Síntese de Zeólitas MWW Empregando Inibidores de Crescimento Cristalino

Anita B. Kessler[1*], José Ribeiro Gregório[1], Anderson J. Schwanke[1]

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil*
*anitabkessler@gmail.com

Resumo/Abstract

Resumo: O trabalho avaliou a síntese de zeólitas de topologia MWW a partir do emprego de polímeros catiônicos visando a inibição do crescimento cristalino. A síntese foi realizada em condições hidrotérmicas empregando PDDA, NaOH, $NaAlO_3$, HMI e sílica HS40 como reagentes. Os resultados de caracterização demonstraram que a adição do polímero catiônico não ocasionou perda da cristalinidade. As análises de MEV demonstraram que a adição de PDDA resultou em uma modificação da morfologia das partículas formadas, na forma de microesferas com tamanhos aproximados de 1.2 µm, formadas pelo intercrescimento de cristalitos de aproximadamente 300 nm. A síntese tradicional resultou na formação de partículas com hábitos não tão bem definidos, com tamanhos entre 30 – 5 µm, formados pelo intercrescimento de cristalitos de cerca de 1.1 µm.
Palavras-chave: inibidor de crescimento, MCM-22, polímeros catiônicos.

Abstract*:* This work evaluated the synthesis of the MWW topology zeolite utilizing cationic polymers seeking to inhibit crystal growth. The synthesis was made under hydrothermal conditions using PDDA, NaOH, $NaAlO_3$, HMI and silica HS40 as reagents. The results of characterization demonstrated that the addition of the cationic polymer did not cause loss in crystallinity. The SEM analysis demonstrated that the PDDA addition resulted in a modification in the morphology of the formed particles, in the shape of microspheres with approximated size of 1.2 µm, formed by the intergrowth of crystallites of approximately 300 nm. The traditional synthesis resulted in the formation of particles with habits not as defined, with sizes between 30 – 5 µm, formed by the intergrowth of crystallites of approximately 1.1 µm.
Keywords: growth inhibitors, MCM-22, cationic polymers.

Introdução

Zeólitas são materiais microporosos versáteis com aplicações em diversos processos, como adsorção, catálise e troca iônica. (1). Dentre a grande variedade de zeólitas existentes, a MCM-22, (topologia MWW), possui grande destaque, pois sua estrutura é formada por canais sinusoidais e bidirecionais formados por anéis de 10 membros, além de semicavidades formadas por anéis de 12 membros na superfície superior e inferior dos cristais, que concede a ela atividades catalíticas únicas, alta seletividade e estabilidade.

Uma das formas de aumentar a superfície ativa de zeólitas é devido a diminuição do tamanho de cristais para a escala nanométrica. As nanozeólitas possuem diferentes propriedades catalíticas que tendem a ser de interesse para diversas reações. Entre elas, a maior área superficial externa. Portanto, novas rotas de síntese desses materiais vêm sendo desenvolvidas constantemente. Dentre estas rotas, a síntese com *hard templates*, que inibem o crescimento cristalino é um dos métodos (2). Contudo, há desvantagens, pois é necessário que a solução possua baixa viscosidade, para que adentre os mesoporos da matriz (*hard template*)(3). Outra forma é modificar os agentes orgânicos para inibir o crescimento cristalino (4). A alteração do agente direcionador de estrutura por uma molécula similar, porém com uma longa cadeia alquílica, por exemplo. Por último, uma metodologia que emprega polímeros catiônicos que inibem o crescimento devido à formação de pequenos invólucros em torno do gel de síntese, restringindo o aumento excessivo do tamanho dos cristais (5). Esse trabalho avaliou o emprego do polímero catiônico cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA) como inibidor de crescimento na síntese da zeólita MCM-22.

Experimental

Síntese da MCM-22 nano. O polímero catiônico cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA) foi utilizado como inibidor de crescimento na síntese e hexametilenoimina (HMI) como direcionador de estrutura orgânico, NaOH e NaAlO2 e sílica HS-40. Após agitação, a mistura foi colocada em autoclaves, permanecendo em cristalização estática à 70°C por 24 h e, seguidas de rotação a 60 rpm a 150 °C por 10 dias. Uma mistura à parte foi realizada seguindo o mesmo procedimento, porém sem a adição de HMI, com o objetivo de observar a influência do PDDA como agente direcionador de estrutura. Foi também realizada a síntese da MCM-22 tradicional, nas mesmas condições, mas sem a adição do PDDA. As amostras foram calcinadas a 580 °C.

Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), com 2θ variando de 3º a 45º a um passo de 0,02; espectroscopia de infravermelho (FTIR),

com o número de onda variando de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}; análise termogravimétrica (TG); adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

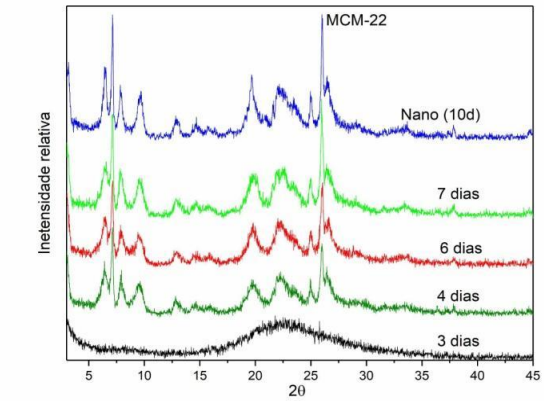

Figura 1. DRX dos precursores zeolíticos sintetizados.

A Figura 1 apresenta o DRX da cinética de cristalização do precursor da MCM-22 convencional (3, 4, 6 e 7 dias). Os difratogramas indicaram que a cristalização iniciou após quatro dias. Após 7 dias é observado o aumento da cristalinidade. O difratograma do precursor sintetizado com PDDA, em 10 dias de cristalização (nano-10d), apresentou os mesmos picos de Bragg, evidenciando a similaridade estrutural com precursor da MCM-22 convencional. O difratograma da amostra sintetizada apenas com o polímero catiônico PDDA (sem HMI) não apresentou reflexões indicando a ausência de material cristalino formado.

Por meio da análise de TG dos precursores da MCM-22 convencional, foi observado um aumento dos valores de perda de massa em temperaturas acima de 120 °C com o aumento do tempo de cristalização, indicando o aumento do teor de direcionador de estrutura orgânico (HMI) ocluído na estrutura zeolítica.

As imagens de MEV comprovaram que a adição do polímero catiônico resultou na modificação morfológica do material. Foi observada a formação de microesferas de tamanhos aproximados de 1.2 µm formada pelo crescimento randômico de cristalitos de hábitos lamelares com tamanhos aproximados de 300 µm. Nas imagens de MEV do precursor tradicional, foi observada a formação de partículas maiores, com tamanhos entre 30 – 5 µm formadas pela aglomeração de cristalitos de tamanhos de aproximadamente 1.1 µm.

A análise de fisissorção de N_2 das amostras calcinadas dos materiais indicaram que os materiais apresentaram área superficial específica (BET) com valores próximos, 538 m^2/g e 547 m^2/g, para o material nano-10d e convencional, respectivamente. Observou-se também que o material sintetizado com o polímero catiônico apresentou volume total de poro de 0.550 cm^3/g, e superior ao MCM-22 convencional, de 0.4421 cm^3/g.

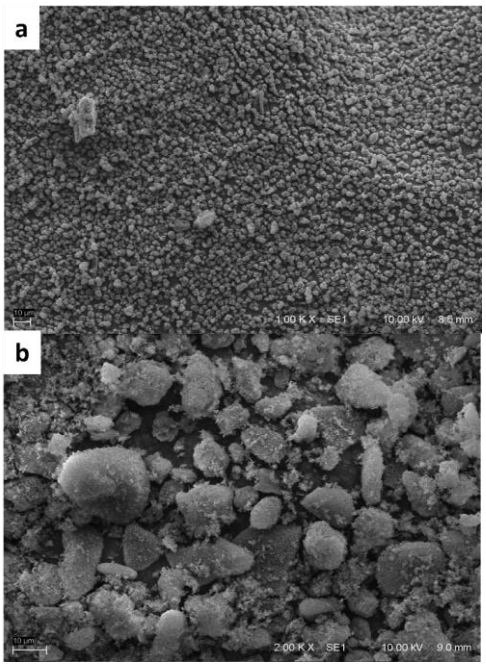

Figura 3. MEV dos precursores zeolíticos (a) com polímero adicionado e (b) convencional.

Conclusões

Os resultados demonstram que a adição do polímero catiônico não resultou em perdas de cristalinidade nos tempos de síntese estudados. A diferença mais significativa foi verificada a partir das análises de microscopia, as quais indicaram a alteração na morfologia e tamanho das partículas, e no tamanho dos cristalitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto MULTIMAT e à UFRGS pela infraestrutura e apoio financeiro.

Referências

1. Jaíne Fernandes Gomes, Alexander Sachse, José R. Gregório, Katia Bernardo-Gusmão, and Anderson J. Schwanke. Crystal Growth & Design 2020 20 (1), 178-188
2. CHEN, H. et al. Hydrothermal Synthesis of Zeolites with Three-Dimensionally Ordered Mesoporous-Imprinted Structure. Journal of the American Chemical Society, v. 133, n. 32, p. 12390–12393, 25 jul. 2011.
3. SCHMIDT, I.; MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Confined Space Synthesis. A Novel Route to Nanosized Zeolites. Inorganic Chemistry, v. 39, n. 11, p. 2279–2283, maio 2000.
4. MARÍA, E. et al. Nanosized MCM-22 zeolite using simple non-surfactant organic growth modifiers: synthesis and catalytic applications. Chemical Communications, v. 54, n. 71, p. 9989–9992, 1 jan. 2018.
5. YIN, X.-C. et al. Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction. Catalysis Communications, v. 43, p. 218–222, 1 jan. 2014.