



# O PROCESSO DE CONDENSAÇÃO TOPOTÁTICA NA INVESTIGAÇÃO DA ACIDEZ DE MATERIAIS LAMELARES E ZEOLÍTICOS

**Palavras-Chave:** ZEÓLITOS, CONDENSAÇÃO TOPOTÁTICA, SILICATOS LAMELARES

**Autores/as:**

**CELSO RENAN BARBOSA SOARES LIMA [UNICAMP]**

**Mr. GABRIEL DE BIASE BÁFERO [UNICAMP]**

**Prof.a Dr.a HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE (orientadora) [UNICAMP]**

---

## INTRODUÇÃO:

### SILICATOS LAMELARES

Os estudos acerca dos silicatos lamelares tiveram início na década de 1960 com a descoberta da magadiita, no sul do Quênia, por Eugster [1]. Esses materiais são compostos basicamente por tetraedros de silício conectados por átomos de oxigênio,  $\text{SiO}_4$ , que se encadeiam e crescem em apenas duas dimensões, formando lâminas, também conhecidas como lamelas [2]. Sua superfície é recoberta por grupos silanóis e silanolatos, os quais geram ligações de hidrogênio e interações de van der Waals [3] que, por sua vez, levam ao empilhamento das lamelas em uma direção preferencial, formando cristais com morfologia de placas [4]. No espaço interlamelar, como compensadores de carga aos grupos silanolatos, podem existir íons alcalinos hidratados ou íons orgânicos [3,5].

Algumas das características mais conhecidas dos silicatos lamelares são a sua pequena área superficial e baixa acidez [6,7]. Entretanto, esses materiais são mais reconhecidos pela maleabilidade do seu espaço interlamelar, sua capacidade de troca iônica e reatividade dos seus grupos silanóis [8]. Dessa forma, podem ser empreendidas tanto modificações não covalentes em seu espaço interlamelar, quanto modificações covalentes de sua superfície [8], como a inserção de heteroátomos a sua estrutura e a sua utilização na síntese de estruturas zeolíticas.

Ramos *et al.* [9] realizaram a substituição isomórfica de silício por alumínio nas lamelas do lamelar RUB-18 sem, no entanto, comprometer a sua organização a longo alcance; posteriormente empreenderam a sua pilarização. Diversos autores relataram a incorporação de outros heteroátomos à estrutura dos silicatos lamelares com o intuito de obter características variadas. Por exemplo, Totyia *et al.* [10] e Alba *et al.* [11] promoveram a inserção de alumínio e gálio, respectivamente, à estrutura da kanemita.

## ZEÓLITOS

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos de estrutura tridimensional porosa formada por canais e cavidades de dimensões moleculares [12]. Assim como os silicatos lamelares, são basicamente compostos de estruturas tetraédricas,  $TO_4$ . No entanto, para os zeólitos, T pode corresponder tanto a átomos de silício, quanto a átomos de alumínio [13,14]. Ainda, os zeólitos podem apresentar canais mono-, bi- ou tridimensionais, interconectados ou não [14], sendo suas cavidades ocupadas por água e cátions extra-rede. Esses cátions, geralmente de metais alcalinos, atuam de forma a compensar as cargas negativas geradas pelos átomos de alumínio [14].

As características estruturais permitem aos zeólitos algumas propriedades únicas como uma alta capacidade de troca iônica, grande área superficial, alta estabilidade e elevada acidez [15]. Dessa forma, os zeólitos são materiais de vasta aplicação, sendo utilizados como trocadores iônicos, catalisadores, entre outros [15].

A presença de alumínio em sua estrutura faz com que os zeólitos exibam sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. As características intrínsecas desses sítios são determinadas, principalmente, pela sua concentração e distribuição através da rede cristalina, bem como pelos ângulos e comprimentos de ligações em torno do átomo de alumínio [16]. Os sítios ácidos de Brønsted se apresentam na forma Si-(OH)-Al, em que a acidez é inversamente proporcional à força da ligação O-H [17]. De fato, quanto mais fraca a ligação O-H, maior a reatividade do próton [17].

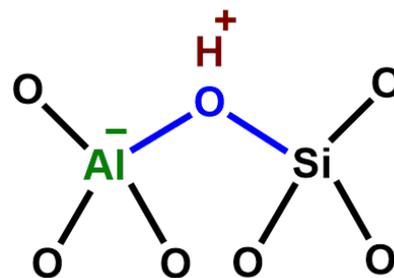


Figura 1. Representação de um sítio ácido de Brønsted.

## CONDENSAÇÃO TOPOTÁTICA

Como visto, os silicatos lamelares podem ser utilizados como precursores de zeólitos; esses dois tipos de materiais partilham de muitas similaridades, podendo até ter unidades básicas em comum [18]. Nas transformações hidrotérmicas, geralmente ocorre completa dissolução do precursor e só depois a recristalização em uma fase zeolítica. Na condensação topotática, no entanto, os grupos silanóis de lamelas adjacentes se condensam gerando sólidos tridimensionais, nos quais a estrutura das lamelas permanece preservada [19,20]. Além disso, de acordo com a IUPAC, uma transição topotática é aquela em que a rede cristalina da fase produto exibe uma ou mais orientações cristalograficamente equivalentes à da fase precursora [21].

Na condensação topotática, os cátions presentes no espaço interlamelar do precursor são trocados por íons orgânicos, que agem como agentes direcionadores de estrutura [19]. A posterior calcinação do material trocado leva a condensação das suas lamelas.

O material RUB-24, também conhecido como RWR, é um conhecido zeólito obtido através da condensação do silicato lamelar RUB-18. Foi sintetizado pela primeira vez por Gies *et al.* [22], que utilizaram o íon trietilenotetramônio como agente direcionador de estrutura, como mostra a Figura 2. Asakura *et al.* [23] também obtiveram a estrutura RUB-24 empregando um procedimento

em que a condensação das lamelas e a eliminação do agente direcionador de estrutura, N-metilformamida, ocorrem separadamente.

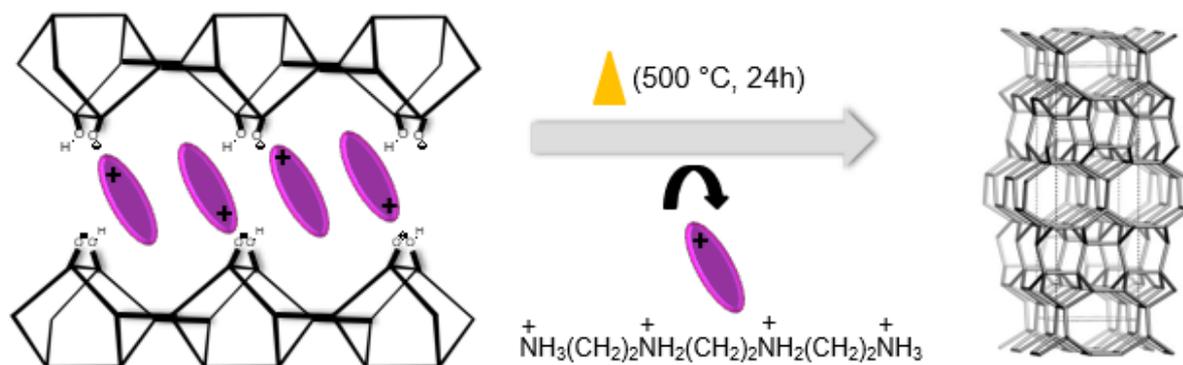


Figura 2. Representação da formação do sólido RUB-24 a partir da condensação topotática do silicato lamelar RUB-18, utilizando o íon trietilenotetramônio.

## METODOLOGIA:

### SÍNTESE DO SILICATO LAMELAR Na-RUB-18

Para a síntese do silicato lamelar RUB-18, primeiramente é preparada uma solução aquosa de metassilicato de sódio através da dispersão de sílica numa solução de hidróxido de sódio preparada com água destilada, na seguinte razão molar: 0,10 NaOH : 0,05 SiO<sub>2</sub> : 1,36 H<sub>2</sub>O [9]. A suspensão é submetida a agitação mecânica e submetida a tratamento hidrotérmico por 24 h, a 100 °C. Em seguida, 0,16 mol de sílica são adicionados ao metassilicato de sódio até a obtenção de um gel viscoso, submetido a tratamento hidrotérmico por 336 h, a 100 °C. O sólido obtido deve ser lavado até pH neutro e seco. O material deve ser analisado por difração de raios-X, <sup>29</sup>Si RMN no estado sólido, dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> e adsorção de N<sub>2</sub>. Para a análise de dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> as amostras precisam estar na sua forma ácida. Deve ser realizada troca iônica utilizando uma solução de HCl 0,06 mol L<sup>-1</sup> (100,0 mL de solução / g de material). A suspensão é deixada sob 9 agitação magnética durante 1 h à temperatura ambiente, sendo o sólido final lavado até teste negativo para íons cloreto e seco.

### SÍNTESE DO METALOSSILICATO LAMELAR Na-[Al]-RUB-18

A síntese do metalossilicato lamelar [Al]-RUB-18 deve seguir o procedimento de incorporação pós-síntese descrito por Ramos et al. [9], dividido em 2 etapas. A primeira delas é a obtenção do silicato lamelar Na-RUB-18. A segunda etapa consiste na mistura de isopropóxido de alumínio com a versão silícica em concentrações apropriadas para obter as razões Si/Al de 15 e 30. A mistura é homogeneizada e então dispersa em uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (10,0 mL de solução / g de RUB-18), sendo submetida a tratamento hidrotérmico por 336 h, a 100 °C. O sólido obtido deve ser lavado até pH neutro e seco. O material deve ser analisado por difração de raios-X, <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al RMN no estado sólido, e por análise elementar, dessorção termoprogramada

de NH<sub>3</sub> e adsorção de N<sub>2</sub>. Para a análise de dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> devem ser obtidas as formas ácidas das amostras como descrito em “síntese do silicato lamelar RUB-18”.

### SÍNTESE DOS ZEÓLITOS RUB-24 E [Al]-RUB-24

O procedimento para preparação dos zeólitos RUB-24 e [Al]-RUB-24 será semelhante ao procedimento descrito por Asakura et al. [24]. Primeiramente, devem ser obtidos as amostras H-RUB-18 e H-[Al]-RUB-18 através de troca iônica utilizando uma solução de HCl 0,06 mol L<sup>-1</sup> (100,0 mL de solução / g de material). A suspensão é deixada sob agitação magnética durante 4 h à temperatura ambiente, sendo o sólido final lavado até teste negativo para íons cloreto e seco. Para obtenção das estruturas zeolíticas, as amostras ácidas devem ser refluxadas em N-metilformamida a 180 °C durante 1 h. Em seguida, o excesso de N- metilformamida deve ser eliminado através de aquecimento. Por fim, os zeólitos devem ser calcinados para eliminação do agente direcionador de estrutura como segue: aquecimento até 550 °C sob vazão de N<sub>2</sub>, a 2 °C min<sup>-1</sup>, e manutenção desse patamar de temperatura por 6h sob vazão de O<sub>2</sub>. O material deve ser analisado por difração de raios-X, <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al RMN no estado sólido, e por análise elementar, dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> e adsorção de N<sub>2</sub>. Para a análise de dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> devem ser obtidas as formas ácidas das amostras, no entanto os zeólitos RUB-24 e [Al]-RUB-24 já possuem o próton como contra-íon.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Devido a minha impossibilidade de comparecer ao laboratório, o aluno Gabriel de Biasi Báfero preparou as amostras, as quais foram produto das síntese descritas anteriormente, e analisou-as por difração de raios-X. A Figura 3 apresenta em todas as 3 amostras, CL90D, CL90C e CL90, um perfil típico do material Na-RUB-18, com o sinal em 2θ igual a 8,06° (d ≅ 1,05 nm), correspondendo ao plano de difração (004). Além disso, verificam-se também os sinais entre 20° e 30° 2θ que indicam a natureza cristalina das lamelas deste silicato lamelar. Assim, a organização da estrutura cristalina indica a formação da estrutura do Na-RUB-18, como confirmado também pelo padrão Na-RUB-18 no difratograma que se encontra mais abaixo da Figura 3.

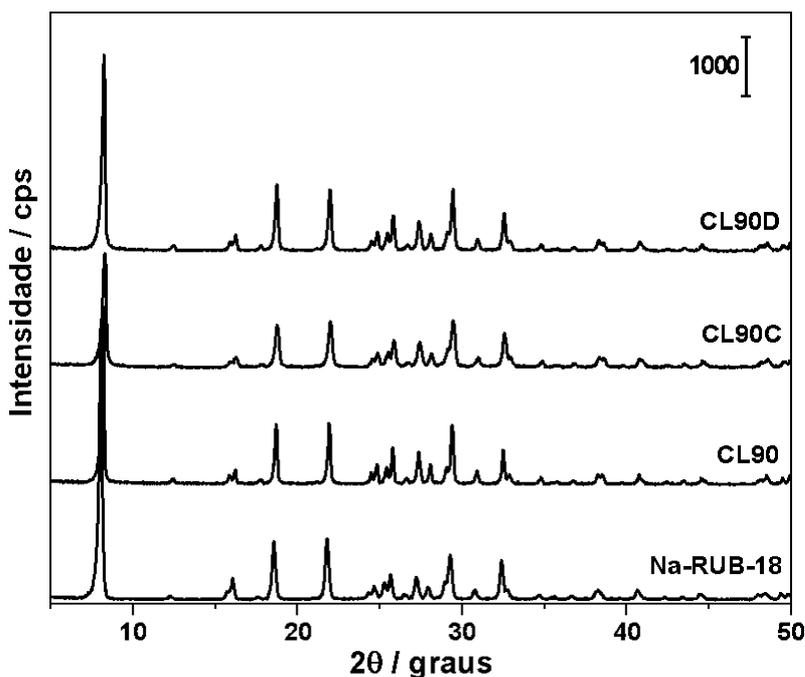


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras de Na-RUB-18.

## CONCLUSÕES:

Mais uma vez queria ressaltar o impacto que a pandemia do Covid-19 teve no progresso das atividades da minha bolsa. Fiz o que me foi permitido fazer, estudei bastante através de papers e por intermédio do Gabriel consegui pelo menos terminar as etapas iniciais da minha síntese. Foi possível observar que a síntese do silicato lamelar RUB-18 foi um sucesso.

## BIBLIOGRAFIA:

- [1] H.P. Eugster, *Science* 157 (1967) 1177-1180.
- [2] G.G. Almond, R.K. Harris, K.R. Franklin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 681-687.
- [3] M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.* 14 (2002) 38–43.
- [4] G.B. Superti, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio, L. Marchese, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4300–4315.
- [5] Y.X. Wang, H. Gies, J.H. Lin, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4181-4188.
- [6] Y. Bi, B. Blanchard, J.-F. Lambert, Y. Millot, S. Casale, S. Zeng, H. Nie, D. Li, *Appl. Clay Sci.* 57 (2012) 71-78.
- [7] N. Alam, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 104-114.
- [8] N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14336-14353.
- [9] F.S.O. Ramos, H.O. Pastore, *Dalton Trans.* 46 (2017) 11728-11737.
- [10] M.D. Alba, P. Chain, E. Pavón, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 66– 73.
- [11] S. Toriya, T. Takei, M. Fuji, M. Chikazawa, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 435–440.
- [12] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 1–78.
- [13] W.J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 43–53.
- [14] C. Colella, W.S. Wise, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 4–10.
- [15] A.J.S. Mascarenhas, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, *Química Nova na Escola* (2001) 25-34.
- [16] A. Corma, *Chem. Ver.* 95 (1995) 559-614.
- [17] M. Boronat, A. Corma, *Catal. Lett.* 145(1) (2014) 162-172.
- [18] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 22-30.
- [19] Z. Li, B. Marler, H. Gies, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1896-1901.
- [20] S.J. Kim, M.H. Kim, G. Seo, Y.S. uh, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 1181-1190.
- [21] <http://goldbook.iupac.org>, acessado em 21 de abril de 2020.
- [22] B. Marler, N. Ströter, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 201–211.
- [23] Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T. Terasawa, K. Kuroda, *Dalt. Transitions* 43 (2014) 10392–10395.