

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO ZSM-5, UTILIZANDO REATOR HIDROTÉRMICO E REAGENTES DE BAIXO CUSTO.

Fábio Plotegher^{1,2,3}; Caue Ribeiro³.

¹Mestrando em Química – PPGQ – UFSCar;

²Bolsista CAPES;

³Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Desde a sua descoberta, a utilização industrial e o estudo das zeólitas vêm crescendo mundialmente, as tendências do uso de energias renováveis, faz da zeólita um grande aliado nas reações com catálise heterogênea, despoluição de águas e trocas iônicas. A síntese da zeólita ZSM-5 é bem conhecida desde a década de sessenta, porém com a nova demanda, é importante obtê-la através de reações de baixo custo e em tamanho nanométrico aumentando sua área e número de sítios ativos que são serão decisivos no sucesso de sua aplicação na indústria, pesquisa e agronegócio.

Palavras-chave: Zeólita, ZSM-5, MFI, hidrotérmico.

Introdução

A descoberta das zeólitas aconteceu há mais de 250 anos pelo mineralogista sueco Crönstedt (GUINET e RIBEIRO, 2004), que identificou a variedade stilbite ($\text{NaCa}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{13}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$), que intumescia quando aquecida por uma chama. A essa nova classe de minerais aluminossilicatos hidratados ele deu o nome de zeólitas, do grego *zeo* e *lithos* (pedra que ferve). Com o advento das zeólitas sintéticas e da descoberta de grandes bacias sedimentares a utilização desses minerais ganhou novas aplicações. Atualmente já foram sintetizadas e caracterizadas mais de 130 tipos diferentes de zeólitas, enquanto que na natureza foram encontradas até agora cerca de 40 tipos. As primeiras zeólitas sintetizadas foram classificadas em três grandes grupos: adsorção, catálise e permuta iônica. A partir dessas descobertas abriu-se um grande campo para a síntese de novas zeólitas e utilização das mesmas na indústria (GUINET e RIBEIRO, 2004). A grande vantagem das zeólitas sintéticas com relação as naturais é que pode-se ajustar

exatamente suas propriedades de interesse, tais como: tamanho do cristalito, composição, polaridade, tamanho dos centros ativos, etc. Outra etapa importante no desenvolvimento desses minerais foi feita por Weisz, demonstrando a seletividade de forma por peneiração molecular. A partir deste ponto, a Mobil desenvolveu o primeiro processo comercial conhecido baseado no conceito de seletividade de forma por peneiração molecular, o processo permitia aumentar o índice de octano de frações leves através do *cracking* de n-alcanos. O carro chefe desse processo foi uma zeólita sintetizada pela Mobil chamada "Zeolite Secony Mobil 5", a ZSM-5 ou MFI, ela foi sintetizada utilizando *templates* orgânicos que permitiu obter zeólitas com altas razões entre Si/Al (BECK et al., 1992). Um bom exemplo de utilização como peneira molecular é a utilização da zeólita ZSM-5 na desidratação de etanol de cana-de-açúcar (LIMA et al., 2004). A síntese desta zeólita é bem conhecida na literatura e possui várias rotas para a obtenção da mesma. O presente trabalho baseia-se na avaliação do tamanho de partículas de uma síntese já conhecida na literatura, por meio de processo

hidrotermal, modificando as condições de tempo e temperatura da síntese para a obtenção da fase zeolítica nanoestruturada.

Materiais e métodos

A síntese em que este trabalho se baseou foi proposta por Aguado et al. (2004), segundo os autores as proporções molares dos componentes para a obtenção da fase zeolítica foi: $\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:11\text{TPABr}:900\text{H}_2\text{O}$. O gel foi preparado utilizando fontes alternativas de alumínio, silício e direcionador de rede diferentes do proposto pelos autores, sendo assim, dissolvendo-se 2,92g de NaOH em 108mL água deionizada, em seguida adicionado 4,5g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ terminada a dissolução, foi adicionado 19,44g do direcionador de rede TPABr, por fim foi adicionado 91,04mL de TEOS como fonte de silício, o gel foi envelhecido por 48 horas sob forte agitação. Terminado o tempo de envelhecimento, 100mL do gel foi transferido para um reator hidrotermal com funda de teflon e agitação magnética. As condições de sínteses foram: A = 200°C por 24 horas, B = 100°C por 24 horas, C = 150°C por 48 horas, D = 100°C por 72 horas e E = 200°C por 72 horas.

Terminadas as sínteses os pós foram lavados com água deionizada em centrifuga a 12000rpm por 15 minutos até que o pH da suspensão estivesse estável e próximo ao neutro. O pó foi seco a 110°C por 24 horas e caracterizado. Parte do pó foi calcinada a 550°C por 6 horas, com rampa de 10°C/min e o produto obtido após a calcinação também foram caracterizados.

As caracterizações dos materiais obtidos foram feitas por difratometria de raios X (Rigaku, DMax 2500PC, radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, potência de 6000W) utilizando varredura de 3 a 35°, área de superfície por fisissorção de N_2 utilizando a isoterma BET (ASAP 2000, Micromeritics), e tamanho de partículas por espalhamento de luz (ZetaSizer ZS 3600, Malvern), com laser vermelho de 532nm.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra que na síntese "A" houve a formação da fase zeolítica, mostrados pelos principais picos assinalados (TREACY e HIGGINS, 2001), no caso das sínteses "C" e "E", houve formação em parte e aparece claramente que parte do produto formado está em estado amorfo assim como mostra nas sínteses "B" e "D". Isto demonstra que se pode obter a fase zeolítica em sínteses com altas temperaturas e baixos tempos. É conhecido na literatura que é possível obter a fase zeolítica com sínteses em baixas temperaturas, porém os tempos utilizados para a formação da fase chegam a ultrapassar duas semanas.

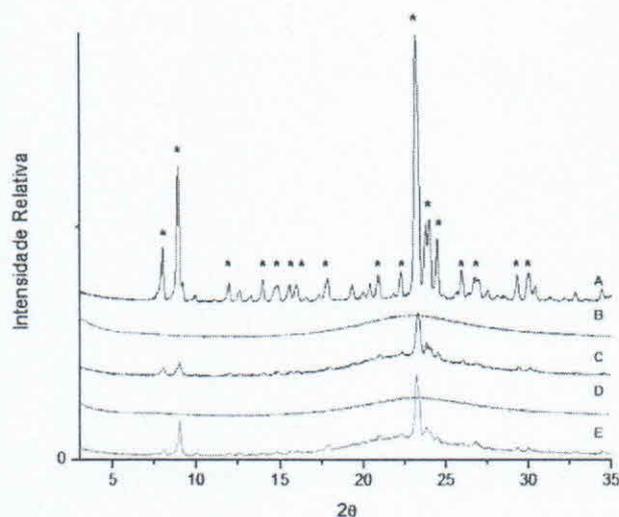


Fig. 1. Difratograma de raios-X dos materiais obtidos antes da calcinação.

O difratograma da Figura 2, mostra os picos mais bem definidos devido a calcinação do material para eliminação do direcionador de rede orgânico (TPABr), utilizado na síntese.

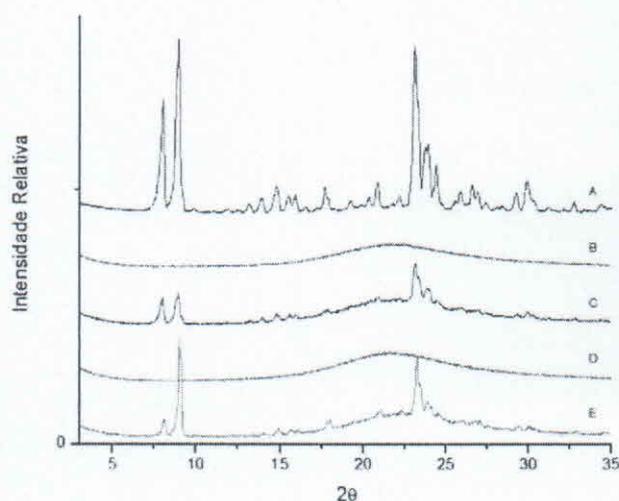


Fig. 2. Difratograma de raios-X dos materiais obtidos após calcinação (550°C por 6 horas).

Os resultados das análises de BET mostradas na Tabela 1, atestam à formação da rede cristalina da zeólita ZSM-5, a síntese "A" que foi a mais cristalina mostrada pelos resultados de DR-X, foi a que obteve maior área superficial após a eliminação do direcionador de rede, mostrando claramente que ele ocupava espaço dentro da rede cristalina da zeólita. As sínteses "C" e "E" que possuem mistura de fase amorfa com fase cristalina obtiveram um aumento na área superficial com a eliminação do TPABr, e as outras duas sínteses "B" e "D" totalmente amorfas não obtiveram variação significativa após a calcinação, mesmo a síntese "D" ter a maior área superficial das cinco sínteses antes da calcinação.

Tabela 1. valores de área superficial obtidos pela isoterma de BET.

Amostra	Não calcinada área m ² /g	Calcinada área m ² /g
A	21,564	186,248
B	23,945	21,720
C	26,665	47,836
D	60,680	65,916
E	15,445	77,158

As medidas de tamanho de partículas por espalhamento de luz, geraram dados não satisfatórios, os diâmetros médios variaram desde 63nm para a síntese "A" até mais de 800nm para a síntese "D", e os mesmos não foram reprodutíveis, isto indicou que, no pH em que as análises foram feitas houve aglomeração das partículas, isto pode ser contornado fazendo-se o potencial zeta desse material variando-se o pH do meio para obter o pH ótimo para se ter a suspensão mais dispersa, outra forma é fazendo microscopia eletrônica de varredura, para assim confirmar o real tamanho das partículas.

Conclusões

A síntese pelo método proposto é possível, baixos tempos de síntese e envelhecimento, aliados a temperaturas mais altas contribuem para que o custo da síntese seja mais baixo, mesmo com o baixo custo é possível a obtenção de um nanomaterial cristalino com grandes áreas superficiais, que dá a esse material, grande aplicabilidade nas áreas de catálise, adsorção e trocas iônicas, esta última, sendo muito interessante na agricultura, podendo ser utilizado para a descontaminação de águas, fertilização de solos por exemplo, sendo usado na adubação de nitrogênio de lavouras, prendendo no solo os íons amônios não o deixando livre a ponto de sofrer lixiviação pela chuva, ou mesmo evaporando do solo na forma de gás amônia. Outra aplicabilidade, que apresenta grande progresso, é o uso zeólitas no setor de agroenergia, além de já ser utilizada como dessecante de etanol, ela pode ser aplicada como catalizador heterogêneo na reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel, este ramo tem feito avanços promissores com a utilização desse tipo de material, contribuindo assim com o melhoramento da matriz energética e um melhor uso dos recursos naturais existentes.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA

Referências

- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 75, n. 1/2, p. 41-49, 2004.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. **Journal of American Chemical Society**, Easton, v. 114, p 10834-10843, 1992.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- LIMA, S. H.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr, V. J.; CARVALHO, J. M.; SILVA, A. J. N. **Síntese, caracterização e aplicação das zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 na desidratação de etanol**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2005.
- MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. **Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais**. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.
- TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4th ed. [S. l.]: Elsevier, 2001.