

Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22

A. S. Barbosa*, E. R. F. dos Santos, R. C. N. Leite, M. G. F. Rodrigues

Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882 - CEP: 58429-970 - Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

(Recebido em 15/06/2012; revisado em 03/12/2012; aceito em 06/12/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Precursores zeolíticos MCM-22 foram sintetizados sob condições hidrotérmicas em sistemas com hexametilenoinima (HMI) como agente estruturante (direcionador). Parâmetro de síntese, tal como fontes de sílica (aerosil® e quartzo) foi modificada para investigar os efeitos sobre a cristalização e morfologia no precursor zeolítico MCM-22. Os produtos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). De acordo com os difratogramas de raios X os mesmos apresentaram os picos característicos da zeólita MCM-22. Encontrou-se neste trabalho que o parâmetro de síntese, fonte de sílica, afeta a síntese hidrotérmica do precursor zeolítico MCM-22. Isto pode ser evidenciado pelas distintas morfologias encontradas usando as diferentes fontes de sílica.

Palavras-chave: MCM-22; fontes de sílica; morfologia.

Abstract:

Zeolite MCM-22 precursors were synthesized under hydrothermal conditions in systems with hexamethyleneimine HMI as bulking agent (driver). Synthesis parameter, such as sources of silica (aerosil® and quartz) was modified to investigate the effects on the morphology and crystallization in precursor MCM-22 zeolite. The products were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). According to, the X-ray diffraction showed the same characteristic peaks of zeolite MCM-22. It was found that the parameter in this work of synthesis, silica source, affects the hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22 precursor. This can be evidenced by the different morphologies found using the different sources of silica.

Keywords: MCM-22; sources of silica; morphology.

1. Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura de canais e cavidades de dimensões nanométricas. As zeólitas vêm sendo extensivamente usadas em muitos processos industriais, principalmente como catalisadores, trocadores iônicos e peneiras moleculares [1].

A zeólita MCM-22 foi desenvolvida em 1990, (MWW, código IZA – “International Zeolite Association”). Esse material zeolítico pode ser sintetizado em uma série de razões molares ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), entre 10 e 150. De acordo com pesquisadores, a síntese da MCM-22 com razão molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 30 e hexametilenoinima (HMI), sendo usado como direcionador orgânico, resulta em um material com alta estabilidade térmica acima de 920°C [2].

A MCM-22 é uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento, cuja porosidade complexa e incomum é devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes. Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que

quando submetido ao processo de calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura assim chamada de MWW [3].

Este material apresenta estrutura lamelar, característica da família MWW, composta por dois sistemas independentes de poros. Um sistema definido por canais sinusodais bidimensionais acessíveis por anéis de 10 membros (0,40 x 0,59 nm). O outro sistema consiste em grandes supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm que é circunscrito por anéis de 12 membros. A altura dessas supercavidades atinge 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (0,40 x 0,54 nm) [2].

Síntese de zeólitas ocorre por processo hidrotérmico com reagentes sendo uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um agente mineralizante tal como OH^- , e para zeólitas com razão Si/Al com altos valores moléculas orgânicas como agentes estruturais direcionador. A complexidade do processo inclui a presença de numerosas espécies solúveis, uma fase amorfa e reações de polimerização, faz a síntese ser

*Email: antoniellybarbosa@yahoo.com.br (A. S. Barbosa)

susceptível aos efeitos físicos tais como agitação, envelhecimento e a ordem de adição dos reagentes [4].

Começando com a forma física e as composições químicas precisas para as condições de síntese, cada um desses parâmetros pode ter uma profunda influência de cristalização da zeólita resultante [4].

O uso de sílica aerosil® como fonte de sílica na síntese da zeólita MCM-22 onera o custo de preparação da zeólita. Sob este aspecto é interessante testar novas fontes de sílica, tais como o quartzo. Este mineral é encontrado com muita facilidade além de ser uma matéria-prima barata e alternativa.

Este trabalho tem como objetivo preparar precursores zeolíticos MCM-22, utilizando o método hidrotermal, modificando parâmetro de síntese, tal como fontes de sílica (aerosil® e quartzo) com a finalidade de investigar os efeitos sobre a cristalização e morfologia.

2. Materiais e Métodos

Para a preparação do precursor zeolítico foram utilizados os seguintes reagentes: Aluminato de Sódio NaAlO_2 , Sílica aerosil®, Hidróxido de sódio NaOH , Hexametilenoimina HMI, quartzo e água deionizada.

O método de síntese é descrito a seguir: Preparou-se inicialmente uma solução de hidróxido de sódio, em seguida adicionou-se aluminato de sódio, sob agitação mecânica, para total dissolução do sal. Após a total dissolução, adicionou-se hexametilenoimina (HMI), gota a gota e por fim adicionou-se a sílica aerosil®, em pó, a solução. Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min, obtendo assim um gel, o qual foi envelhecido por 30 min sob agitação mecânica, a temperatura ambiente. Após o envelhecimento, mediu-se o pH em torno de 13. Em seguida o gel foi adicionado em autoclave e levado para a estufa a uma temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 10 dias com a finalidade de obter a cristalização.

Para a preparação do precursor zeolítico MCM-22 com quartzo utilizou-se o mesmo procedimento descrito acima, só realizando-se a alteração na fonte de sílica, trocou-se a sílica aerosil® por quartzo, o qual foi passado em peneira de 150 mesh.

A Tabela 1 apresenta a composição do quartzo utilizado como fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22.

Tabela 1. Composição química do quartzo

	Quartzo (%)
SiO_2	97,82

Verifica-se que o quartzo utilizado para a síntese apresenta mais de 97% de sílica, sendo apropriado para o uso na síntese do precursor zeolítico MCM-22.

A Figura 1 apresenta o esquema do autoclave utilizada para a síntese dos precursores zeolíticos MCM-22.

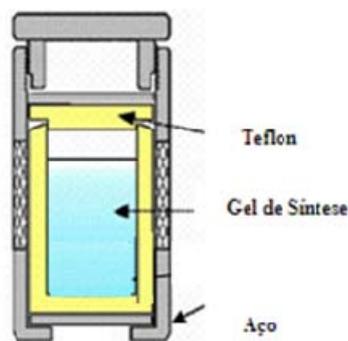


Figura 1. Esquema do autoclave utilizado na síntese do precursor zeolítico MCM-22.

Após os tratamentos hidrotérmicos dos géis a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias, as amostras foram centrifugadas até o pH 9. Posterior, a centrifugação foi realizada a etapa de secagem em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após esse processo as amostras passaram pela trituração em um almofariz e peneira ABNT n° 200 (abertura de 0,074mm).

Os sólidos resultantes foram caracterizados quanto à determinação de fases por difração de raios X (DRX). Os materiais sintetizados foram prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA); o modo de operação foi o de tempo contínuo e passo de 0,020. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003), do pacote de dados do programa da Shimadzu.

A análise química foi realizada através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX). Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Os aspectos morfológicos dos pós foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 FEG.

A Figura 2 mostra o diagrama de blocos da síntese dos precursores zeolíticos MCM-22 utilizando as duas fontes de sílica: aerosil® e quartzo.

3. Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos precursores zeolíticos MCM-22 com diferentes fontes de sílica (aerosil e quartzo), são apresentados nas Figuras 3a e 3b, respectivamente.

Através do DRX das amostras obtidas, mostrado na Figura 3, observou-se que cristais do precursor zeolítico MCM-22 cristalinos podem ser obtidos sem a detecção de eventuais impurezas. O pico na região $2\theta = 6,5$ corresponde ao índice de Miller (002), é claramente percebido. Estes DRX característicos da amostra confirma que a construção das

estruturas em forma de anel são realmente zeólita MCM-22 [5].

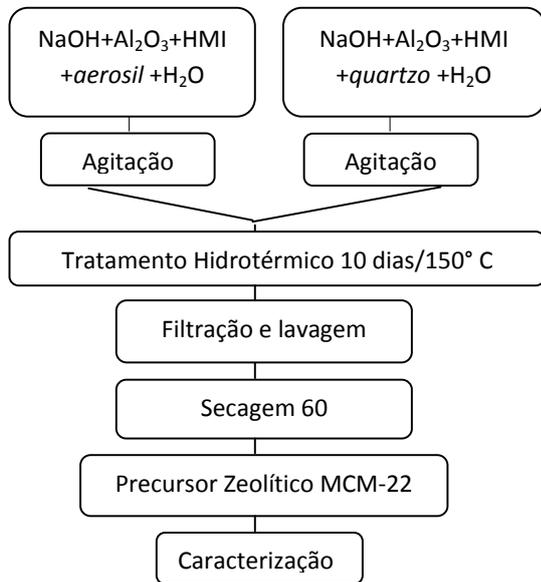


Figura 2. Diagrama de blocos da síntese dos precursores zeolíticos MCM-22 utilizando fontes de sílica: aerosil® e quartzo.

De acordo com a literatura [3], o pico indexado (002) é característica da topologia MWW. O padrão de difração das amostras em estudo é consistente com os relatados na literatura [6].

Observam-se a partir do difratograma apresentado na Figura 3b, os mesmos picos característicos do precursor zeolítico MCM-22 sintetizado com sílica aerosil.

No entanto, a substituição da sílica aerosil® pelo quartzo durante a preparação do gel conduziu a formação do precursor zeolítico MCM-22, com picos característicos da zeólita MCM-22, porém é observado um pico acentuado em $2\theta = 26,70^\circ$ referente ao mineral quartzo, uma possível e provável explicação para este fato é que a sílica oriunda do quartzo não reagiu totalmente durante a síntese hidrotérmica.

A Tabela 2 apresenta a composição química, na forma de óxidos, dos precursores zeolíticos MCM-22 com fontes de sílica (aerosil® e quartzo).

Tabela 2. Composição química das amostras com fontes de sílica (aerosil® e quartzo).

Componentes (%)	Precursor zeolítico MCM-22 (aerosil®)	Precursor zeolítico MCM-22 (quartzo)
Si	43,88	44,00
Al	1,56	1,26
O	25,99	25,90
Si/Al	28,13	34,92

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 2, que as amostras em estudo apresentaram alto percentual de

silício (Si) e baixo teor de alumínio (Al) na estrutura zeolítica, o que lhe confere uma alta razão Si/Al característico da estrutura MWW [7,8].

As Figuras 4 (a e b) mostram as morfologias dos precursores zeolíticos MCM-22 com diferentes fontes de sílica (aerosil® e quartzo), respectivamente.

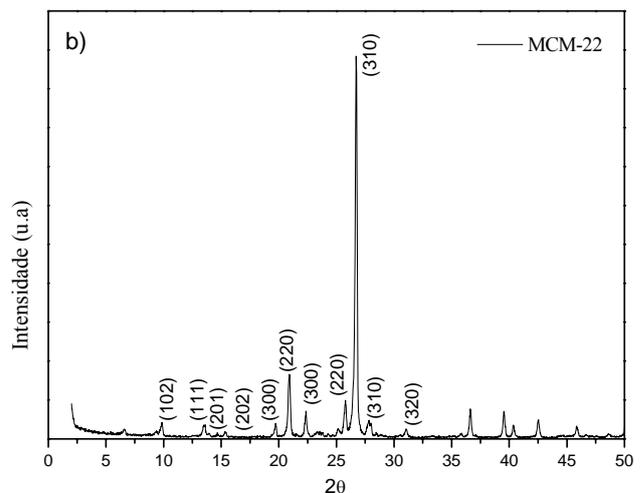
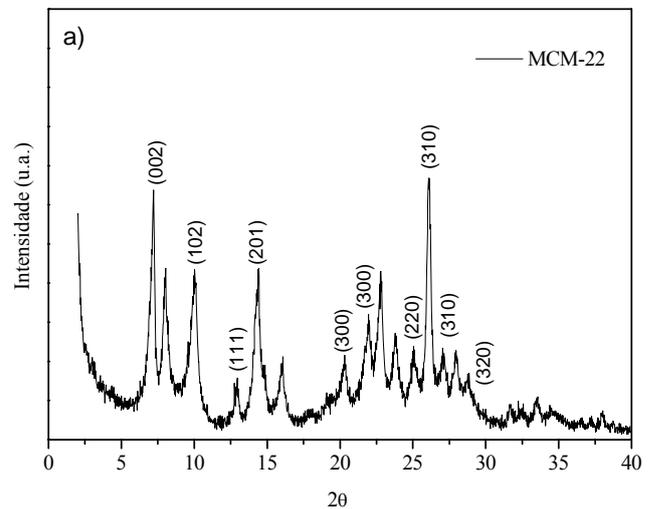


Figura 3. Difratogramas de raios X dos precursores zeolíticos MCM-22 com diferentes fontes de sílica (a) aerosil® e (b) quartzo.

Os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura mostra que a morfologia depende fortemente das fontes de Sílica, ou seja, mostra a influência da fonte de sílica sobre a morfologia do precursor zeolítico MCM-22.

Este comportamento pode ser observado ao comparar as Figuras 4a e 4b, onde as amostras preparadas com diferentes fontes de sílica - sílica aerosil e quartzo mostram morfologias bem diferentes.

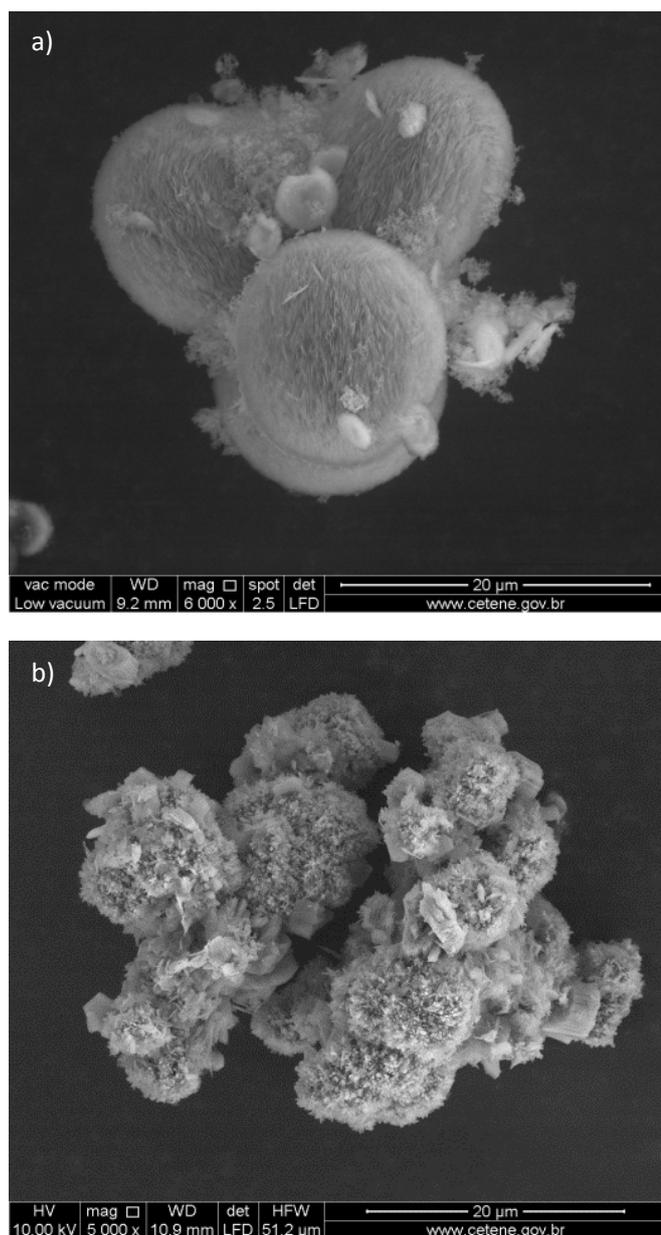


Figura 4. Micrografias dos precursores zeolíticos MCM-22: com diferentes fontes de sílica (a) aerosil® e (b) quartzo.

O resultado referente à Figura 4a, para o precursor zeolítico MCM-22, mostra uma estrutura formada por aglomerados de partículas esféricas como é relatado na referência [9].

Na micrografia obtida a partir do MEV (Figura 4b), pode-se observar que o material apresenta um sistema cristalino romboédrico que é característico do reagente utilizado na síntese o quartzo.

De fato, o mesmo fenômeno em que fonte de sílica influencia a morfologia para outras zeólitas como silicalita-1 tem sido demonstrado em artigos relatados na literatura [10,11].

A partir destes resultados, é possível comprovar como são importantes as fontes dos reagentes utilizados durante a síntese hidrotermal.

4. Conclusões

Foi mostrado neste trabalho que a fonte de sílica (aerosil® e quartzo) influencia na preparação do precursor zeolítico MCM-22 e é um parâmetro muito importante.

Isto pode ser evidenciado pelas distintas morfologias encontradas usando as diferentes fontes de sílica.

Baseado nos resultados obtidos por difração de raios X pode-se concluir que é possível obter o precursor zeolítico MCM-22 utilizando o quartzo como fonte de sílica, porém ainda são necessárias investigações mais aprofundadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, a CAPES pela bolsa de mestrado concedida e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de varredura.

Referências

- [1] He, N., Xie, H., Ding, Y. A theoretical study on the adsorption of an all-metal aromatic molecule Na_2Al_4 on MCM-22 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 130, p. 67–75, 2010.
- [2] Barbosa, A. S., Lima, L. A., Sousa, B. V., Santos, E. R. F., Rodrigues, M. G. F. Influence of Crystallization Time on Structural and Morphological Characteristics the Precursor of Zeolite MCM-22. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 567-572, 2010
- [3] Leite, R. C. N. Síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio. Tese de Doutorado. UFCG, 2011.
- [4] Auerbach, S. M., Kathleen, A. C., Prabir, K. D. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: 2003.
- [5] Yang, J., Yang, J. Y., Zhou, Y., Wei, F., Lin, W. G., Zhu, J. H. Hierarchical functionalized MCM-22 zeolite for trapping tobacco specific nitrosamines (TSNAs) in solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 1031-1036, 2010.
- [6] Lawton, S. L., Fung, A. S., Kennedy, G. J., Alemany, L. B., Chang, C., D., Hatzikos, G. H., Lissy, D. N., Rubin, M. K., Timken, H. K. C., Steuernagel, S., Woessner, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, v. 100, n.9, p. 3788 – 3798, 1996.
- [7] Santos, E. R. F., Barbosa, A. S., Leite, R. C. N., Rodrigues, M. G. F. Síntese da zeólita MCM-22

utilizando o quartzo como fonte de silício alternativa. Congresso Brasileiro de Cerâmica. Foz do Iguaçu, 2010.

- [8] Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., Romulo C. N. Leite, Santos, E. R. F., Rodrigues, M. G. F. Estudo da Influência do Método e do Tempo de Síntese no Processo de Cristalização do Precursor Lamelar da Zeólita MCM-22. XXII CICAT Congresso Iberoamericano de Catálisis. Viña del Mar. Chile, 2010.
- [9] Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., Santos, E. R. F., Rodrigues, M. G. F. Obtención de la zeólita MCM-22 a través de la síntesis hidrotermal utilizando diferentes métodos. Avances en Ciencias e Ingeniería. El trabajo será publicado en el volumen 3, número 3, correspondiente al período julio-septiembre de 2012.
- [10] Kida, T., Kojima, K., Ohnishi, H., Guan, G., Yoshida, A. Synthesis of large silicalite-1 single crystals from two different silica sources. *Ceramics International*, v. 30, p. 727–732, 2004.
- [11] Mintova, S., Valtchev, V. Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 55, p. 171–179, 2002.