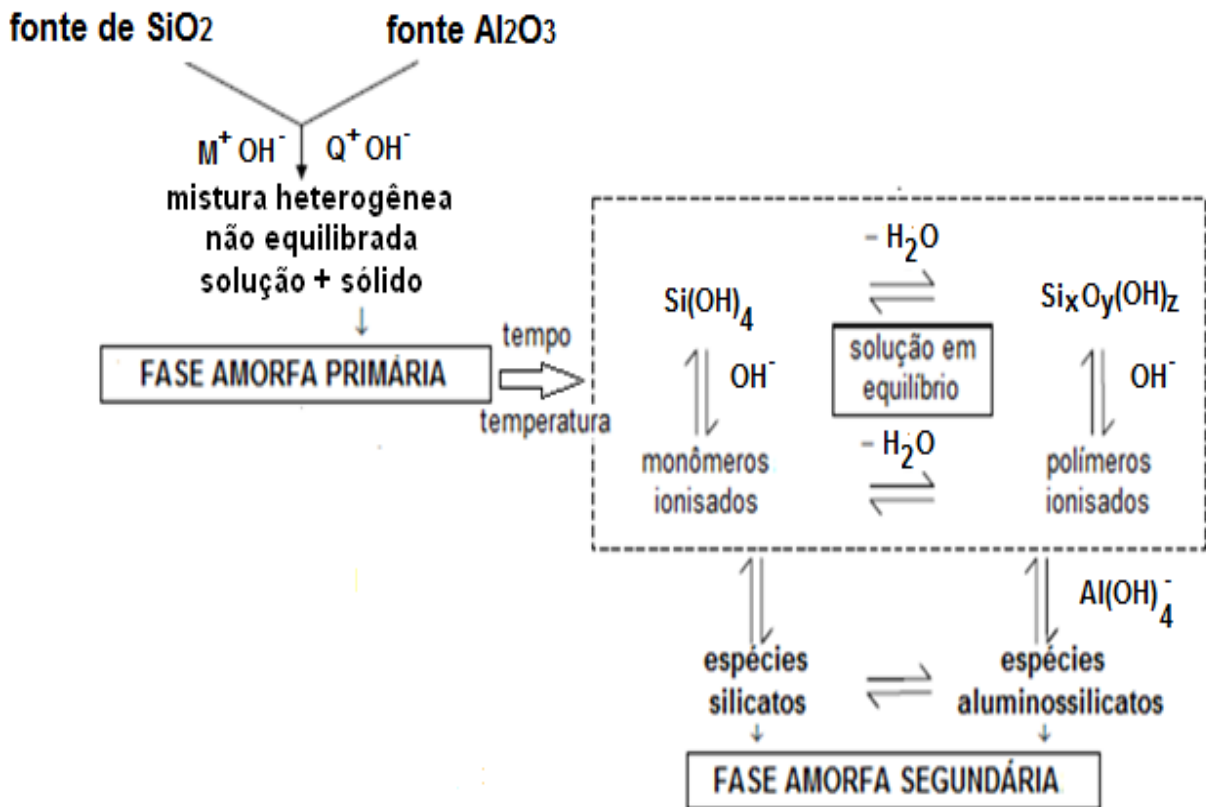


Figura 9. Representação esquemática do mecanismo de indução, formação das fases amorfas primária e secundária (COLIN, 2005).

A partir de um certo tempo e com o aumento da temperatura, a fase primária amorfa se transforma na fase amorfa secundária, que é intermediária entre um material amorfo e cristalino e pode ser considerando um estado pseudo-estacionário (Figura 9). Nesta etapa, a relação entre a fase sólida e a solução se aproxima do equilíbrio de

espécies silicatos e aluminossilicatos, sendo agora possível o controle do pH (COLIN, 2005).

2.4.1.2. A etapa de nucleação na formação das zeólitas

O fenômeno de nucleação pode ser classificado como nucleação primária e secundária. O primeiro mecanismo ocorre na ausência da fase cristalina desejada e pode ser subdividida em homogênea e heterogênea.

A nucleação primária homogênea depende apenas das características da solução, enquanto a nucleação primária heterogênea baseia-se na presença de uma superfície estranha para facilitar o mecanismo de nucleação. A superfície estranha é utilizada para reduzir a barreira de energia necessária para a formação da fase cristalina, mas este mecanismo não tem despertado muita atenção na literatura (WEITKAMP, 1998). Por outro lado, o mecanismo de nucleação secundária exige que a fase cristalina desejada esteja presente para induzir o processo de nucleação. A criação inicial de núcleos ocorre através da adição de sementes de cristais ao meio de crescimento, proporcionando a presença de núcleos diretamente na solução (WEITKAMP, 1998).

Os cátions inorgânicos e orgânicos possuem um papel importante no mecanismo de cristalização da zeólitas, sendo os responsáveis pela organização da estrutura; por isso, eles são chamados de direcionadores de estrutura. Em solução, os cátions estão cercados por moléculas de água, mas devido às inúmeras espécies aniônicas no meio reacional que começaram a ser formadas durante o período de indução, a esfera de hidratação dos cátions será substituída por estas espécies silicato e aluminossilicato, como representado na Figura 10.

Os primeiros graus de ordenamento ocorrem em torno dos cátions, formando “ilhas de organização” na fase amorfa secundária. O processo de formação das “ilhas de organização” é dinâmico, podendo haver uma propagação desta organização ou a sua dissolução. No entanto, há uma tendência de aumentar a organização estrutural da fase amorfa. Certas “ilhas de organização” alcançam um grau de ordenamento similar

àquele do material zeolítico, formando núcleos, que eventualmente irão crescer, dando origem ao cristal zeolítico (COLIN, 2005).

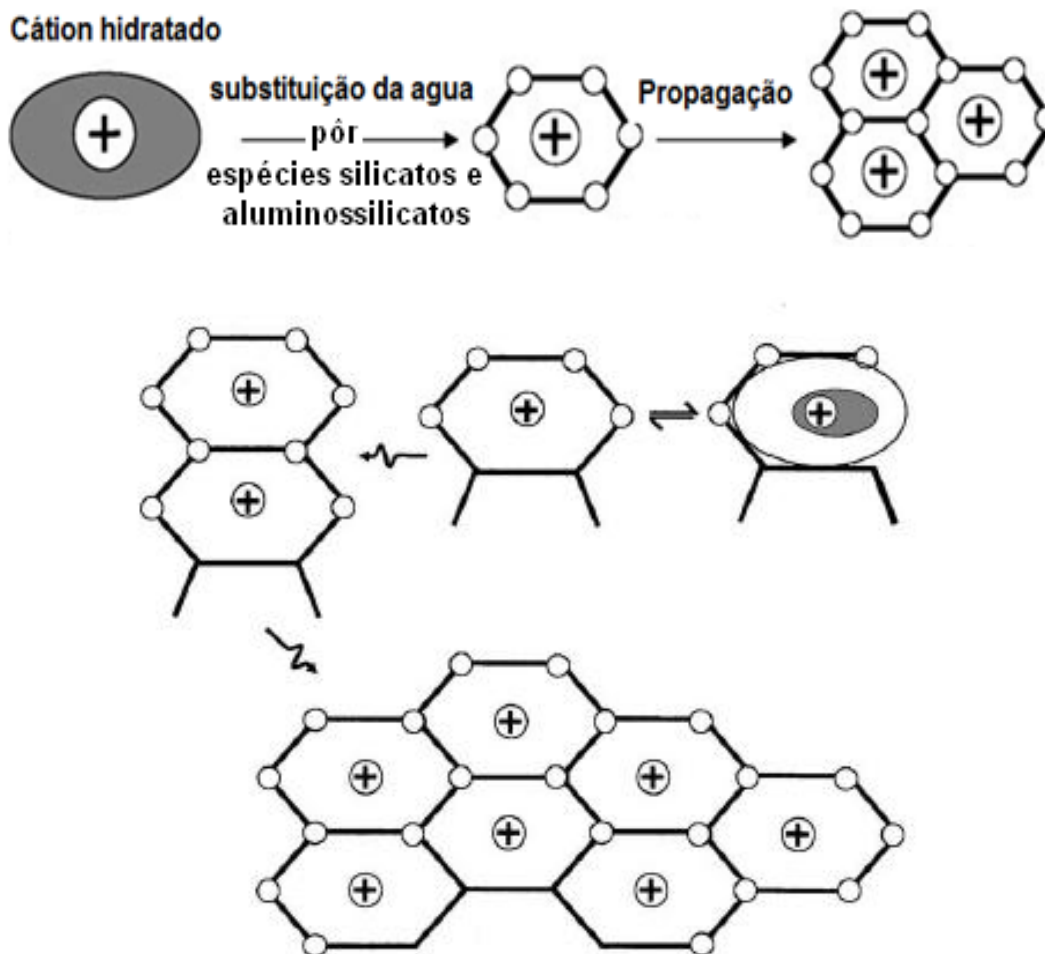


Figura 10. Representação da função dos cátions na etapa de nucleação (COLIN 2005).

2.4.1.3. Etapa de crescimento na formação de zeólitas

O crescimento dos cristais das zeólitas, em solução, ocorre através da transferência de material da fase líquida, na qual o soluto tem mobilidade nas três dimensões, para a superfície da estrutura cristalina que está sendo formada. Assim, as espécies individuais difundem para a superfície do cristal incorporando-se na estrutura

crystalina e, em seguida, há o aumento das dimensões do cristal, ocorrendo o crescimento das faces do cristal. É possível que, tanto a cinética de difusão de soluto quanto a cinética de superfície, determine a taxa de crescimento do cristal zeolítico (WEITKAMP, 1998). A Figura 11 ilustra as etapas de nucleação e crescimento da zeólita Y. A Figura 11 (a) apresenta somente material amorfo, indicando que estes materiais são núcleos que, posteriormente, irão cristalizar e crescer; na Figura 11 (b), o material já apresenta cristalinidade, indicando que os núcleos se transformaram em cristais, que posteriormente irão crescer como mostrado nas Figuras 11 (c) e (d) (COLIN, 2005).

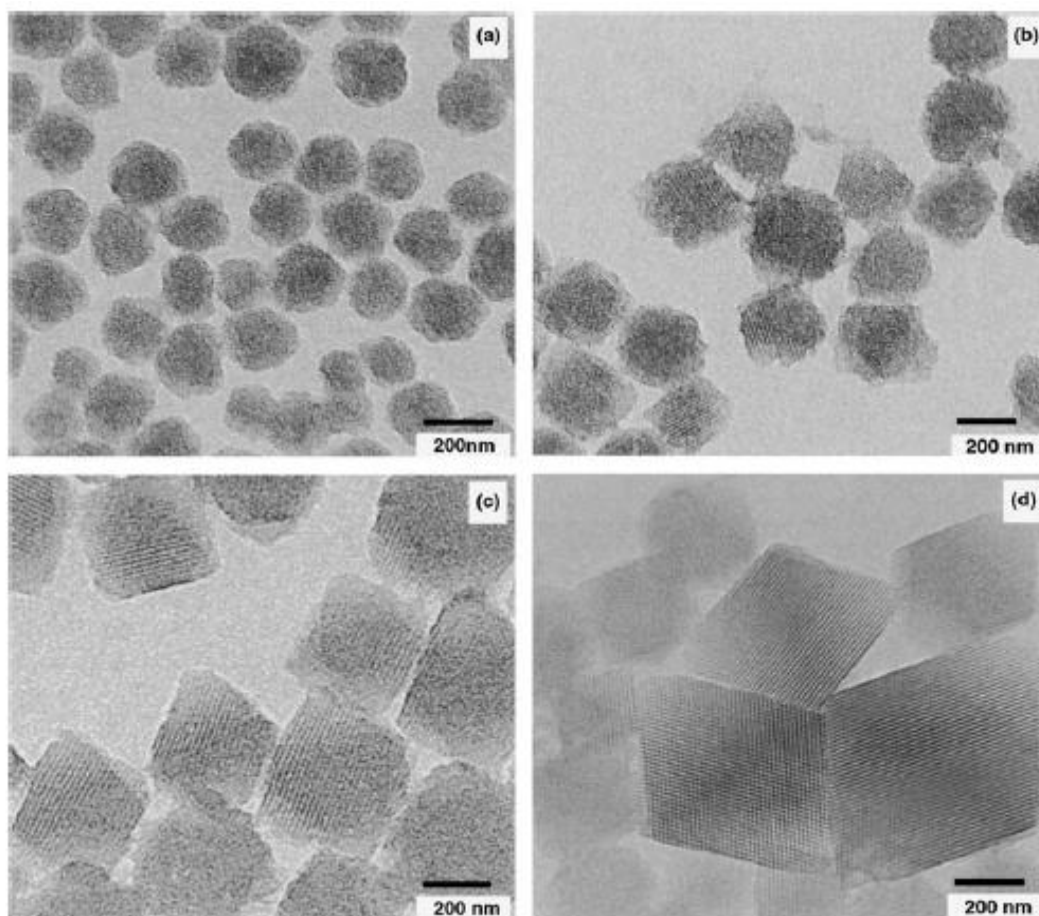


Figura 11. Etapas de nucleação e crescimento da zeólita Y observadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, (a) partículas amorfas, (b-d) partículas com diferentes cristalinidades após tratamento hidotérmico a 100 °C por: (b) 28 h, (c) 48 h e (d) 75 h (COLIN 2005).

2.5. Estratégias para o controle do tamanho de cristais de zeólitas

2.5.1. Controle das variáveis na síntese de zeólitas

O tamanho de cristal das zeólitas depende da razão entre as taxas de nucleação e crescimento, que aumentam com a supersaturação da solução, durante a síntese. A supersaturação depende da composição e das condições do meio, tais como, pH do meio, razão Si/Al, concentração do direcionador e força iônica. Outros fatores que influenciam no tamanho do cristal são as condições da cristalização, tais como, tempo e temperatura de cristalização, agitação, envelhecimento e sementeira (ou formação da semente).

Entre os fatores que influenciam no tamanho do cristal da zeólita, durante a etapa de cristalização, destaca-se a temperatura. Foi observado (FRANCESCO, 1998) que altas temperaturas levam geralmente a uma elevada taxa de crescimento e à formação de cristais com dimensões maiores, indicando que o aumento da taxa de crescimento é mais favorecido que a taxa de nucleação, nessa condição. No envelhecimento da mistura inicial, à temperatura ambiente, ocorre um aumento na taxa de nucleação, mas praticamente não ocorre mudança na taxa de crescimento, conduzindo assim a uma formação de menores cristais.

Outro fator que influencia no tamanho do cristal é a adição de pequenas quantidades de cristais ou sementes de zeólita na mistura precursora antes do tratamento hidrotérmico, para induzir a formação dos cristais. Em misturas iniciais levemente supersaturadas, o crescimento se dá na superfície da semente, ocasionando a formação de cristais menores. Porém, se a mistura inicial estiver muito supersaturada, a adição da semente levará à formação de cristais maiores.

Entre os parâmetros que afetam diretamente a concentração da mistura reacional, foi observado que a concentração de espécies hidroxila influencia na supersaturação do meio. Elevadas concentrações dessa espécie aumentam a solubilidade das espécies silicato, aumentando a supersaturação, o que geralmente favorece a formação de cristais menores. Por outro lado, a adição de água diminui a supersaturação levando à formação de cristais maiores. Este comportamento também

foi observado em presença de cátions na mistura reacional, que conduziu à formação de cristais maiores. A solubilidade das fontes de silício e alumínio e a concentração do agente direcionador também são fatores importantes em determinar a supersaturação do meio reacional e, conseqüentemente, o tamanho dos cristais (FRANCESCO, 1998).

2.5.2. Síntese de zeólitas em espaço confinado

A síntese de zeólitas, em espaço confinado, consiste na impregnação da mistura dos precursores da zeólita em uma matriz inerte, que tem a função de impedir o crescimento do cristal da zeólita, limitando o seu tamanho ao diâmetro de poros da matriz. Nesse método, primeiramente a matriz é impregnada com a mistura inicial; em seguida, o conjunto matriz e mistura reacional é submetido a um tratamento hidrotérmico para permitir a cristalização da zeólita; por último, a matriz é eliminada, geralmente através de calcinação (Figura 12).

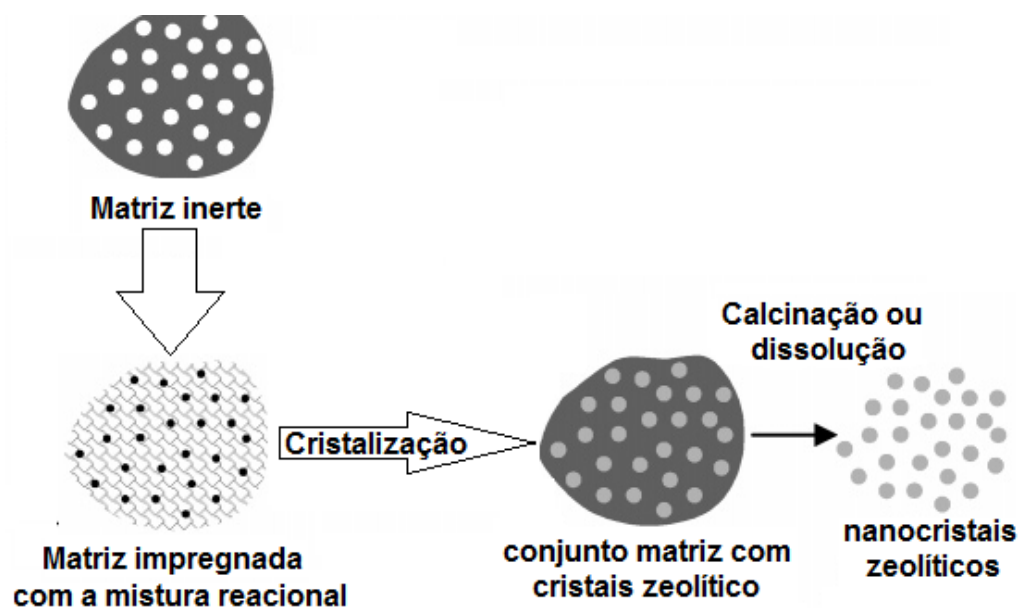


Figura 12. Ilustração esquemática da síntese em espaço confinado (LUBOMIRA, 2005)

Os materiais orgânicos são, geralmente, utilizados como matriz na síntese em espaço confinado, por ser de fácil remoção após a cristalização; além disso, a matriz

deve apresentar diâmetros de poros bem definidos. A matriz mais comumente utilizada é o carvão mesoporoso, mas há estudos com outras matrizes, tais como nanotubos de carbono e hidrogéis polimérico (LUBOMIRA, 2005). Outra matriz que também está sendo utilizada é a micela de surfactantes. Neste caso, deve-se preparar primeiramente uma mistura do surfactante com os precursores zeolíticos, na qual as micelas irão ser formadas; o gel precursor da zeólita estará no interior das micelas. Posteriormente, o conjunto micela/precursores é conduzido à cristalização, como ilustrado na Figura 13 (AYYAMPERUMAI, 2009).

O método de síntese em espaço confinado é pouco difundido devido ao baixo rendimento na síntese causado pela restrição à cristalização da mistura dos precursores no interior da matriz. Outro problema é que a síntese só pode ser realizada com tratamento hidrotérmico conduzido a vapor; em um tratamento hidrotérmico que tenha contado direto com água, a mistura irá difundir para fora da matriz (LUBOMIRA, 2005).

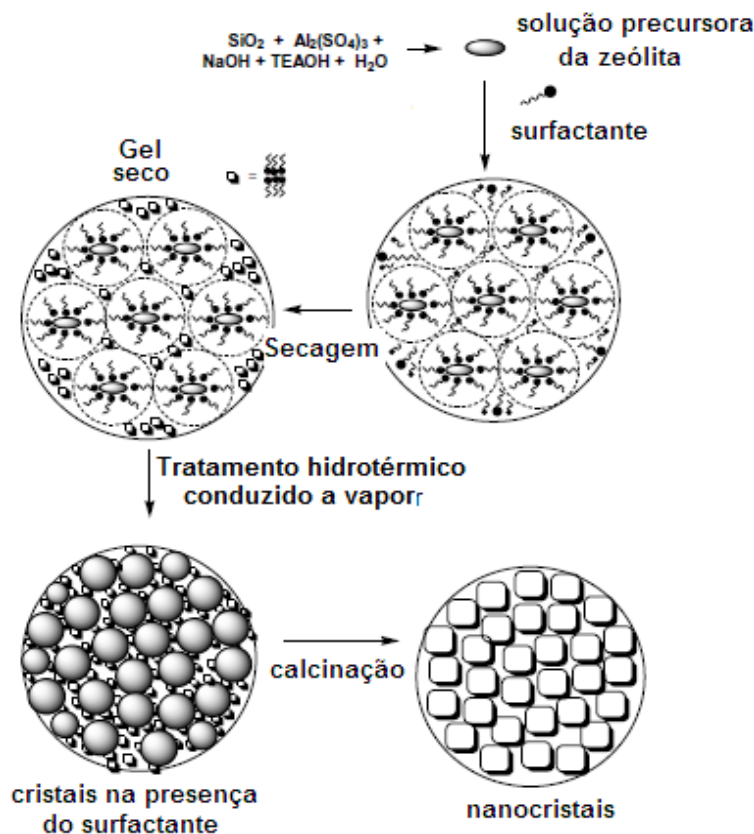


Figura 13. Ilustração esquemática da utilização de surfactantes para impedir o crescimento dos cristais zeolíticos (AYYAMPERUMAI, 2009).

2.5.3. Funcionalização da superfície de sementes

Uma das mais recentes estratégias para sintetizar zeólitas em escala nanométrica consiste em funcionalizar a superfície das suas sementes. O método se baseia na perturbação na etapa de crescimento da cristalização, através da funcionalização da superfície da semente com um organossilano, de modo a diminuir a taxa de crescimento do cristal, através da união dos núcleos (sementes), como se pode observar na Figura 14 (SERRANO, 2009).

Normalmente, na síntese em que se utiliza um organossilano como agente de funcionalização, primeiramente se realiza uma pré-cristalização do gel precursor para promover a formação dos núcleos ou sementes. Em seguida, promove-se a funcionalização das sementes com o organossilano. A cadeia orgânica do organossilano irá dificultar ou impedir o crescimento dos cristais, durante a etapa de cristalização das sementes funcionalizadas. A última etapa será a calcinação para a eliminação do organossilano (SERRANO, 2009). A Figura 14 (a) ilustra as etapas da síntese através da funcionalização de um organossilano.

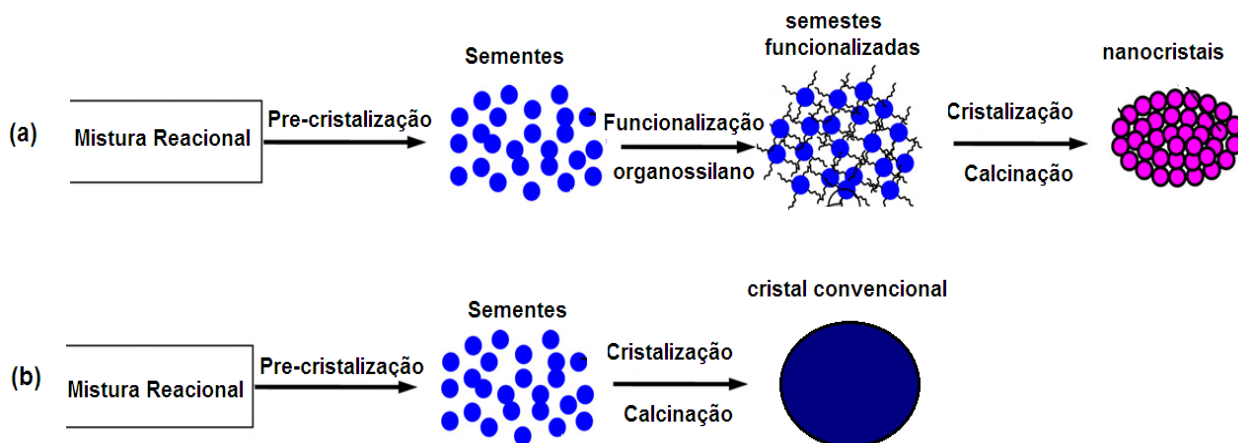


Figura 14. Representação da síntese, (a) utilizando a funcionalização com organossilano, (b) síntese sem a funcionalização (SERRANO, 2009).

Como as sementes da zeólita possuem uma superfície com muitos grupos silanois (Si-OH), eles irão reagir com o grupo orgânico do organossilano (R-Si-(OR)₃), promovendo a funcionalização da superfície da sementes da zeólita, como ilustrado na

Figura 15. A quantidade de organossilano utilizada na funcionalização geralmente situa-se entre 5 a 15 % da quantidade total de silício utilizada no gel precursor (SERRANO, 2009).

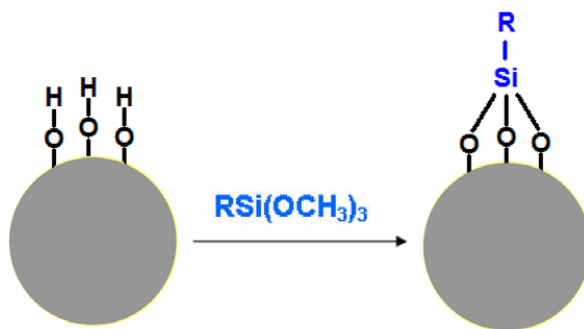
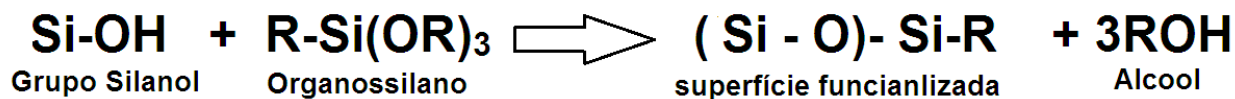


Figura 15. Equação e representação da reação entre os grupos silanois e o organossilano (VUONG, 2009).

2.4. Características e propriedades da (nano) zeólita beta

A zeólita beta (BEA) foi sintetizada pela primeira vez em 1967 e mostrou alta atividade catalítica em várias reações orgânicas, tornando-se muito importante em processos industriais. Atribui-se a esse sólido uma estrutura tridimensional com um sistema de poros formado por anéis de doze membros; porém, a estrutura ainda não está bem determinada. A estrutura não pode ser confirmada porque os cristais da BEA sempre contêm falhas estruturais, devido à união das suas unidades periódicas de construção e, portanto, mostram espalhamento difuso forte nos padrões de difração. Em 1988, Treacy e Newsam conseguiram resolver as estruturas, principalmente através de microscopia eletrônica. Eles propuseram modelos de estrutura com um arranjo de canais que se interpenetravam, de forma a manter a elevada capacidade de adsorção, apesar da presença de transtorno de empilhamento (WEITKAMP, 1998).

As unidades de construção periódicas da zeólita beta são formadas por quatro anéis de seis membros ou oito anéis de cinco membros unidos. Neste caso, as

unidades periódicas de construção se conectam de duas maneiras formando duas estruturas, os polimorfos A e B, como mostrado na Figura 16 (DUTTA, 2005).

A estrutura porosa da zeólita beta possui um sistema de canais que se interceptam em três dimensões, sendo dois deles em linha reta, mutuamente perpendiculares, com abertura de $7,6 \text{ \AA} \times 6,4 \text{ \AA}$ nas direções dos eixos a e b e outro canal sinusoidal paralelo ao eixo c , com abertura de $5,5 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ (DEEM, 1992; FUJITA, 2006).

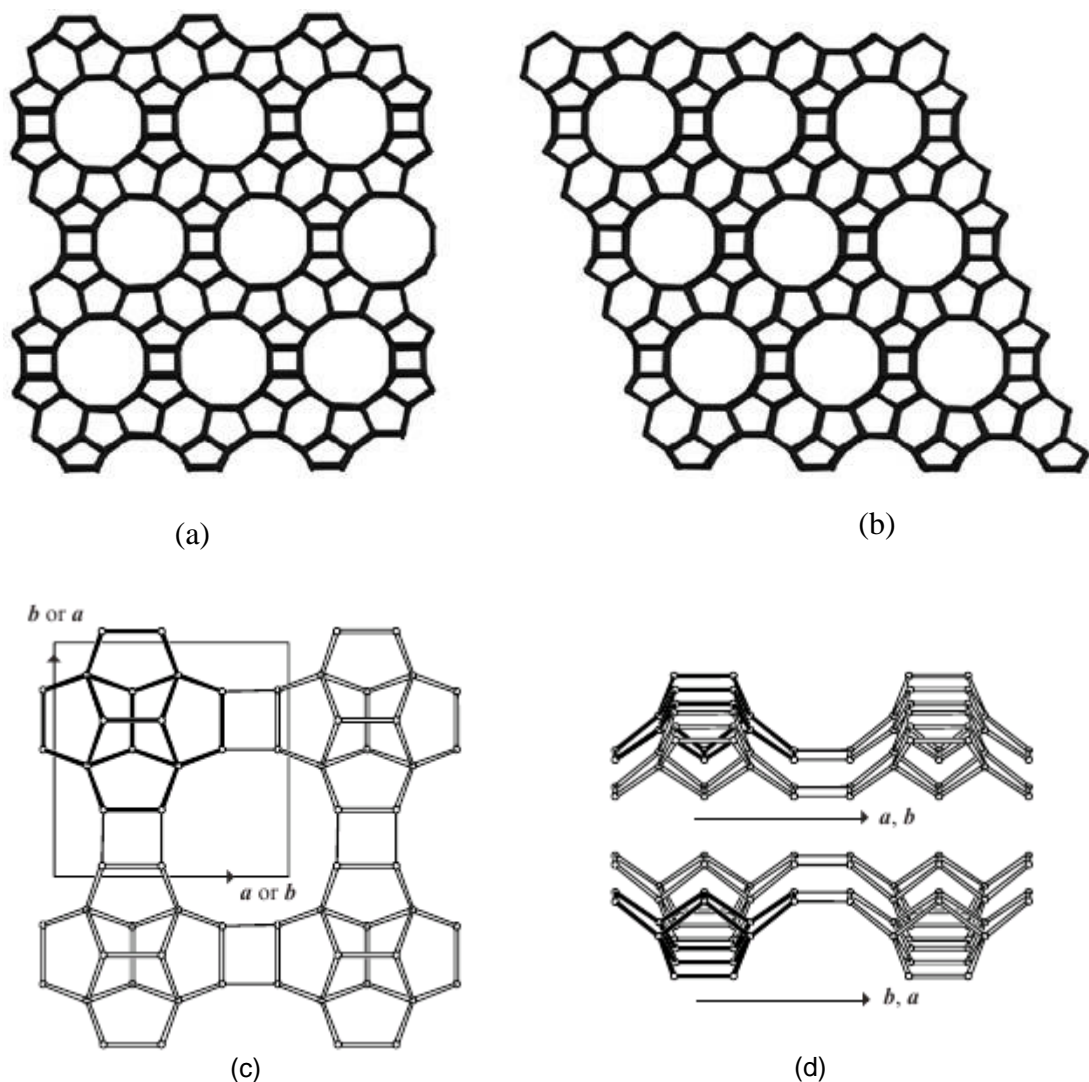


Figura 16. Ilustração esquemática das estruturas polimórficas (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita beta: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (IZA, 2008)

A zeólita beta é usada largamente em catálise, devido às suas propriedades, tais como alta área superficial específica, estabilidade térmica e acidez; porém, ela apresenta uma desvantagem, que é a limitação difusional imposta pelo pequeno tamanho dos seus canais. O transporte lento dos reagentes e produtos, dentro dos microporos da zeólita, ocasiona um maior tempo de residência que favorece as reações indesejáveis (MAJANO, 2005). Além disso, a zeólita beta é facilmente desativada por depósitos de coque, que envenenam os sítios ativos ou bloqueiam seu acesso através da obstrução do sistema microporoso (GUINET, 2004).

Uma alternativa promissora para superar o problema de limitação difusional das zeólitas é a redução no tamanho do cristal, da escala micrométrica à escala nanométrica. A diminuição do cristal para a escala nanométrica causa a formação de mesoporos secundários devido ao espaçamento interparticular. No cristal nanométrico, os caminhos de difusão dos reagentes e produtos são reduzidos e ocorre, também, a formação de uma região mesoporosa, conduzindo a uma maior difusividade (SERRANO, 2007).

Um dos métodos mais recentes para a preparação de zeólitas nanoestruturada foi descrita por Serrano e colaboradores, no qual as sementes da zeólita são funcionalizadas por um organossilano, para impedir o crescimento dos cristais durante a cristalização da zeólita (SERRANO, 2007).

Em um dos primeiros trabalhos, esse grupo (SERRANO, 2006) patenteou a síntese de nanozeólitas ZSM-5 através de cristalização de sementes silanizadas, seguido por uma publicação em que era descrito o método de cristalização de sementes silanizadas na síntese das zeólitas beta, ZSM-11 e ZSM-5 (SERRANO, 2007). Neste trabalho, os organossilanos foram utilizados o fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS) e o isobutil-trietoxissilano (IBTES), como agentes de funcionalização. As amostras obtidas através do método de silanização apresentaram valores mais elevados de área total e área externa e cristais de tamanhos menores, em relação aos sólidos preparados sem o organossilano.

Após a publicação desses trabalhos, diversos grupos de pesquisas estudaram a síntese da zeólita ZSM-5 através da funcionalização de sementes com organossilanos, abordando o efeito de diversas variáveis de síntese. Foram estudadas, por exemplo, as

condições da etapa de pré-cristalização, da quantidade do organossilano utilizado na funcionalização e da natureza do organossilano (GUO, 2011; SERRANO, 2009; XUE, 2012). Ya-Ping Guo e colaboradores (GUO, 2011) sintetizaram a ZSM-5 empregando diferentes organossilanos (aminopropil-trimetoxissilano, APTMS; etilenodiamina-propil-trimetoxissilano, TMPED; e dietil-aminopropil-trimetoxissilano, DATMS). Observou-se que não houve variações significativas no tamanho do cristal devido ao emprego dos diferentes organossilanos, mas esses compostos geraram uma região mesoporosa na zeólita ZSM-5 devido à agregação de nanopartículas com tamanho em torno de 25 nm. Por outro lado, Serrano e colaboradores (SERRANO, 2011) estudaram o efeito do emprego de álcoois durante a etapa de funcionalização com organossilanos, sobre as características do sólido final. Eles notaram que a adição de álcoois na etapa de funcionalização das sementes com organossilanos, aumentou a incorporação do organossilano na superfície das sementes. Além disso, Zhaoteng Xue e colaboradores (XUE, 2012) estudaram o efeito das quantidades do organossilano sobre as características da zeólita ZSM-5. Foi observado que quanto maior a quantidade de organossilano menor o tamanho do cristal; entretanto, não houve variações significativas das propriedades texturais, tais como volume de microporos e mesoporos não sofreram uma influência significativa.

Ao contrário da zeólita ZSM-5, a síntese da zeólita beta através da funcionalização com organossilanos não foi muito estudada. Após a publicação da patente sobre o método de síntese com organossilano, Serrano e colaboradores (SERRANO 2008) publicaram somente um artigo dedicado exclusivamente à zeólita beta, no qual foi estudado o efeito do emprego de dois organossilanos (fenil-aminopropil-trimetoxissilano, PHAPTMS e isobutil-trietoxissilano, IBTES), variando-se as quantidades dos organossilanos (SERRANO, 2008). Os sólidos com os menores tamanhos de partículas foram obtidos utilizando o fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS) como agente de silanização.

Dessa forma, existem muito poucos estudos sobre a síntese da zeólita beta através da funcionalização de sementes com organossilanos, justificando a necessidade do desenvolvimento de outros trabalhos. Neste contexto, no presente trabalho, comparou-se o efeito de diversos organossilanos, incluindo dois ainda não

utilizados na síntese da zeólita beta: o fenil-trimetoxissilano (PHTMS) e aminopropil-trietoxissilano (APTES), além de organossilano utilizado no trabalho de Serrano e colaboradores o fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS). Considerando que o tempo de pré-cristalização, no qual são formadas as sementes da zeólita beta e o tempo de cristalização, podem influenciar o tamanho do cristal, essas variáveis também foram consideradas no estudo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedência dos Materiais Utilizados

As características e a procedência dos reagentes empregados, na preparação da zeólita beta nanoestruturada, são descritas na Tabela 1.

Tabela1. Características e procedência dos reagentes empregados na preparação e caracterização dos catalisadores micro-mesoporosos baseados na zeólita beta.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza(%)
Sílica (Aerosil 200)*	SiO ₂	Degussa	100
Sulfato de alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	Aldrich	100
Hidróxido de tetraetilamônio	(C ₂ H ₅) ₄ NOH	Aldrich	-
Fenil-aminopropil-trimetoxissilano	C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ Si	Aldrich	-
Fenil-trimetoxissilano (PHTMS)	C ₉ H ₁₁ O ₃ Si	Aldrich	97
Aminopropil-trietoxissilano (APTES)	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	Aldrich	98
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	Aldrich	99,7

*Aerosil 200 com 200 m²g⁻¹, **em solução aquosa (35%).

3.2. Nomenclatura das Amostras

Neste trabalho foram obtidas duas séries de amostras. A primeira delas se refere ao estudo do efeito tempo de pré-cristalização e de cristalização das sementes sobre as propriedades da zeólita beta nanoestruturada, enquanto a outra série foi obtida no estudo da influência do organossilano sobre as propriedades da nanozeólita beta.

As amostras obtidas na primeira série foram nomeadas como NB-x-y-PHAPTMS, em que a letra x indica o tempo (em dias) empregado na etapa de pré-cristalização e a letra y indica o tempo (em dias) usado na etapa de cristalização. Em todos os casos, as sementes foram funcionalizadas com fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS).

As amostras sintetizadas, durante o estudo da influência do organossilano sobre as propriedades da zeólita beta, foram nomeadas como NB-a, em que a letra a indica o

nome do organossilano utilizado na funcionalização das sementes da zeólita. Também foi obtida uma amostra na ausência do organossilano, para ser usada como referência.

A nomenclatura e as condições de preparação das amostras nas duas etapas deste trabalho são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura e condições de preparação a síntese da zeólita beta em escala nanométrica.

Nomenclatura	Tempo de pré-cristalização (dias)	Tempo de cristalização (dias)	Agente funcionalizante de superfície
NB-2-3-PHAPTMS	2	3	PHAPTMS ^a
NB-2-1-PHAPTMS	2	1	PHAPTMS
NB-1-2-PHAPTMS	1	2	PHAPTMS
NB-PHTMS	1	2	PHTMS ^b
NB-APTES	1	2	APTES ^c
NB	1	2	--

a – Fenil-aminopropil-teimetoxissilano, b – Fenil-trimetoxissilano, c – Aminopropil-trietoxissilano

3.3. Síntese da Nanozeólita Beta Nanoestruturada

Inicialmente, foi realizado um estudo variando-se o tempo na etapa de pré-cristalização e de cristalização do gel precursor da nanozeólita beta. Todas as amostras foram preparadas a partir do gel precursor de composição 30TEAOH/50SiO₂/1Al₂O₃/1000 H₂O, usando a metodologia empregada por Ding e colaboradores (DING, 2007), com algumas modificações. Utilizou-se fenil-amino-propil-trimetoxissilano (PHAPTMS) como agente de funcionalização de superfície. Duas amostras foram submetidas a um tratamento hidrotérmico por três dias; a Amostra NB-1-2-PHAPTMS foi submetida a uma pré-cristalização para a formação das sementes durante um dia e a Amostra NB-2-1-PHAPTMS foi submetida a uma etapa de pré-cristalização por dois dias. A Amostra NB-2-3-PHAPTMS foi obtida, submetendo-se o gel a um tratamento hidrotérmico durante cinco dias, sendo dois deles de pré-cristalização para a formação das sementes que foram funcionalizadas.

No estudo do efeito da natureza do organossilano, sobre as características e propriedades das nanozeólitas, foram preparadas amostras a partir do gel precursor de composição 30 TEAOH/50 SiO₂/1 Al₂O₃/1000 H₂O, mantendo-se o sistema por um dia e 140 °C para ocorrer a pré-cristalização e por dois dias, 140 °C, para ocorrer a cristalização. Os organossilanos estudados foram o fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS), utilizado no estudo anterior, o fenil-trimetoxissilano (PHTMS) e aminopropil-trietoxissilano (APTES). Em alguns casos, as características e propriedades das amostras obtidas foram comparadas com uma amostra sintetizada nas mesmas condições experimentais, mas na ausência de organossilano.

3.3.1. Preparação das sementes da zeólita beta

Primeiramente foi preparada uma solução, identificada como A, dissolvendo-se 0,6655 g de sulfato de alumínio em 9,8 ml água destilada. Em seguida, foi preparada uma solução B dissolvendo-se 3,000 g de sílica aerosil em 12,6044 g de uma solução aquosa de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, 35 % em massa). As soluções A e B foram misturadas, originando o gel precursor com composição molar 30TEAOH/50SiO₂/1Al₂O₃/1000H₂O. Após a homogeneização, o gel foi mantido sob agitação, durante 4 h. Em seguida, a mistura foi submetida a tratamento hidrotérmico 140 °C por um ou dois dias para a formação das sementes da zeólita beta. Este procedimento foi empregado nas duas séries de amostras feitas no presente trabalho.

3.3.2. Funcionalização das sementes da zeólita beta

Após a etapa de formação das sementes, elas foram funcionalizadas com diferentes organossilanos: fenil-trimetoxissilano (PHTMS), aminopropil-trietoxissilano (APTES) e fenil-aminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS), que foram usados com uma porcentagem molar de 5 % de silício em relação à quantidade de silício total do gel precursor. As quantidades empregadas estão mostradas na Tabela 3. As sementes e organossilano foram adicionadas em um reator Parr, onde ocorreu a reação de funcionalização, a 90 °C por 3 h, sob agitação.

Tabela 3. Quantidades de organossilano utilizadas nas funcionalizações das amostras sintetizadas. PHAPTMS= fenil-aminopropil-trimetoxissilano, PHTMS=fenil-trimetoxissilano e APTES=aminopropil-trietoxissilano.

Organossilano	Massa (g)
PHAPTMS	0,6376
PHTMS	0,5104
APTES	0,5526

3.3.3. Cristalização das sementes funcionalizadas

Após a etapa de funcionalização com o organossilano, as sementes foram transferidas para uma autoclave e mantidas em estufa a 140 °C por um, dois ou três dias. Após este tratamento hidrotérmico, o pH do gel foi ajustado com ácido acético na faixa de 9,0 a 9,5 e a amostra foi centrifugada, lavada com água cinco vezes e seca a 110 °C, por 15 h. Em seguida, a amostra foi calcinada a 550 °C por 10 h, obtendo-se a nanozeólita beta na forma protônica. Como este método de síntese foi realizado na ausência do cátion alcalino, não houve a necessidade de realizar uma troca iônica.

3.4. Remoção dos Compostos Orgânicos

As amostras foram preparadas utilizando o hidróxido de tetraetilamônio como agente direcionador de estrutura, na formação da zeólita beta e os organossilanos como agente de funcionalização de superfície. Para que esses sólidos possam ser utilizados como catalisadores, é necessário remover os direcionadores de estrutura e de funcionalização, ocluídos no sistema micro-mesoporoso, obstruindo os canais destes sólidos. A remoção dos compostos orgânicos e da água de hidratação deve ser efetuada cuidadosamente, de modo a evitar o colapso da estrutura micro-mesoporosa do sólido. Dessa forma, as amostras foram calcinadas a 550 °C por 6 h, sob fluxo de ar (100 mL.min⁻¹), aquecendo-se previamente os sólido a uma taxa de 2 °C.min⁻¹.

3.5. Caracterização dos Catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise textural por adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e de ^{27}Al .

3.5.2. Espectrofotometria no Infravermelho

A remoção do agente direcionador de estrutura e do agente funcionalizante foi acompanhada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro do modelo MB 102 da ABB Bomem Inc. Em cada espectro obtido, foram realizadas 32 varreduras, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4,0 cm^{-1} . As amostras (cerca de 50 mg) foram dispersas em 200 mg de brometo de potássio, acondicionadas em um porta-amostra de metal e submetidas à análise, em temperatura ambiente.

Além da confirmação da remoção do direcionador de estrutura, estes experimentos foram conduzidos com o objetivo de estudar as vibrações das ligações químicas na estrutura das zeólita e, assim, verificar se houve mudança de estrutura após os diversos tratamentos.

3.5.3. Difração de Raios X

A formação da estrutura microporosa da zeólita beta nas amostras obtidas também foi investigada através dos experimentos de difração de raios X (DRX), realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ gerada a 40 kV, 30 mA e com monocromador. Na verificação da fase microporosa, o equipamento foi operado na faixa de varredura 2θ de 5 a 45 ° e com a velocidade do goniômetro de 2,0 $^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

Através desses resultados, foi determinado o tamanho médio (T(DRX)) dos cristais da zeólita beta a partir da equação de Scherrer (GUINET, 2004), mostrada na Equação 1.

$$T(\text{DRX}) = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (2)$$

em que:

- T(DRX) é o tamanho médio do cristal da zeólita beta;
- k é a constante de proporcionalidade dependente da forma das partículas (geralmente se considera partículas esféricas, com valor da constante igual a 0,94);
- λ é o comprimento de onda da radiação (nm);
- β é a largura a meia altura do pico de difração característico da zeólita beta (rad);
- θ é o ângulo do pico característico da zeólita beta (rad).

3.5.4. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

Nas medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio utilizou-se um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, pertencente à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Antes da realização da análise, aproximadamente 0,15 g de amostra foi aquecido sob fluxo de nitrogênio a 200 °C, durante 2 h.

As áreas superficiais específicas de microporos, áreas externas e os volumes de microporos foram calculados empregando-se o método *t*-plot, usando a equação de Harkins e Jura (BARRET, 1951). A determinação do volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram calculadas utilizando-se o método BJH, empregando o ramo de dessorção (GREGG, 1982).

Alem disso, foi calculado o tamanho de partícula, levando em consideração a área externa e a forma da partícula (LARSEN, 2007), adotando-se a forma esférica da zeólita beta. Neste método, foi utilizada uma correlação entre a área externa (*t*-plot) da zeólita beta e o tamanho de partícula, assumindo a forma esférica. O cristal esférico de diâmetro *t* (Å) apresenta uma área externa πt^2 (Å²). A zeólita beta tem estrutura BEA com volume da célula unitária de 4238,4 (Å³) e fórmula química da célula da célula unitária de H₇[Al₇Si₅₇O₁₂₈] (zeólita beta protonada) com uma massa molar de 3841,4 (g/mol). A massa molar do cristal da zeólita beta pode ser calculada de acordo com a Equação 3.

$$MM_c = (V_c/V_{c.u.}) \cdot MM_{c.u.} = 0,47 t^3 \text{ (g/mol.A}^3\text{)} \quad (3)$$

em que:

- MM_c é a massa molar do cristal;
- V_c é o volume do cristal esférico ($\pi t^3/6$);
- $V_{c.u.}$ é o volume da célula unitária;
- $MM_{c.u.}$ é a massa molar da célula unitária e
- t é o diâmetro médio do cristal.

A área externa do sólido pode ser calculada pela Equação 4.

$$A_{ext} = A_c \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / MM_c \quad (4)$$

em que:

- A_{ext} é a área externa do sólido;
- A_c é a área externa do cristal (πt^2) e
- MM_c é a massa molar do cristal ($0,47 t^3$).

Portanto, a expressão para o cálculo do tamanho médio da partícula (em Angstrom) a partir da área externa é mostrado na Equação 5.

$$T(A_{ext}) = 4,02 \cdot 10^{24} / A_{ext} \quad (5)$$

3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das zeólitas sintetizadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Philips modelo XL 30 FEG, pertencente à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O microscópio operou com uma voltagem de aceleração de 25 KV e a imagem foi gerada por eletroscópio secundário. Nos experimentos, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e uma gota da

suspensão foi colocada em um porta-amostra de alumínio previamente polido e limpo e, em seguida, coberta com uma fina camada de ouro.

3.5.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e de ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram adquiridos a 28 °C em um espectrômetro Bruker Avance III 500 de 11,75 Tesla (frequência de 99,3 MHz para ^{29}Si e 130,3 MHz para ^{27}Al), equipado com uma sonda CP-MAS, utilizando-se um rotor de 4 mm, girando a 7 e 9 kHz, respectivamente no caso do ^{29}Si e do ^{27}Al . Os espectros foram adquiridos com uma média de 1024 varreduras, número de pontos igual a 8k, janela espectral de 503,2 e 599,5 ppm, tempo de aquisição de 0,082 e 0,052 s e d1 de 15 e 2s, respectivamente para o ^{29}Si e ^{27}Al . O espectrômetro pertence à Universidade Federal de Goiás (UFG).

A partir da relação entre as áreas dos sinais referentes ao alumínio, dentro e fora da rede da zeólita, pode-se calcular a relação Si/Al na rede zeolítica. Neste cálculo, é necessário os resultados de análise química, que fornecem a razão Si/Al total. A razão Si/Al na rede é, então, calculada através da Equação 6, na qual A_{td} é a área do pico do RMN do alumínio tetraédrico, A_{ocd} é a área do alumínio octaédrico e a razão $(\text{Si/Al})_{\text{total}}$ foi fornecida por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

$$(\text{Si/Al})_{\text{rede}} = (\text{Si/Al})_{\text{total}} \times [(A_{\text{td}} + A_{\text{ocd}}) / A_{\text{td}}] \quad (6)$$

3.5.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

As relações Si/Al total foram obtidas em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura ((Jeol, JSM – 6610) equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, pertencente a Universidade Federal Goiás (UFG). As amostras foram analisadas em forma de pastilhas para obter uma melhor homogeneidade da superfície de análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do tempo da pré-cristalização e cristalização do gel precursor nas características da nanozeólita beta

4.1.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras preparadas durante o estudo do efeito do tempo de etapa de pré-cristalização e de cristalização são mostrados na Figura 17. Todas as amostras obtidas mostraram-se cristalinas aos raios X, apresentando perfis típicos da zeólita beta. Foram detectadas as reflexões de Bragg dos planos (101) e (302) em 2θ próximo a 5° e 22° respectivamente, indicando a formação da estrutura da zeólita beta. Nota-se que as três amostras apresentaram difratogramas com picos aproximadamente com a mesma intensidade, podendo-se inferir que todas as amostras apresentam cristalinidade e tamanho de cristal (calculado através equação de Scherrer) semelhantes, como pode ser observado na Tabela 4. Estes resultados mostram que os tempos de pré-cristalização e de cristalização estudados não influenciaram significativamente a cristalinidade e o tamanho de cristal da zeólita beta.

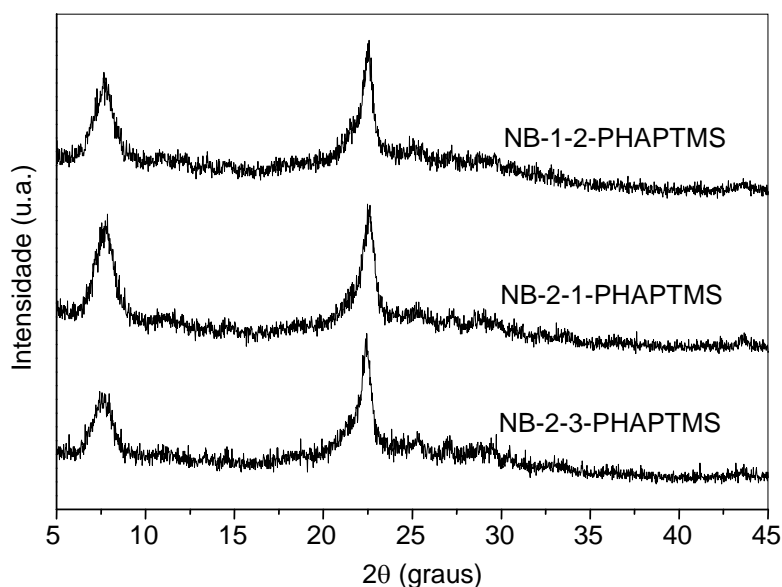


Figura 17. Difratogramas de raios X das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização da nanozeólita beta. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Tabela 4. Tamanho médio de cristal calculado a partir do DRX (T(DRX)) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Amostras	T(DRX) (nm)
B1-2-PHAPTMS	11
B2-1-PHAPTMS	12
B2-3-PHAPTMS	10

4.1.2. Espectroscopia da Região do Infravermelho

A cristalinidade e a estrutura da zeólita beta das amostras sintetizadas no estudo do tempo das etapas de pré-cristalização e cristalização também foram investigadas através da obtenção de espectros no infravermelho (Figura 18). Esses resultados mostraram concordância com aqueles obtidos por difração de raios X.

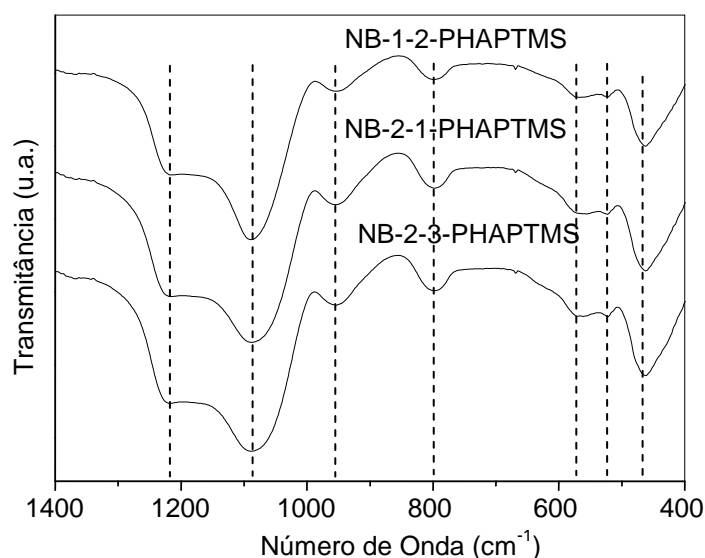
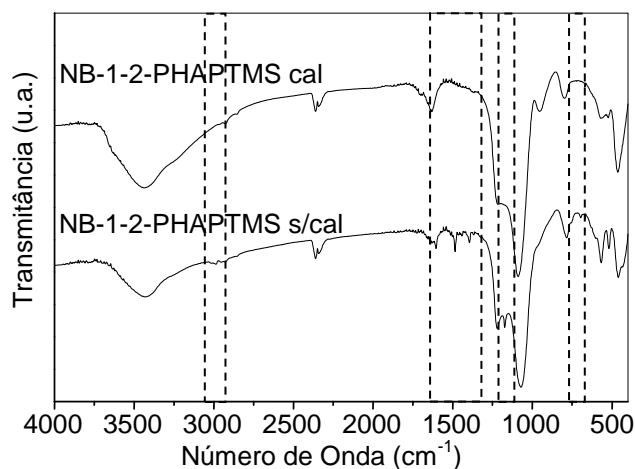


Figura 18. Espectros de FTIR das amostras obtidas no estudo do tempo da pré-cristalização e cristalização. O primeiro e segundo números indicam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS = fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

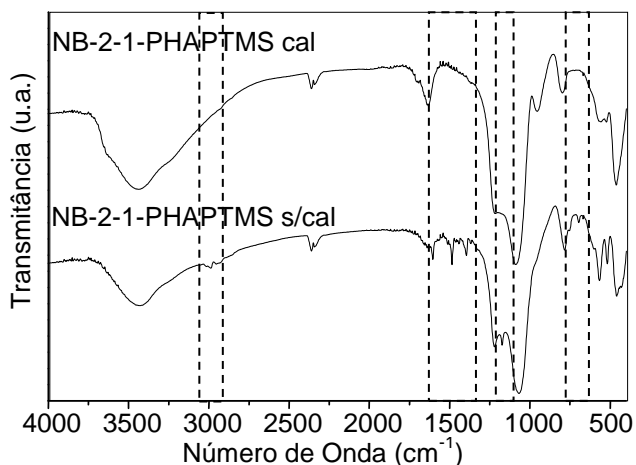
Podem ser observadas bandas características dos materiais zeolíticos e da zeólita beta em aproximadamente 450, 520, 570, 800, 950, 1100 e 1200 cm^{-1} . As bandas em 450, 1100 e 1200 cm^{-1} correspondem às vibrações internas dos tetraedros, insensíveis a estrutura do aluminossilicato (FLANIGEN, 1976). A banda

em torno de 950 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação Si-O-T (T = Si, Al) (CAMBLOR, 1993). A banda em aproximadamente 800 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação T-O (T = Si, Al), que é sensível à estrutura. As bandas na região de 520 e 570 cm^{-1} indicam a presença de uma estrutura em forma de anel com cinco membros da conexão siloxano, T-O-T (T = Si, Al) característico da zeólita beta (FLANIGEN, 1976; PEREZ-PARIENTE, 1987).

A eliminação, durante a calcinação, do agente direcionador de estrutura e do agente funcionalizante de superfície, foi acompanhada através dos espectros de infravermelho, obtidos antes e após a calcinação, são mostrados na Figura 19. Podem ser observadas bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H próximas a 2990 e 2920 cm^{-1} , bandas de deformação angular das ligações C-H em aproximadamente 1470 cm^{-1} (δ_{CH_3}) e 1390 cm^{-1} (δ_{CH_2}) (SELVARAJ, 2003) e banda de deformação angular da ligação C-N em aproximadamente 1180 cm^{-1} . Estas ligações são características do agente direcionador de estrutura e do agente funcionalizante de superfície.



(a)



(b)

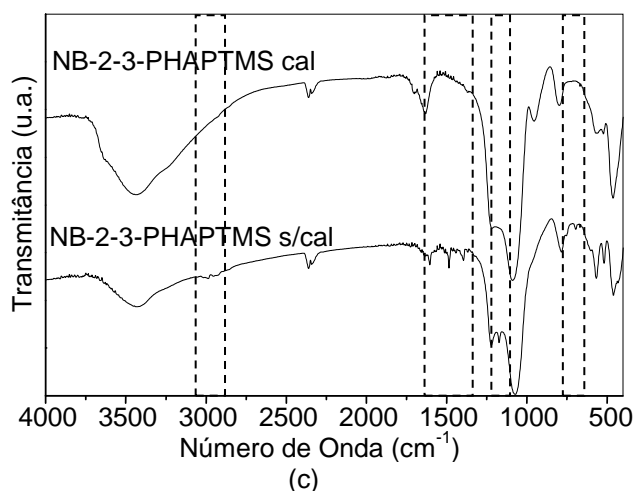


Figura 19. Espectros de FTIR das amostras antes e após a calcinação, destacando as bandas dos compostos orgânicos. O primeiro e segundo números indicam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS = fenil-amino-propil-trimetoxissilano

Pode-se também observar bandas específicas do agente funcionalizante de superfície, devido as ligações do anel aromático na sua estrutura, uma banda em 1600 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação C=C em anéis aromáticos e bandas em 690 e 750 cm^{-1} , referentes à deformação angular da ligação C-H em anéis aromáticos (SERRANO, 2008). Após a calcinação, estas bandas desapareceram, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na remoção destes compostos.

4.1.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo I, como se pode observar na Figura 20. A isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, apresentando elevado volume adsorvido em baixas pressões relativas. Estes resultados eram esperados, visto que a zeólita beta é um material microporosos.

Todas as isotermas apresentaram um aumento brusco no volume adsorvido em pressões relativas elevadas, evidenciando a presença de mesoporos interparticulares. Estes poros são desorganizados e correspondem ao espaçamento entre as partículas, estando relacionados ao tamanho e forma das partículas. é conhecido (SERRANO, 2006) que as zeólitas nanocristalinas apresentam

mesoporos interparticulares, resultante da aglomeração dos cristais com o fim de diminuir a energia livre superficial.

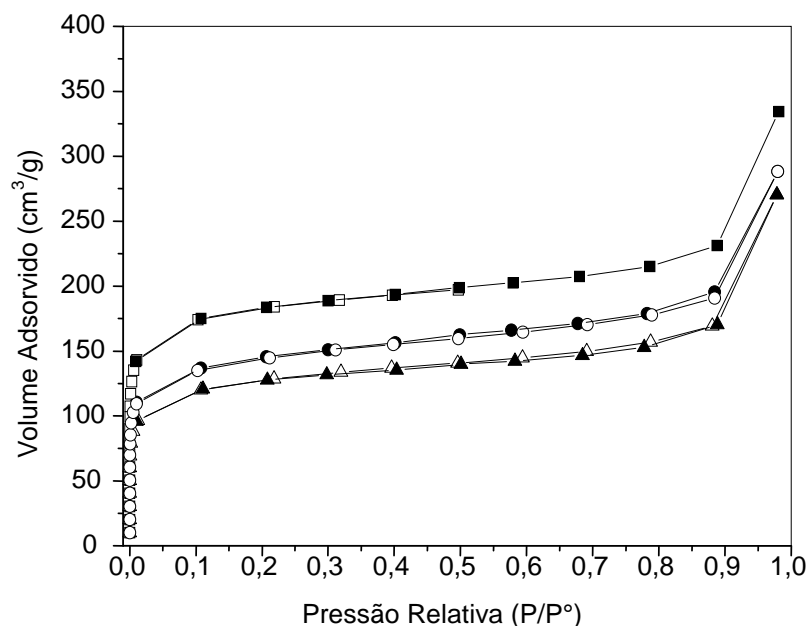


Figura 20. Isotermas de adsorção (símbolo vazio) e dessorção (símbolo cheio) de nitrogênio das amostras do estudo. Amostras NB-1-2-PHAPTMS (-■-, -□-), NB-2-1-PHAPTMS (-▲-, -△-) e NB-2-3-PHAPTMS (-●-, -○-). O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

As Tabelas 5 e 6 apresentam as propriedades texturais das amostras estudadas. Todos os sólidos apresentaram áreas externas similares e, conseqüentemente, tamanhos de cristal (calculados a partir da área externa) também semelhantes (Tabela 5), evidenciando que os tempos de pré-cristalização e cristalização estudados não influenciaram no tamanho do cristal da zeólita beta. Esses valores são mais elevados que aqueles obtidos por difração de raios X (Tabela 4), provavelmente devido à cristalinidade do material, que afeta a largura do pico à meia-altura, nos difratogramas de raios X.

Como observado na Tabela 6, todas as amostras apresentam valores próximos de volume de mesoporos e de diâmetro médio de poros. Por outro lado, a Amostra NB-1-2-PHPTMS apresentou o valor mais elevado de área e volume de microporos, indicando que o tempo utilizado na sua cristalização é o mais adequado para a formação da estrutura microporosa da zeólita beta.

Tabela 5. Área externa do cristal (A_{ext}) e tamanho médio do cristal calculado a partir da área externa ($T(A_{ext})$) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Amostras	A_{ext} (t-plot) (m^2/g)	$T(A_{ext})$ (nm)
B1-2-PHAPTMS	196	21
B2-1-PHAPTMS	176	23
B2-3-PHAPTMS	203	20

Tabela 6. Área de microporos (A_{micro}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e diâmetro médios de poros (D_m) das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Amostras	A_{micro} (t-plot) (m^2/g)	V_{micro} (t-plot) (cm^3/g)	V_{meso} (BJH) (cm^3/g)	D_m (Å)
B1-2-PHAPTMS	342	0,20	0,16	36
B2-1-PHAPTMS	205	0,12	0,14	40
B2-3-PHAPTMS	229	0,13	0,18	38

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 21, pode-se observar as micrografias eletrônicas de varredura das amostras calcinadas, com aumento de 50000 vezes. Pode-se notar que elas apresentam em aglomerados, não sendo possível identificar uma partícula isolada. Isto já era esperado, visto que o tamanho de partícula das amostras é muito pequeno; por essa razão, elas possuem uma elevada energia superficial e, então, tendem a se aglomerar, de modo a diminuir a superfície e amentar a razão tensão/superfície.

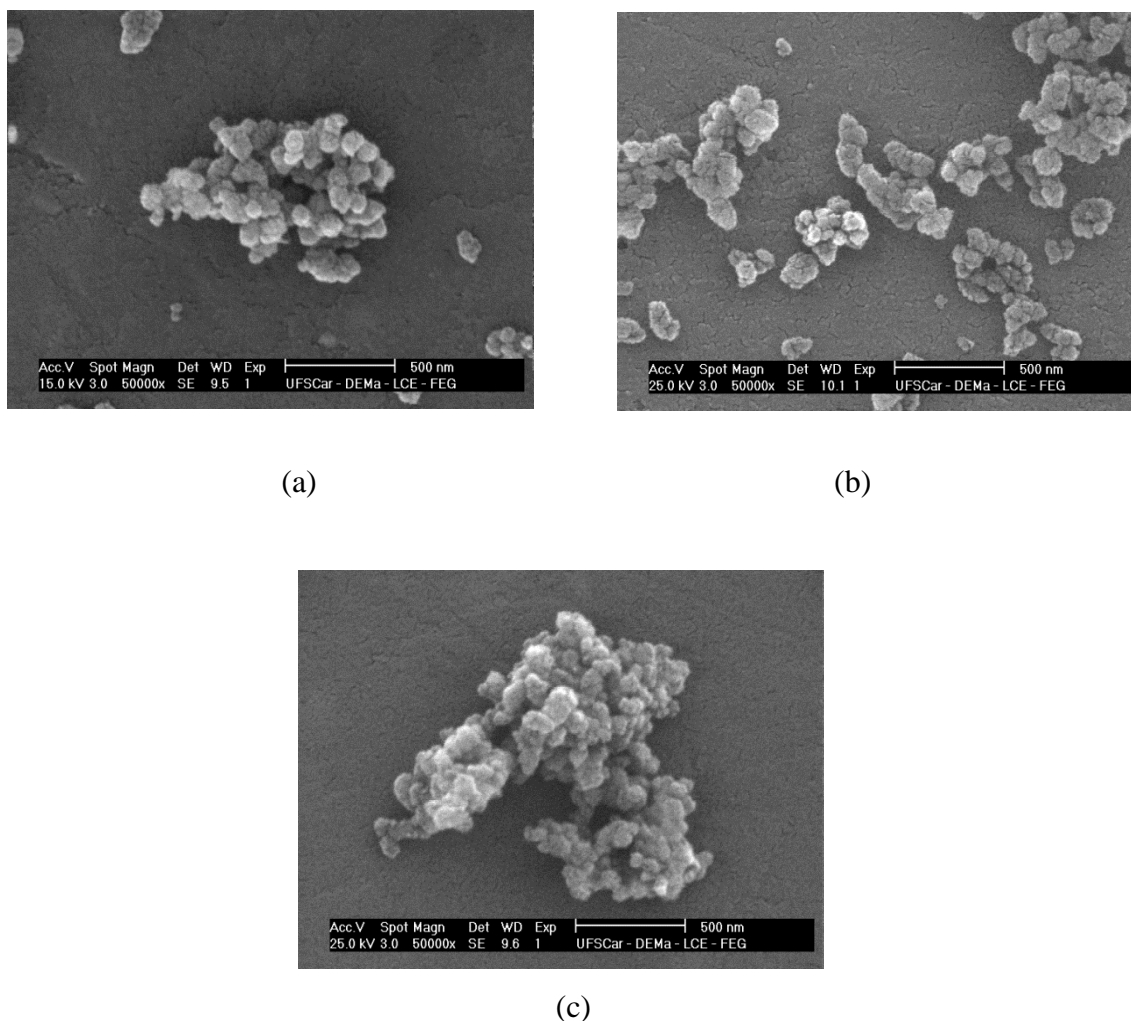


Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura, (a) Amostra NB-1-2-PHAPTMS, (b) Amostra NB-2-1-PHAPTMS e (c) Amostra NB-2-3-PHAPTMS. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propiril-trimetoxissilano.

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Diferentemente do espectro de RMN de ^{27}Al , o espectro de ^{29}Si apresenta vários picos devido aos diferentes ambientes químicos do silício. O espectro de RMN de ^{29}Si pode apresentar quatro sinais referentes ao núcleo de silício ligado a um, dois, três ou quatro átomos alumínio, além do sinal do núcleo de silício não ligado ao átomo de alumínio, como observado na Figura 22. Também podem aparecer sinais referentes ao núcleo de silício ligado a grupos hidroxila (OH) (WEITKAMP, 2003).

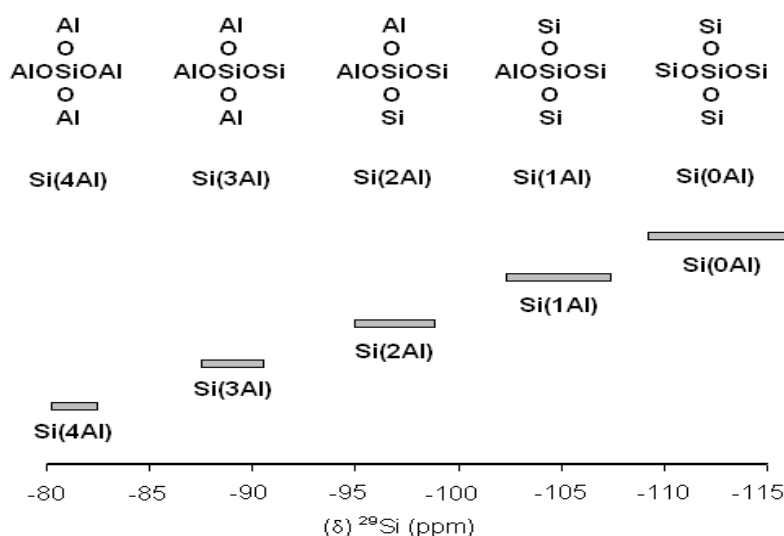


Figura 22. Deslocamento químico devido à substituição de átomos de silício por átomos de alumínio nas zeólitas (LIPPMAA, 1981).

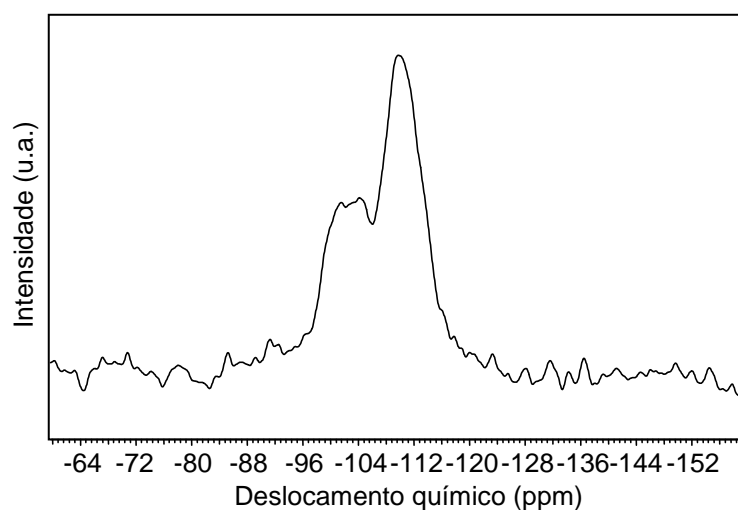
As zeólitas com baixas razões Si/Al, ou seja, elevados teores de alumínio, apresentam espectros com os sinais dos diferentes ambientes químicos do silício bem definidos. Todos os átomos de alumínio estão conectados ao núcleo SiO₄, pois não ocorrem ligações do tipo Al-O-Al, de acordo com a regra de Loewenstein, segundo a qual “sempre que dois tetraedros estiverem ligados por um átomo de oxigênio, se o centro de um deles for ocupado por um átomo de alumínio, o centro do outro tetraedro deve ser ocupado por um átomo de silício ou outro íon pequeno com valência quatro ou maior” (LOEWENSTEIN, 1954). Devido a este fato, pode-se calcular a razão Si/Al através das áreas dos picos referente ao ambientes químicos Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al) através da Equação 5, em que *n* é o número de átomos de alumínio ligados ao núcleo de silício, podendo apresentar valores de 0 a 4 e ISi(*n*Al) é a área no pico referente ao ambiente químico do silício.

$$(\text{Si/Al})_{\text{rede}} = \frac{\sum \text{ISi}(n\text{Al})}{\sum (n/4) \times \text{ISi}(n\text{Al})} \quad (5)$$

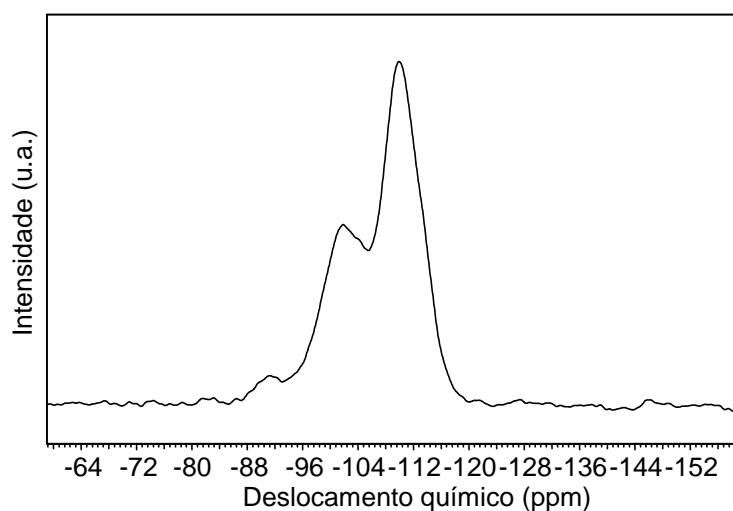
Nas amostras com elevada razão Si/Al, que é o caso das amostras sintetizadas neste trabalho, não é possível quantificar a razão Si/Al através do espectro de RMN de ²⁹Si, devido às dificuldades de integração dos picos referentes

as espécies Si(1,2,3 ou 4Al). Como a quantidade de alumínio nessas amostras é muito pequena, praticamente somente o sinal da espécie Si(1Al) aparece no espectro; além disso, este sinal aparece sobreposto com aqueles das espécies Si(0Al) e Si(1OH), que são mais largos e intensos (CAMBLOR, 1998).

Na Figura 23 está apresentado os espectro de RMN de ^{29}Si das amostras calcinadas. Pode-se observar a presença de um sinal intenso em aproximadamente -110 ppm, atribuído às espécies Si(0Al) e dois sinais sobrepostos, em torno de -105 e - 101 ppm, relacionados às espécies Si(1Al) e Si(1OH), respectivamente (SERRANO, 2008). Não foram observados os sinais referentes às espécies Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al), o que já era esperado uma vez que as amostras obtidas possuem pequenas quantidades de alumínio. Devido à dificuldade de integração do sinal da espécie Si(1Al), mesmo utilizando técnicas de deconvolução, não foi possível calcular a razão Si/Al.



(a)



(b)

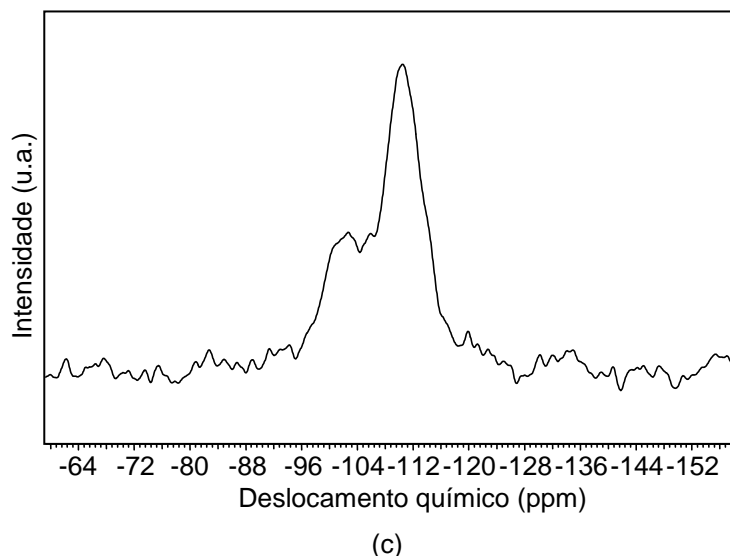


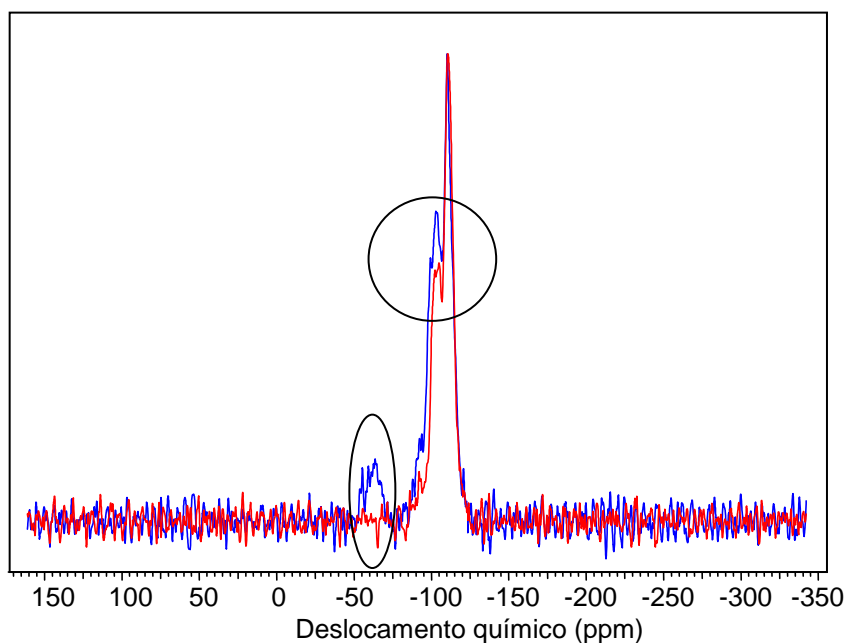
Figura 23. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras calcinadas no estudo do tempo de pré-cristalização e de cristalização. Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

Através da Figura 24, pode-se comparar os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras, antes e após a calcinação. Em todos os casos, ocorre uma diminuição da intensidade dos sinais atribuídos às espécies Si(1Al) e Si(1OH), nos espectros das amostras após a calcinação; isto indica que, durante a calcinação, está ocorrendo a desaluminização das amostras.

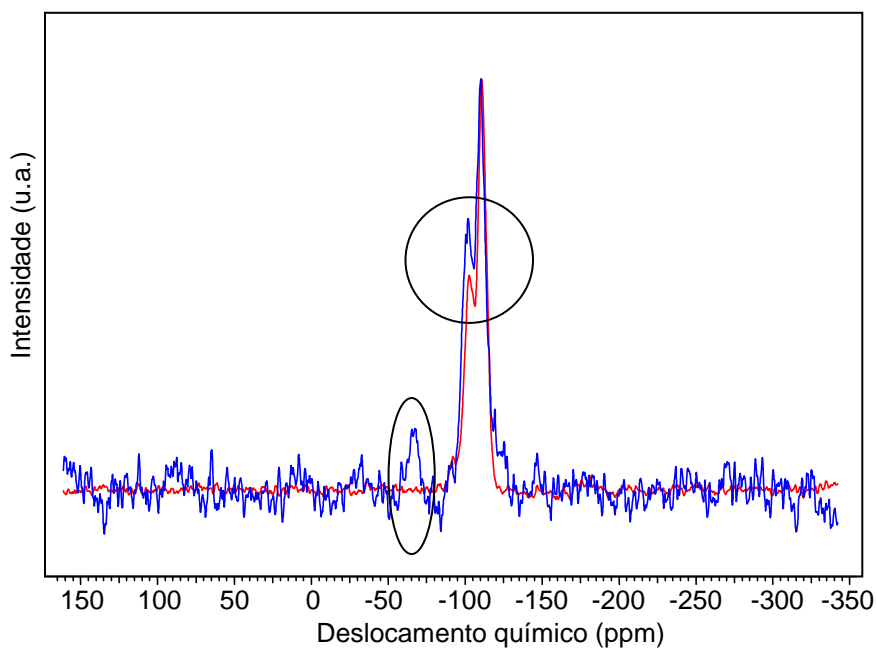
Nos espectros de RMN de ^{29}Si das amostras NB-1-2-PHAPTMS e NB-2-1-PHAPTMS não calcinadas pode-se observar um sinal em aproximadamente -70 ppm, que é atribuído a espécies de silício ligados a átomos de carbono (SERRANO, 2008), indicando que ocorreu a funcionalização da superfícies das sementes da zeólita e que o agente funcionalizante permaneceu ligado a superfície durante a etapa de cristalização, realizando sua função. Após a calcinação das amostras, os espectros não apresentam mais esse sinal, evidenciando que a parte orgânica do agente funcionalizante foi eliminado durante a calcinação.

Entretanto, o espectro de RMN de ^{29}Si da Amostra NB-2-3-PHAPTMS não apresentou o sinal referente à ligação silício-carbono. Como esta amostra foi pré-cristalizada e funcionalizada nas mesmas condições que a Amostra NB-2-1-PHAPTMS, existindo como diferença apenas o tempo de cristalização, pode-se

supor que ocorreu a funcionalização da superfície da semente, porém a parte orgânica do agente funcionalizante foi eliminada durante o período de cristalização da amostra. Isto indica que tempos longos de cristalização podem levar à decomposição ou remoção do agente funcionalizante da superfície.



(a)



(b)

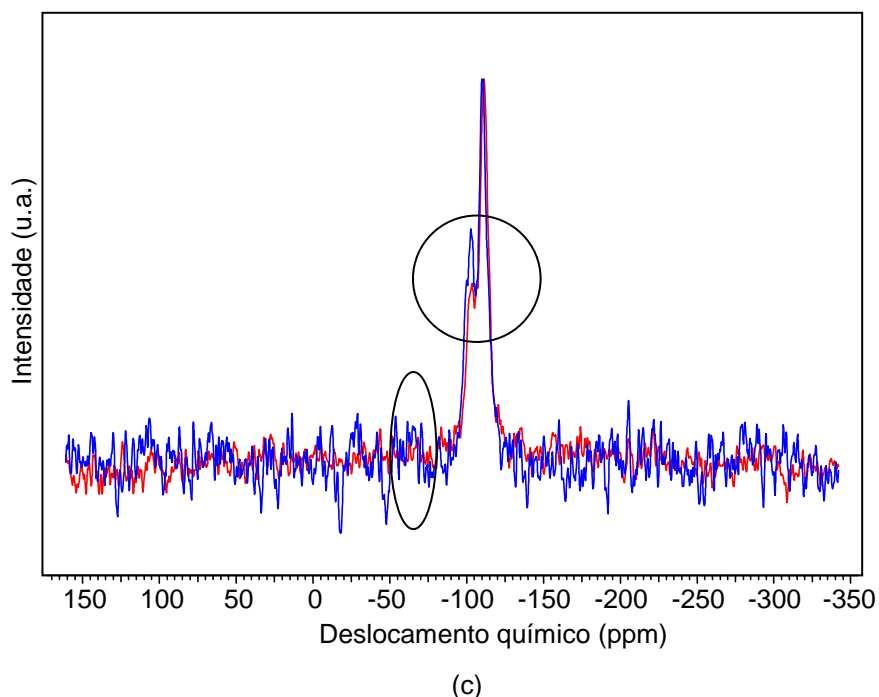


Figura 24. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras antes e após a calcinação. Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS. As linhas vermelhas representam as amostras calcinadas e as linhas azuis representam as amostras não calcinadas. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano.

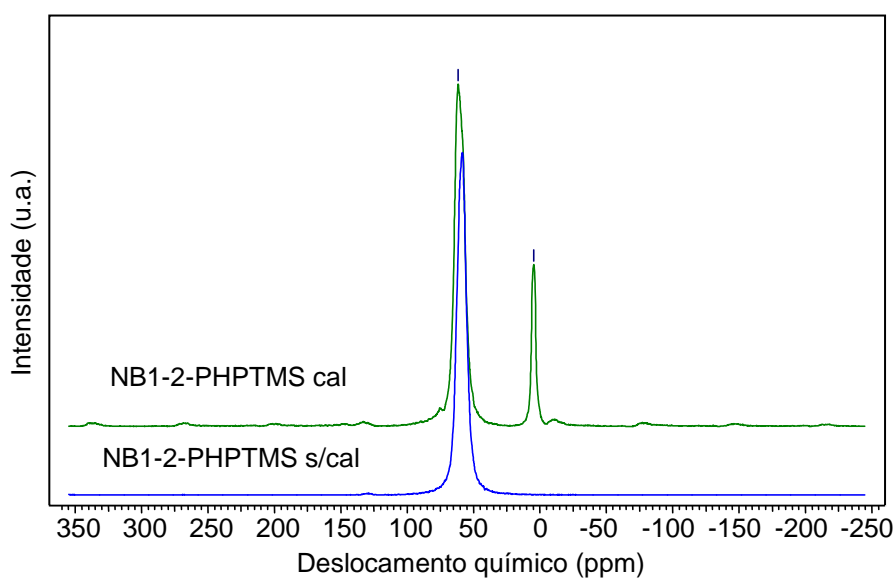
4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de zeólitas apresenta somente um ambiente químico, correspondente ao átomo alumínio tetraedricamente coordenado, na estrutura zeolítica; por isso, o espectro de RMN das zeólitas são simples, apresentando apenas um pico em torno de 60 ppm referente ao átomo de alumínio tetraédrico. Entretanto, ao sofrerem processo de desaluminização, ou seja, quando ocorre a saída de átomos de alumínio da rede zeolítica, os espectros RMN apresentam um pico adicional, em aproximadamente 0 ppm, referente ao íon alumínio fora da rede, que passa a ter uma coordenação octaédrica (GUISNET, 2004).

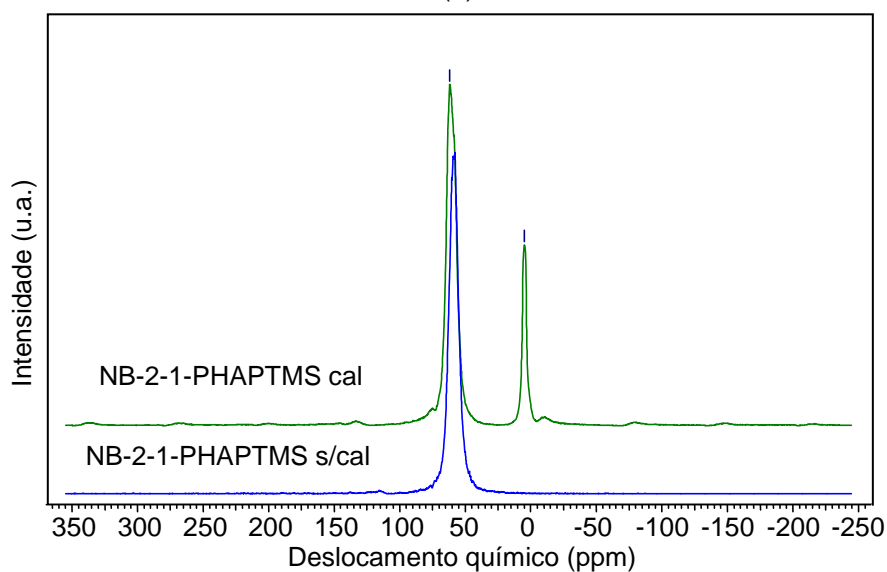
Todas as amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e de cristalização apresentaram espectros com um pico em aproximadamente 60 ppm,

atribuído ao átomo de alumínio tetraédrico da rede da zeólita, como pode ser observado na Figura 25.

Através dos espectros da Figura 25, pode-se inferir sobre as transformações sofridas pelas amostras durante o processo de calcinação. Antes desse processo, as amostras apresentam espectro com apenas o pico do átomo de alumínio tetraédrico, indicando que todos os átomos de alumínio estão na rede da zeólita. Entretanto, após a calcinação, nota-se o aparecimento do pico em aproximadamente 0 ppm, indicando que houve a desaluminização da zeólita beta durante esse processo. Todas as amostras calcinadas apresentaram espectros com os picos referente ao átomo de alumínio tetraédrico (dentro da rede) e do íon alumínio octaédrico (fora da rede).



(a)



(b)

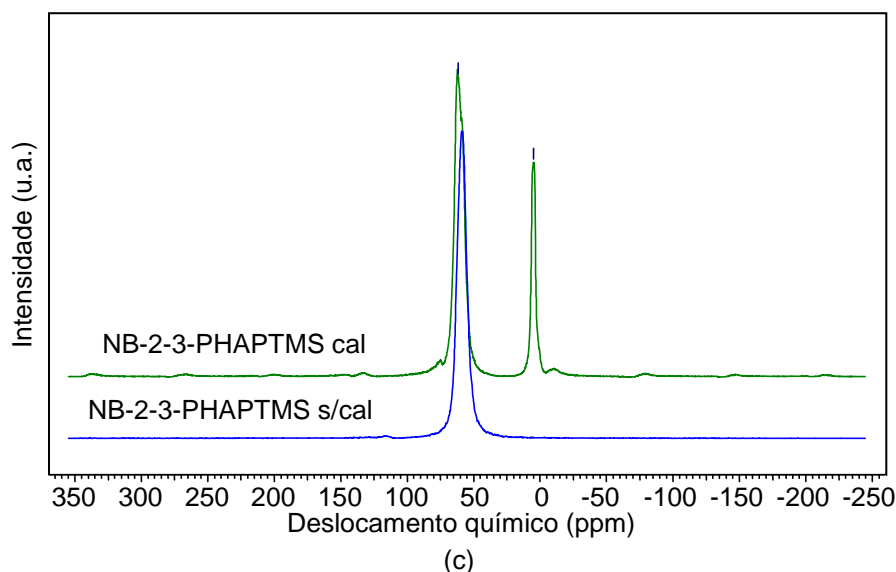


Figura 25. Espectros de RMN de ²⁷Al das amostras antes (s/cal) e após a calcinação (cal). Amostras (a) NB-1-2-PHAPTMS; (b) NB-2-1-PHAPTMS e (c) NB-2-3-PHAPTMS. O primeiro e o segundo números representam o tempo de pré-cristalização e de cristalização (em dias) respectivamente.

O gel precursor da síntese dos materiais continha uma razão Si/Al igual a 25. Observando a Tabela 7, se pode perceber que a razão Si/Al total e na rede de todas as amostras apresenta valores superiores àquele do gel de síntese indicando, que durante a síntese, nem toda quantidade de alumínio foi incorporada ao material. A Amostra NB-1-2-PHAPTMS apresenta o valor mais elevado de razão Si/Al total e na rede, indicando que tempos curtos de cristalização ocasionam uma menor incorporação de alumínio na rede da zeólita. As demais amostras (NB-2-1-PHAPTMS e NB-2-3-PHAPTMS) apresentaram valores de razão Si/Al total e na rede praticamente iguais.

Tabela 7. Deslocamento químico ($\delta^{27}\text{Al}$) dos alumínio tetraédrico e octaédrico, área dos picos, razão Si/Al total obtida por EDS e razão Si/Al na rede zeolítica calculada a partir da Equação 6, das amostras obtidas no estudo do tempo de pré-cristalização e cristalização

Amostras	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	Área (%)	Si/Al total (EDS)	Si/Al rede (RMN ²⁷ Al)											
NB-1-2-PHAPTMS	61,58	82	34,58	42											
	4,72	18			NB-2-1-PHAPTMS	61,80	80	29,21	36	4,87	20	NB-2-3-PHAPTMS	61,51	75	29,21
NB-2-1-PHAPTMS	61,80	80	29,21	36											
	4,87	20			NB-2-3-PHAPTMS	61,51	75	29,21	39	4,79	25				
NB-2-3-PHAPTMS	61,51	75	29,21	39											
	4,79	25													

4.2. Avaliação de diferentes organossilanos como agente de funcionalização de superfície das sementes da zeólita beta

4.2.1. Difração de Raios X

Como se pode observar na Figura 26, todas as amostras se apresentaram cristalinas aos raios X, mostrando um perfil característico da zeólita beta. Os sólidos apresentaram difratogramas com as reflexões de Bragg, dos planos (101) e (302), em 2θ próximo a 5° e 22° , respectivamente, indicando a formação da estrutura dessa zeólita.

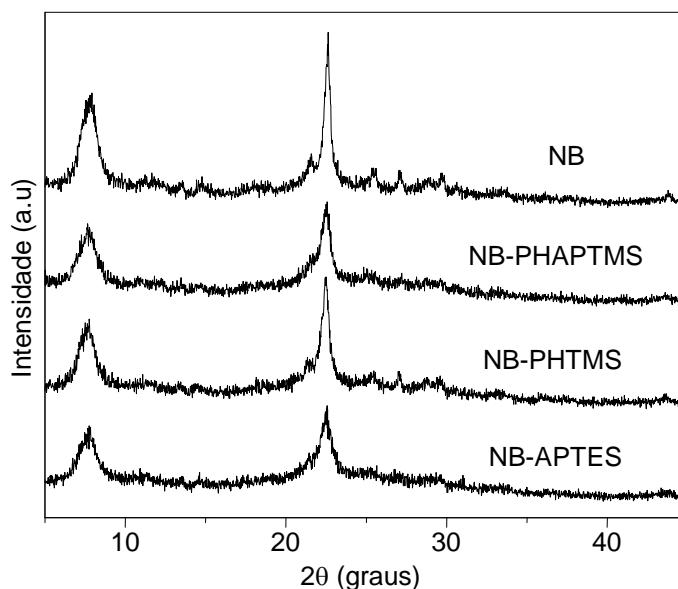


Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras obtidas no estudo da variação do organossilano na síntese da zeólita beta. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES= aminopropil-trietoxissilano.

Observando os difratogramas da Figura 26, pode-se notar que as amostras apresentaram difratogramas com diferenças significativas na intensidade dos picos em 22° . A Amostra NB, obtida na ausência do organossilano, apresentou um espectro com o pico em 22° mais intenso, quando comparada com aqueles das amostras sintetizadas em presença do organossilano. Este fato indica que o organossilano influenciou a cristalinidade e o tamanho de cristal da zeólita beta como observado na Tabela 8. Pode-se observar que o organossilano APTES é o mais eficiente em diminuir o tamanho da partícula, enquanto o PHTMS é o menos eficiente.

Tabela 8. Tamanho médio de cristal calculado a partir do DRX (T(DRX)) das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

Amostras	T(DRX) (nm)
NB	18
NB-PHAPTMS	11
NB-PHTMS	14
NB-APTES	9

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 27 estão apresentados os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em presença e em ausência de organossilanos. Todas as amostras apresentaram espectros com bandas característica dos materiais zeolíticos e da zeólita beta em aproximadamente 450, 520, 570, 800, 950, 1100 e 1200 cm^{-1} , comprovando a formação da estrutura da zeólita beta, em concordância com os resultados de difração de raios X.

As bandas próximas de 450, 1100 e 1200 cm^{-1} são referentes às vibrações internas das ligações T-O-T dos tetraedros, sendo insensíveis à estrutura do aluminossilicato (FLANIGEN, 1976). A banda em aproximadamente 950 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento assimétrico da ligação Si-O-T (T = Si, Al), com grupos adjacentes fortemente acoplados (FLANIGEN, 1976); essas bandas são sensíveis à estrutura e podem indicar a presença de grupos silanóis nas paredes dos poros (CAMBLOR, 1993). A banda em aproximadamente 800 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação T-O (T = Si, Al), que é sensível à estrutura. Esta banda pode ser deslocada quando há variação do número de átomos de alumínio na rede da zeólita. Este fato ocorre devido à diferença de eletronegatividade entre o silício e o alumínio; sendo o primeiro mais eletronegativo que o segundo, a ligação Si-O será menor que a ligação Al-O e, conseqüentemente, variando a quantidade de alumínio ocorrerá uma variação na força das ligações T-O (BARTHOMEUF, 1996). As bandas na região de 520 e 570 cm^{-1} indicam a presença de uma estrutura em forma de anel com cinco membros da conexão siloxano, T-O-T (T = Si, Al), característico da zeólita beta (PÉREZ-PARIENTE, 1987)

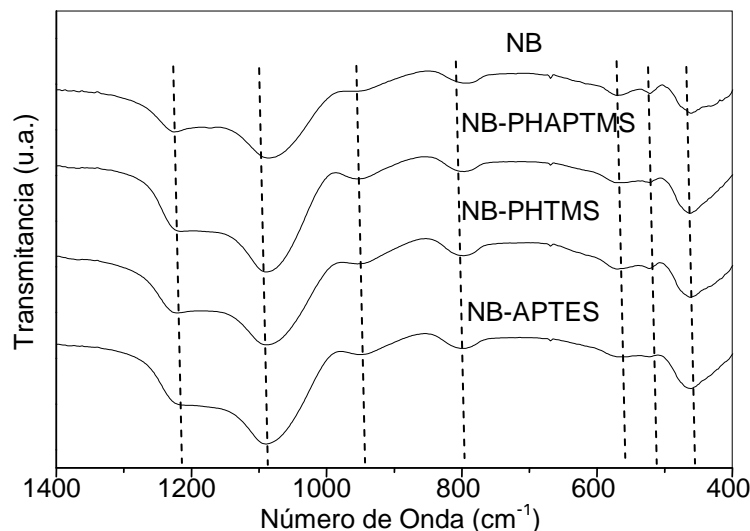


Figura 27. Espectros de FTIR das amostras obtidas no estudo da variação do organossilano, ampliados na faixa de 400 a 1400 cm^{-1} . PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

Através da Figura 28, pode-se comparar os espectros no infravermelho das amostras antes e após da calcinação, podendo-se inferir se ocorreu a eliminação dos compostos orgânicos dos materiais sintetizados.

O hidróxido de tetaetilamônio (TEAOH), direcionador de estrutura da zeólita beta, foi usado na obtenção de todas as amostras. Dessa forma, em todos os espectros são observadas bandas características das ligações presentes em sua estrutura, tais como aquelas próximas a 2990 e 2920 cm^{-1} , referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 , além de bandas de deformação angular das ligações C-H em 1454 cm^{-1} (δ_{CH_3}) e 1394 cm^{-1} (δ_{CH_2}) (SELVARAJ, 2003) e bandas de deformação angular da ligação C-N em aproximadamente 1180 cm^{-1} .

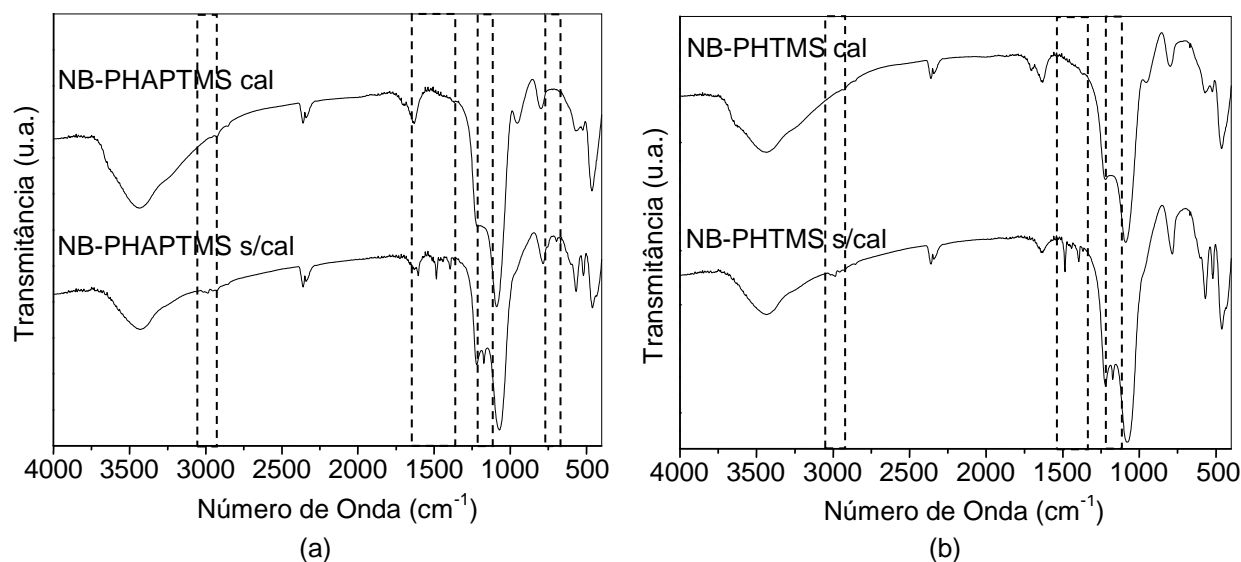
Na preparação da Amostra NB-PHAPTMS, utilizou-se um agente de funcionalização de superfície (fenil-aminopropil-trimetoxissilano), além do direcionador de estrutura (TEAOH). Dessa forma, o espectro dessa amostra, mostrado na Figura 28 (b), apresenta bandas referente ao núcleo aromático presente na estrutura do PHAPTMS, uma banda em 1600 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação C=C em anéis aromáticos e bandas em 690 e 750 cm^{-1} referentes à deformação angular da ligação C-H em anéis aromáticos (SERRANO, 2008). O agente funcionalizante PHAPTMS também apresenta bandas referentes às

ligações C-H e C-N, presente na sua estrutura; porém, elas coincidem com aquelas do direcionador de estrutura (TEAOH).

No caso da Amostra NB-PHTMS, em que empregou-se o fenil-trimetoxissilano, como agente funcionalizante, seria esperado um espectro com bandas referentes ao anel aromático da estrutura desse organossilano. Entretanto, essas bandas não foram observadas na Figura 28 (b), indicando que o composto PHTMS não está presente no material obtido. Este resultado leva a duas suposições: a primeira é que não ocorreu a funcionalização das sementes, sendo o agente funcionalizante eliminado durante a lavagem do material e a segunda é que ocorreu a funcionalização das sementes da zeólita beta, mas houve a decomposição ou remoção do agente de funcionalização, durante a etapa de cristalização das sementes funcionalizadas.

Na Figura 28 (c), se pode observar os espectros da Amostra NB-APTES, que foi preparada usando-se o aminopropil-trietoxissilano (APTES), como agente funcionalizante. Como as ligações presentes na estrutura molecular do APTES são praticamente as mesmas do direcionador de estrutura (TEAOH), não é possível diferenciar as bandas específicas relacionadas às ligações do APTES. Dessa forma, não se pode inferir, pelos espectros de infravermelho, se o agente funcionalizante APTES foi incorporado na Amostra NB-APTES.

Após a calcinação, todas as amostras apresentaram espectros em que as bandas referentes aos compostos orgânicos, tanto o direcionador de estrutura como os agentes de funcionalização, não foram observadas, indicando que esse processo foi eficiente na eliminação destes compostos.



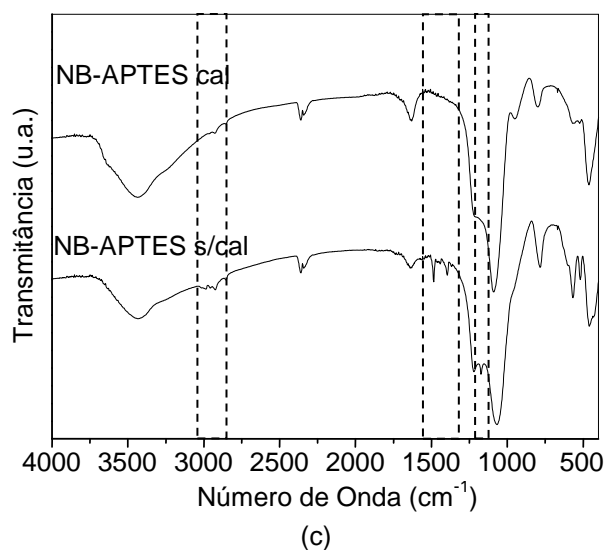
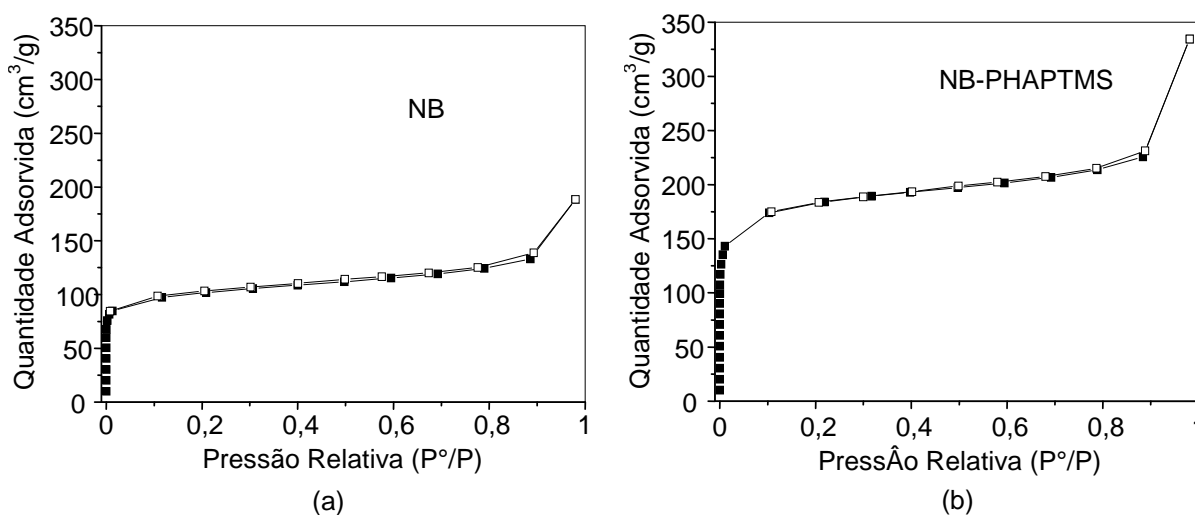


Figura 28. Espectros de FTIR das amostras sintetizadas com diferentes organossilanos, antes e depois de calcinar, destacado as bandas dos compostos orgânicos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

4.2.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

Na Figura 29 podem ser observadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas em presença de diferentes organossilanos. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo I, que é característica de materiais microporosos. A Amostra NB-PHAPTMS apresentou o maior volume adsorvido em baixas pressões quando comparada com os demais sólidos (Figura 29), indicando que esse sólido apresenta uma microporosidade mais desenvolvida que os outros. As Amostras NB-PHTMS e NB-APTES apresentaram praticamente o mesmo volume adsorvido em baixas pressões relativas indicando que estas amostras possuem aproximadamente o mesmo volume de microporos (Figuras 29 (b) e (c)).



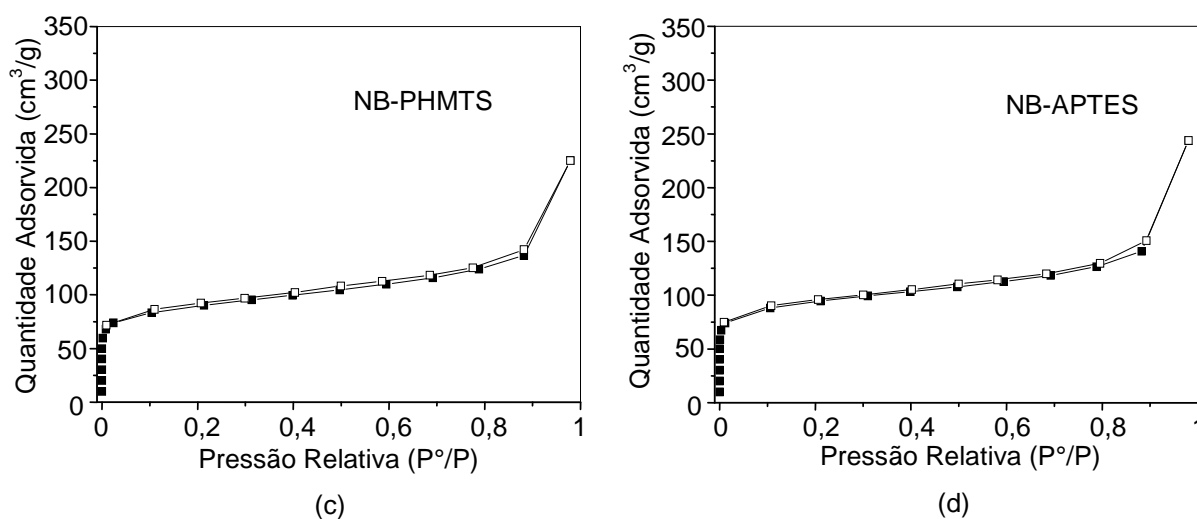


Figura 29. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio; (a) Amostra NB, (b) Amostra NB-PHAPTMS, (c) Amostra NB-PHTMS e (d) Amostra NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

Analisando a região de altas pressões relativas (acima de 0,9) pode ser observada um aumento brusco no volume adsorvido, em todas as amostras, que corresponde ao preenchimento dos mesoporos interparticulares. Na Amostra NB-PHAPTMS, esse volume é maior do que nas Amostras NB-PHTMS e NB-APTES, indicando que a ela apresenta o maior volume de mesoporos entre as amostras. Esta região de mesoporos interparticular é oriunda do espaço entre os cristais nanométricos, que tendem a se aglomerar, para diminuir a energia livre superficial.

As Tabelas 9 e 10 apresentam as propriedades texturais das amostras obtidas. Através da Tabela 9, pode-se observar que a Amostra NB apresenta o valor mais baixo de área externa e o tamanho de partícula maior. Por outro lado, a Amostra NB-PHAPTMS apresenta o valor mais alto de área externa e o tamanho de partícula menor.

Tabela 9. Área externa do cristal (A_{ext}), tamanho médio do cristal calculado a partir da área externa ($T(A_{ext})$) das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos.

Amostras	A_{ext} (T-plot) (m^2/g)	$T(A_{ext})$ (nm)
NB	114	35
NB-PHAPTMS	196	21
NB-PHTMS	140	29
NB-APTES	137	29

O comprimento da cadeia orgânica do organossilano (Figura 30) tem um papel relevante no impedimento do crescimento do cristal da zeólita. Este efeito é melhor visualizado comparando-se o tamanho do cristal da Amostra NB-PHAPTMS com aquele da Amostra NB-APTRES. Pode-se observar que a Amostra NB-PHAPTMS, que foi preparada empregando um organossilano com uma cadeia orgânica maior, apresentou um menor tamanho médio de cristal.

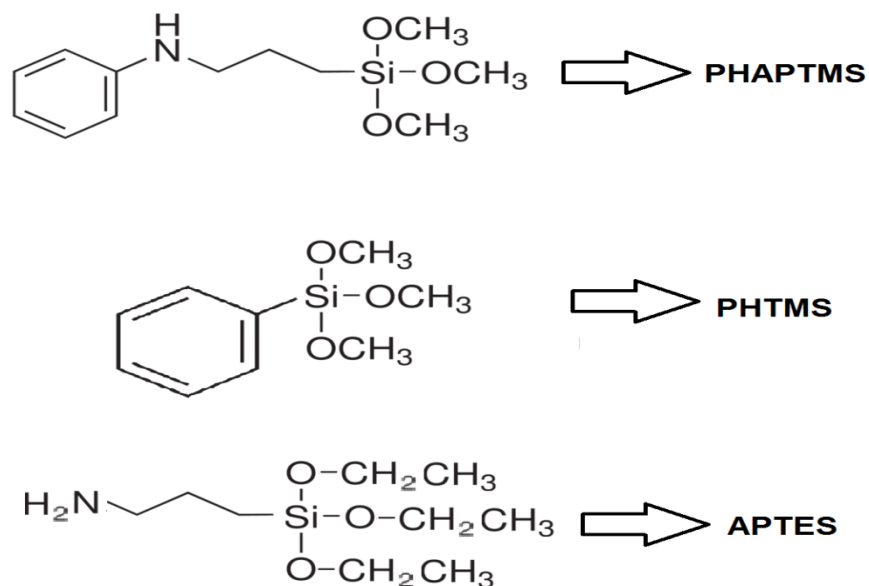


Figura 30. Estrutura da cadeia dos organossilanos utilizados no trabalho.

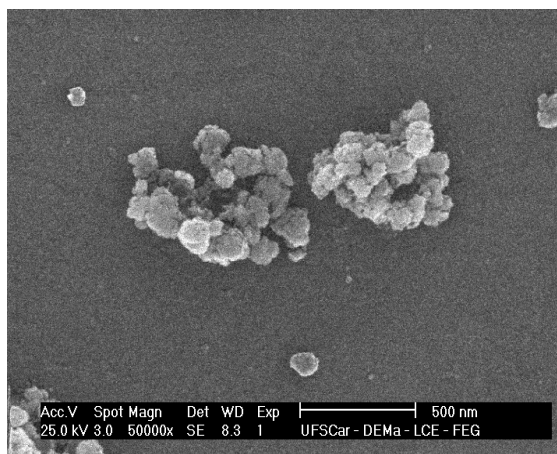
Analisando a Tabela 10, pode-se notar que a Amostra NB-PHAPTMS apresentou os valores mais elevados de área de microporos, volume de microporos e volume de mesoporos, em relação à amostra sintetizada em ausência do organossilano (NB). Isto indica que a utilização do organossilano fenil-aminopropil-trimetossilano influenciou nas propriedades texturais da zeólita beta, desenvolvendo a micro e mesoporosidade dos sólidos. As amostras preparadas usando fenil-trimetoxissilano e aminopropil-trietoxissilano (NB-PHTMS e NB-APTRES) apresentaram valores de área e volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro médio de poros praticamente iguais; além disso, com exceção do volume de mesoporos, estes valores foram próximos àqueles da amostra obtida sem organossilano, indicando que esses compostos influenciaram pouco nas propriedades texturais da zeólita beta.

Tabela 10. Área de microporos (A_{micro}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e diâmetro médios de poros (D_m) das amostras obtidas estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

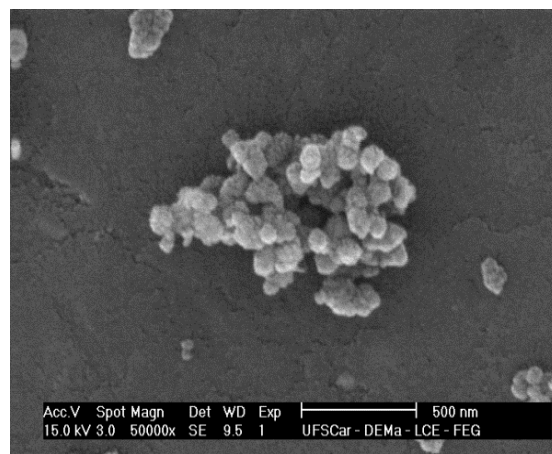
Amostras	A_{micro} (T-plot) (m^2/g)	V_{micro} (T-plot) (cm^3/g)	V_{meso} (BJH) (cm^3/g)	D_m (Å)
NB	187	0,11	0,10	39
NB-PHAPTMS	342	0,20	0,15	36
NB-PHTMS	135	0,08	0,14	40
NB-APTES	148	0,08	0,15	44

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varreduras das amostras obtidas estão apresentadas na Figura 31. Em todos os casos, são observados aglomerados, que geram os mesoporos, detectados nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Pode-se observar, na Figura 31 (b), que a Amostra NB-PHPTMS apresenta aglomerados com os contornos mais bem definidos que as demais amostras, sugerindo menor tendência de aglomeração. Também se pode notar, na Figura 31 (c) e (d), que as Amostras NB-PHTMS e NB-APTES apresentam texturas e tamanhos de aglomerados próximos, o que está de acordo com os resultados de análise de porosidade.



(a)



(b)

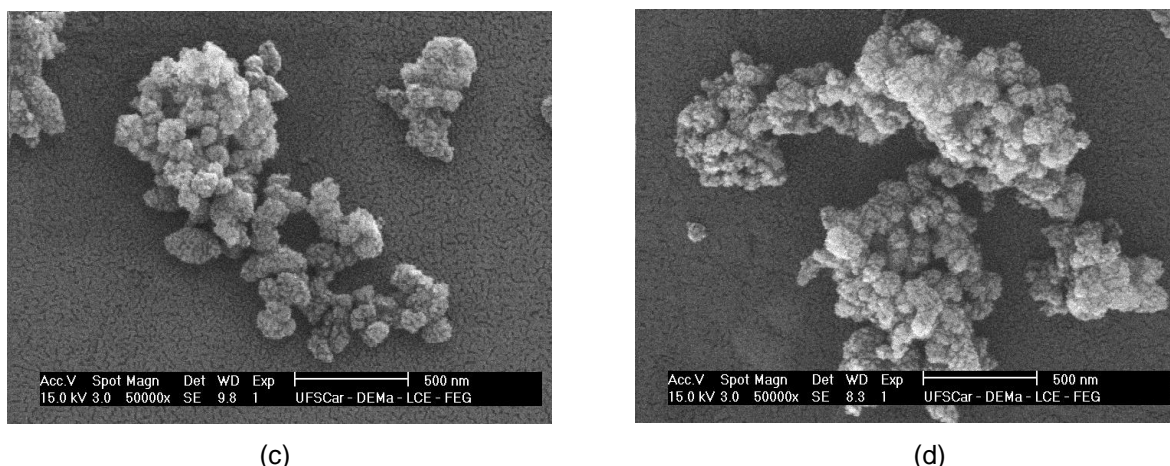
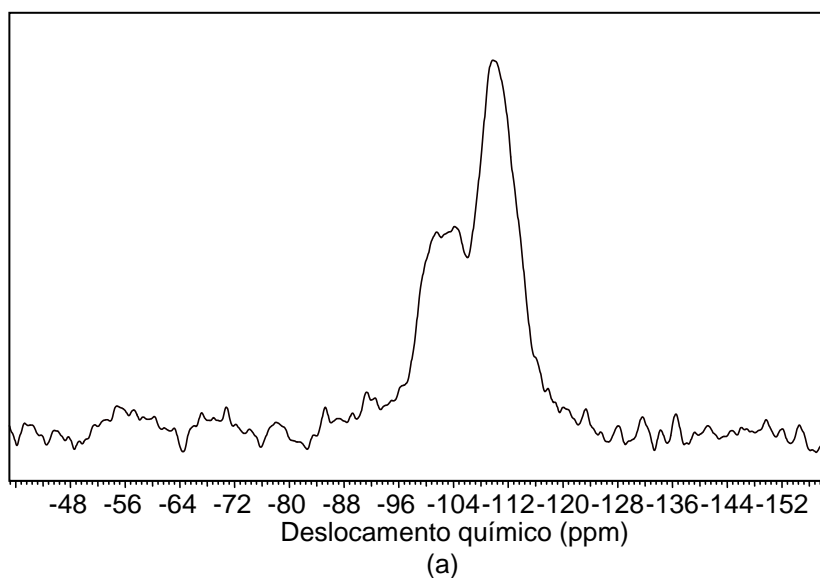


Figura 31. Micrografias eletrônicas de varredura das Amostras (a) NB, (b) NB-PHAPTMS, (c) NB-PHTMS e (d) NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras sintetizadas com os diferentes organossilano, NB-PHAPTMS, NB-PHTMS e NB-APTES (Figura 32), apresentaram um sinal intenso em -110 ppm, atribuído ao átomo de silício ligado através de oxigênio, a outros quatro átomos de silício ($\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$). Além disso, nota-se dois sinais sobrepostos, um deles em aproximadamente -105 ppm (referente ao átomo de silício ligado a três átomos de silício e um de alumínio ($\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$) e outro sinal em -101 ppm, que é referente ao átomo de silício ligado a três átomos de silício e a um grupo hidroxila ($\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$). O perfil desse espectro é característico de zeólitas com elevados razões Si/Al, de acordo com estudo anterior (SERRANO, 2008).



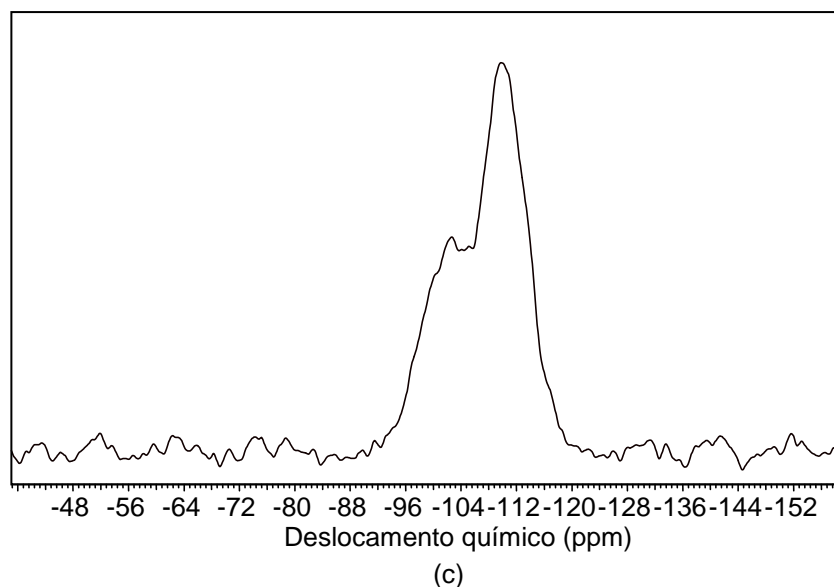
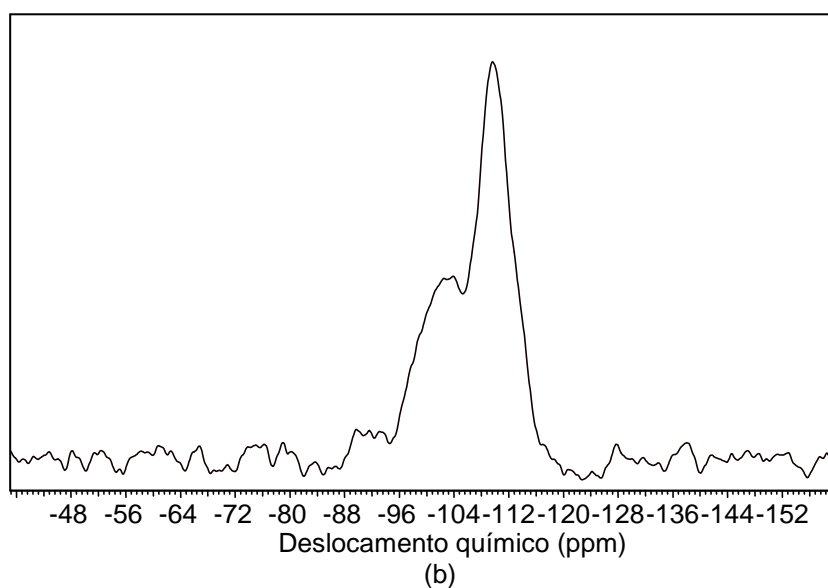
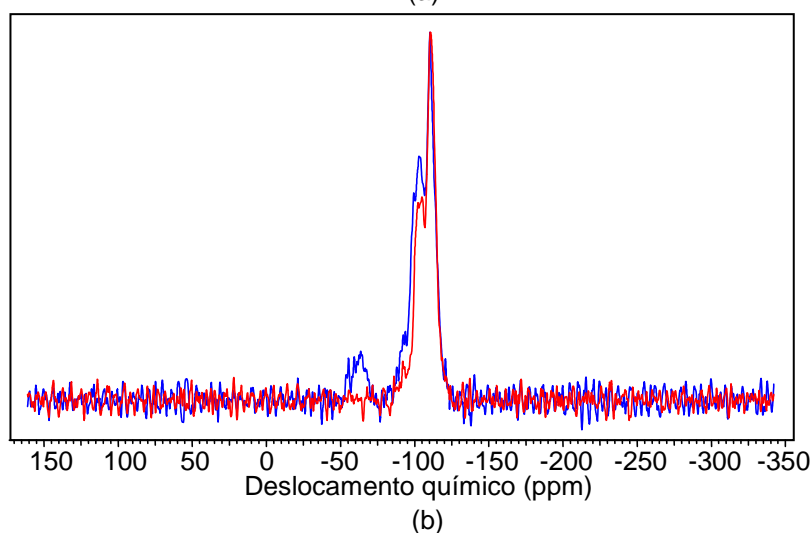
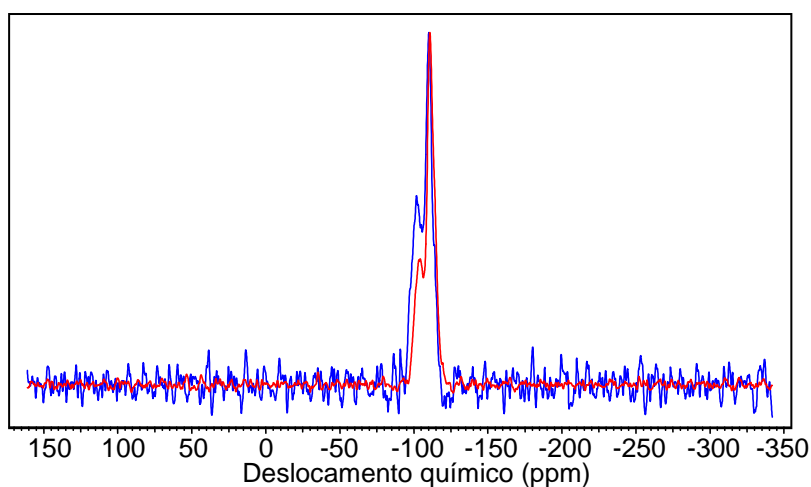


Figura 32. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras calcinadas, (a) Amostra NB-PHAPTMS, (b) Amostra NB-PHTMS e (c) Amostra NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

As amostras sintetizadas neste trabalho apresentaram elevada razão Si/Al, ou seja, possuem baixas quantidades de alumínio no material. Isto explica o sinal intenso referente à espécie Si(4Si, 0Al) indicando que, na estrutura do material, predominam ligações do tipo Si-O-Si. Outra característica dos espectros de RMN de ^{29}Si de zeólitas, com elevadas relações Si/Al, é o alargamento do sinal referente à espécie Si(3Si, 1OH), sobrepondo o sinal da espécie Si(3Si, 1Al); isto dificulta a integração dos sinais, impedindo o cálculo da relação Si/Al através desta técnica (CAMBLOR, 1998).

Comparando os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras antes e após a calcinação, se pode observar (Figura 33) que em todos eles ocorre uma diminuição da intensidade dos sinais atribuídos às espécies Si(1Al) e Si(1OH), após a calcinação evidenciando que, durante esse processo, ocorreu desaluminização da zeólita.

Comparado os espectros de RMN de ^{29}Si das Amostras NB e NB-PHAPTMS (Figuras 33 (a) e (b)), pode-se observar um sinal em aproximadamente -70 ppm no espectro da Amostra NB-PHAPTMS não calcinada, que é atribuído a átomos de silício ligados a átomos de carbono (SERRANO, 2008), indicando que ocorreu a funcionalização da superfícies das sementes da zeólita e que o agente funcionalizante permaneceu ligado a superfície durante a etapa de cristalização. Este sinal não foi observado na Amostra NB, em cuja preparação não se utilizou organossilano. Após a calcinação da Amostra NB-PHAPTMS, esse sinal não foi mais observado, evidenciando a eliminação do agente funcionalizante, em concordância com os resultados de espectroscopia no infravermelho.



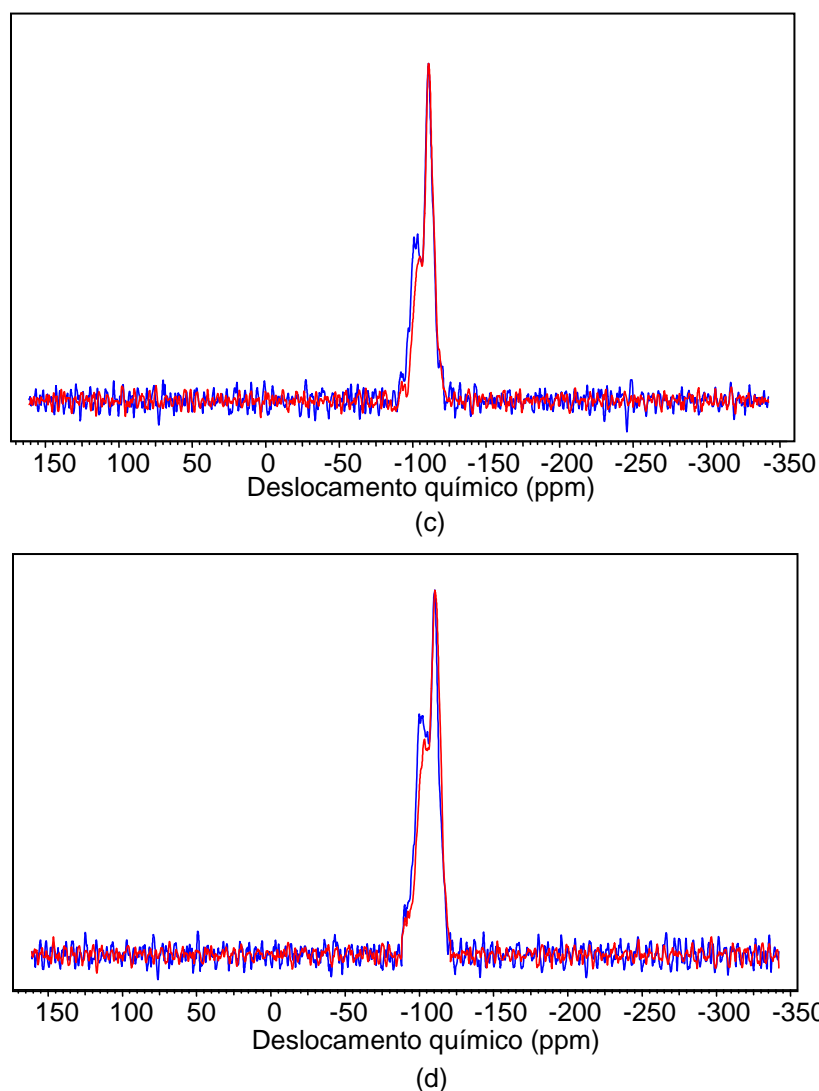
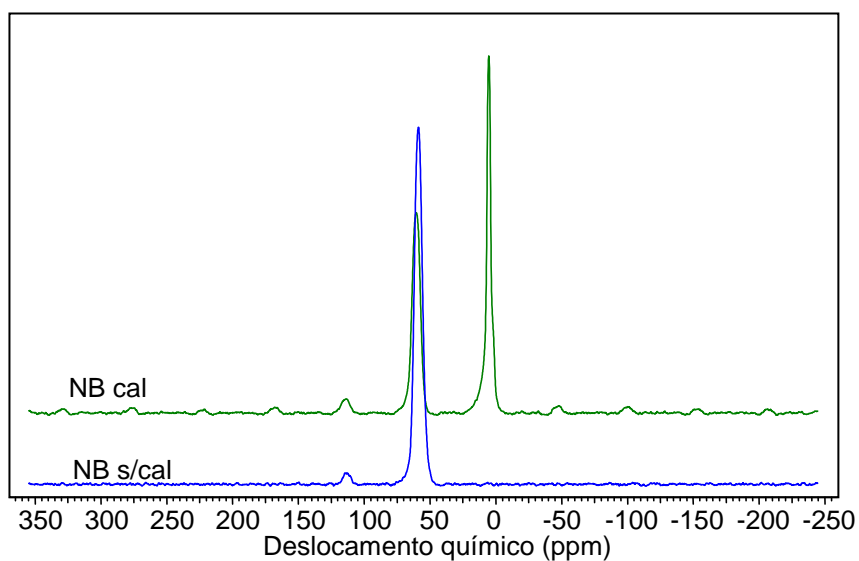


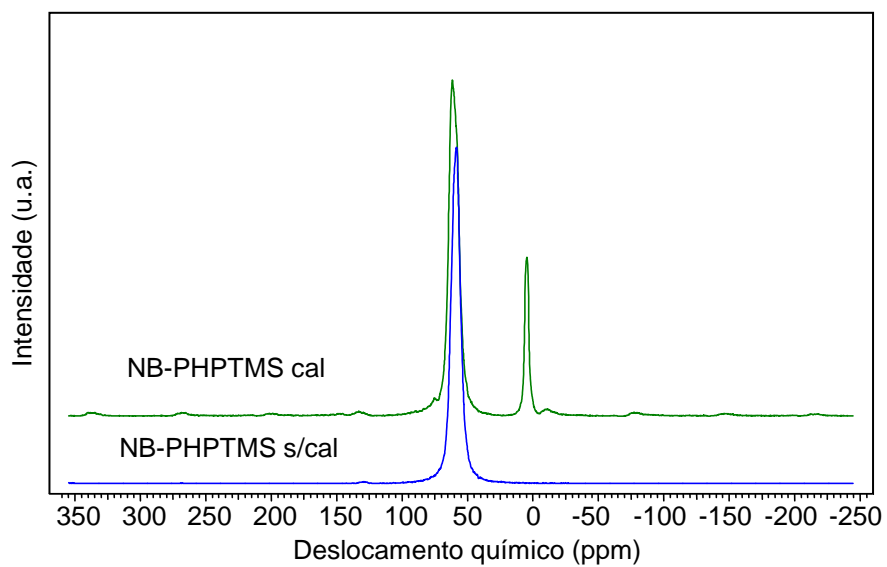
Figura 33. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras antes e depois de calcinar das Amostras (a) NB, (b) NB-PHAPTMS, (c) NB-PHTMS e (d) NB-APTES. As curvas em azul representam as amostras calcinadas e as curvas em vermelho representam as amostras não calcinadas. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

4.2.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

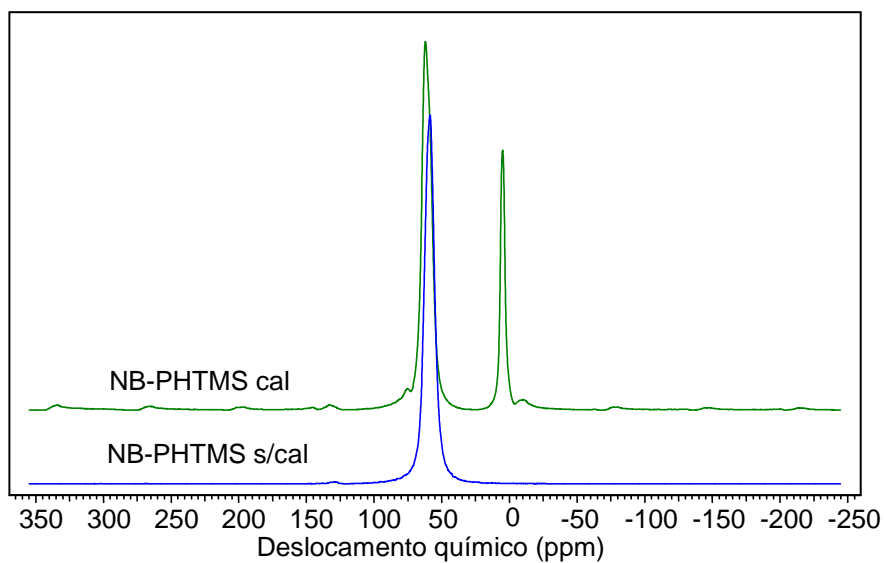
Na Figura 34, se pode observar os espectros de RMN de ^{27}Al das amostras obtidas. Em todos os casos, antes da calcinação as amostras apresentaram apenas um sinal em aproximadamente -60 ppm, que é atribuído ao átomo de alumínio na rede da zeólita, indicando que não existe nenhum átomo de alumínio fora da rede zeolítica. Entretanto, após a calcinação, além desse, aparece outro sinal em torno de 0 ppm, referente ao íon alumínio fora da rede da zeólita, indicando que ocorreu a desaluminação do material durante a calcinação.



(a)



(b)



(c)

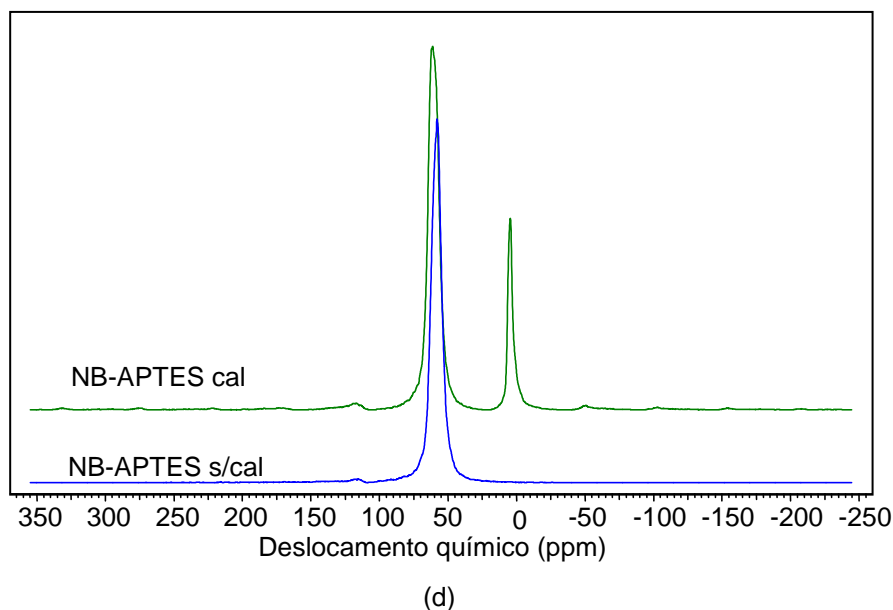


Figura 34. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras antes da calcinação (cal) e depois da calcinação (s/cal). (a) Amostra NB. (b) Amostra NB-PHAPTMS. (c) Amostra NB-PHTMS e (d) Amostra NB-APTES. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS= fenil-trimetoxissilano, APTES= aminopropil-trietoxissilano.

Comparando as áreas dos sinais do alumínio dentro e fora da rede da zeólita (Tabela 11), se pode notar que a Amostra NB é o material que apresentou a maior perda de alumínio durante a calcinação; cerca de 50 % dos átomos de alumínio passou da coordenação tetraédrica (dentro da rede) para a coordenação octaédrica (fora da rede). Entretanto, as amostras sintetizadas com os organossilanos apresentou menor perda de alumínio da rede do que a Amostra NB; neste caso, cerca de 25-30 % dos átomos de alumínio passou de dentro para fora da rede, indicando que a utilização do organossilano na síntese aumentou a estabilidade térmica da zeólita.

O gel precursor da síntese dos materiais continha uma razão Si/Al igual a 25. Na Tabela 11, se pode perceber que a razão Si/Al total obtida por EDS, em todas as amostras, mostrou valores superiores àquele do gel de síntese indicando que, durante a síntese, nem toda a quantidade de alumínio foi incorporada ao material. Como observado nos espectros de RMN de ^{27}Al da Figura 34, nem todos os átomos de alumínio do sólido estão na rede da zeólita, em concordância com os valores da razão Si/Al na rede que são superiores àqueles da razão Si/Al total.

Tabela 11. Deslocamento químico ($\delta^{27}\text{Al}$) dos alumínio tetraédrico e octaédrico, área dos picos, razão Si/Al total obtida por EDS e razão Si/Al na rede zeolítica calculada a partir da Equação 6, das amostras obtidas no estudo de diferentes organossilanos. PHAPTMS= fenil-amino-propil-trimetoxissilano, PHTMS = fenil-trimetoxissilano, APTES = aminopropil-trietoxissilano.

Amostras	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	Área (%)	Si/Al total (EDS)	Si/Al rede (RMN ^{27}Al)
NB	60,67	52	31	60
	4,85	48		
NB-PHAPTMS	60,52	77	34	44
	4,81	23		
NB-PHTMS	60,89	70	36	51
	4,9	30		
NB-APTES	60,23	76	35	46
	4,58	24		

5. CONCLUSÕES

5.1. Na preparação de nanozeólitas beta, não se observa efeito do tempo de pré-cristalização e de cristalização sobre o tamanho dos cristais, sendo obtidas amostras com cristais de tamanhos próximos, indicando que esse parâmetro de síntese não é relevante. O mesmo comportamento foi observado com a área externa, o volume de microporos, o volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros, que apresentaram valores próximos entre si, indicando que essas variáveis não influenciaram as propriedades texturais das amostras.

5.2. O emprego de longo tempo de cristalização (três dias de cristalização) na preparação de nanozeólitas beta, causa a degradação do organossilano (fenil-aminopropil-trimetoxissilano) usado na funcionalização das sementes, embora as propriedades texturais dos sólidos não sejam afetadas.

5.3. O uso de diferentes organossilanos (fenil-aminopropil-trimetoxissilano, fenil-trimetoxissilano e aminopropil-trietoxissilano), como agentes de funcionalização da superfície de sementes de zeólita beta, inibe o crescimento dos cristais, levando à formação de sólidos com cristais menores, em relação aos sólidos obtidos na ausência desses compostos. O organossilano com a cadeia orgânica mais longa (fenil-aminopropil-trimetoxissilano) conduziu à formação do sólido com o menor tamanho de cristal e com os valores de área externa, volume de microporos e volume de mesoporos indicando que, entre os organossilanos, ele é o mais indicado para emprego na síntese de zeólita beta nanoestruturada.

5.4 O método experimental mais adequado para se preparar nanozeólitas beta nanoestruturada é a síntese com menor tempo de pré-cristalização (um dia) e cristalização (2 dias) e utilizando o fenil-aminopropil-trimetoxissilano como agente de funcionalização de sementes.

6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor a realização dos seguintes trabalhos futuros:

6.1. Estudar o efeito das condições da etapa de funcionalização, como o tempo e temperatura de funcionalização, nas propriedades das nanozeólitas beta.

6.2. Avaliar a influencia de diferentes concentrações do organossilano nas propriedades da zeólita beta nanoestrurada, principalmente no tamanho do cristal.

6.3. Avaliar o efeito da utilização do organossilano na síntese de outro tipo de zeólita, como a zeólita ZSM-5, sobre as características do sólido.

6.4. Avaliar a atividade e seletividade das zeólitas beta nanoestrurada, obtidas neste trabalho, no processamento de moléculas volumosas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDO, 2007 - Aldo J. G. Zarbin, Química Nova, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

AYYAMPERUMAI, 2009 - Ayyamperumal S., Akira L., Kenichi K., Yoshihiro S., Komandur V.R. Chary, Microporous and Mesoporous Materials, v. 119; p. 322–330; 2009

BARRET, 1951 - Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P; Journal of the American Chemical Society, v. 73, p. 373, 1951.

BARTHOMEUF, 1996 - Barthomeuf D. Basic Zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis. Catalysis Review Science Engineering, v. 38, p. 521, 1996.

BRAGA, 2007 - Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. Química Nova, v. 30, p. 178, 2007.

BRECK, 1984 - Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984.

BRUNAUER, 1938 - Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309, 1938.

CAMBLOR, 1993 - Cambolor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente J. Journal of the Chemical Society, Chemical Communication. v. 6, p. 557, 1993.

CAMBLOR, 1998 - M. A. Cambolor, A. Corma, S. Valencia, Microporous and Mesoporous Materials, v. 25, p.59-74, 1998.

COLIN, 2005 - Colin S. Cundy , Paul A. Cox; Microporous and Mesoporous Materials, v. 82, p. 1–78, 2005

CORMA, 1997 - A. Corma; Chemical Review, v. 43, p. 2373-2419, 1997.

DEEM, 1992 - Deem, M. W.; Newsam, J. M.; Creighton, J. A. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 7198, 1992.

DÍAZ, 2006 - U. Díaz; V. Fornés; A. Corma; Microporous and Mesoporous Materials, v. 90, p. 73-80, 2006.

DING, 2007 - L. Ding, Y. Zheng, Materials Research Bulletin, v. 42, p. 584-590, 2007.

DUTTA, 2005 - P. K. Dutta; S. M. Auerboch; K. A Carrado; Handbook Of Zeolites Science And Technology, 2005

FERNANDO, 2001 - Fernando J. Luna; Quimica Nova, v. 24, p. 885-892, 2001

FERREIRA, 2009 – H. S. Ferreira; M. C. Rangel; Química Nova, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

FLANIGEN, 1976 - Flanigen, E. M., In: Rabo, J. Zeolite Chemistry and Catalysis, American Chemical Society, Washington, DC, Cap. 2, 1976

FRANCESCO, 1998 - Francesco Di Renzo; Catalysis Today; v. 41; p. 37-40; 1998

FUJITA, 2006 – Fujita H.; Kanougi, T.; Atoguchi. T.; Applied Catalysis A: General, v. 313, p. 160, 2006.

GHOBARKAR, 1999 - H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth; Progress in Solid State Chemistry, v. 27, p. 29-73, 1999.

GREGG, 1982 - GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption. Surface Area and Porosity. 2nd Edition, London: Academic Press, 1982

GUISNET, 2004 - M. Guisnet, F. R. Ribeiro; Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Lisboa: Fund. Calouste Gulbenkian, 2004.

GUO, 2011 - Ya-Ping Guo, Hai-JinWang, Ya-Jun Guo, Li-HuaGuo, Lian-FengChu, Cui-XiangGuo, Chemical Engineering Journal, v. 166; p. 391-400, 2011

KLABUNDE, 2001 - Nanoscale Materials in Chemistry. Ed. Kenneth J., Klabunde, Copyright, John Wiley & Sons, 2001

LARSEN, 2007 - C. Larsen, The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 18464-18474, 2007.

LIPPMAA, 1981 - Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M.; Engelhardt, G. Journal of the American Chemical Society. v. 103, p. 4992, 1981.

LOEWENSTEIN, 1954 - Loewenstein, W.; Am. Mineral. v. 39, p. 92, 1954.

LUBOMIRA, 2005 - Lubomira Tosheva and Valentin P. Valtchev; Chem. Mater.; v. 17, p. 2494-2513; 2005.

MAJANO, 2005 - G. Majano, S. Mintova, O. Ovsitser, B. Mihailova, T. Bein; Microporous and Mesoporous Materials, v. 80, p. 227-235, 2005.

PEREZ-PARIENTE, 1987 - Pérez-Pariente, J.; Martens J. A.; Jacobs P. A. Applied Catalysis, v. 31, p. 35, 1987.

PEREZ-PARIENTE, 2002 - Pérez-Pariente, J.; Martínez, J. G. Eds; Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones; Universidad de Alicante, Valência, Espanha, 2002

RODUNER, 2006 - E. Roduner; Chemical Society Reviews, v. 35, p. 583-592, 2006.

SELVARAJ, 2003 - Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Seshadri, K. S.; Sinha, P. K.; Lal, K. B. Applied Catalysis A: General, v. 242, p. 347, 2003.

SERRANO, 2006 - J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola and J. M. Rodríguez, European Patent No. ES2004000407 (2006).

SERRANO, 2007 - D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Rodríguez and A. Peral, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40 th Anniversary of International Zeolite Conference, Ed. R. Xu, Z. Gao, J. Chen and W. Yan, Elsevier B.V.; 2007

SERRANO, 2008 - J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Rodríguez, Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, p. 504–513; 2008

SERRANO, 2009 - D. P. Serrano, J. Aguado, G. Morales, J. M. Rodríguez, A. Peral, M. Thommes, J. D. Epping, B. F. Chmelka, Chem. Mater.; v. 21, p. 641–654; 2009

SERRANO 2011 - D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, A. Peral, G. Morales, E. Abella; Catalysis Today, v. 168, p. 86–95, 2011.

TSAI, 1999 - Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, Ikai Wang, Applied Catalysis A: General, v. 181, p. 355–398, 1999,

TOMA, 2005 - Toma, H.E. Química Nova, v. 28, Suplemento 48, 2005.

TOSHEVA, 2005 - L. Tosheva, V. P. Valtchev; Chemistry of Materials, v. 17, p. 2494-2513, 2005.

VUONG, 2009 – G. Vuong, T. Do; Microporous and Mesoporous Materials, v. 120, p. 310–316, 2009.

XUE 2012 – Z. Xue, J. Ma, T. Zhang, H. Miao, R. Li; Materials Letters, v. 68, p. 1–3, 2012.

WANG, 1990 - I. Wang, T. C. Tsai, S. T. Huang; Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 29, p. 2005-2012, 1990.

WEITKAMP, 1998 - H. G. Karge Molecular Sieves Series: Synthesis, Vol. 1, 1998.

WEITKAMP, 2000 - J. Weitkamp, Solid State Ionics, v. 131, p. 175-188, 2000.

YANG, 2003 - Yang, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.