



O EFEITO DIRECIONADOR DE ESTRUTURA DE DIFERENTES METAIS ALCALINOS NAS TRANSFORMAÇÕES ENTRE SILICATOS LAMELARES E ZEÓLITOS

Palavras-Chave: METAIS ALCALINOS, SILICATOS LAMELARES, ZEÓLITOS

Autores/as:

CAMILA NORI DIAS KUBOTA, UNICAMP

GABRIEL DE BIASI BÁFERO, UNICAMP

Prof^a Dr^a HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE (orientadora), UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os silicatos lamelares são materiais majoritariamente compostos por tetraedros de silício e oxigênio, SiO_4 [1]. A conexão entre esses tetraedros forma estruturas bidimensionais conhecidas como lamelas, empilhadas em uma direção preferencial devido a ligações de hidrogênio e forças de van der Waals [2,3]. Essas interações são geradas pela presença de grupos silanóis e silanolatos na superfície das lamelas, estes últimos geralmente compensados por íons alcalinos hidratados e até mesmo íons orgânicos [2].

Esses materiais, além de apresentarem baixa acidez e pequena área superficial [4,5], possuem grande maleabilidade do espaço interlamelar devido a sua capacidade de troca iônica [6]. Seus grupos silanóis de superfície são bastante reativos, permitindo alterações covalentes nas lamelas [7]. Tais características e possibilidades de modificações são capazes de ampliar a gama de aplicações dos silicatos lamelares, podendo atuar como catalisadores e adsorventes. Também podem ser usados como precursores de zeólitos, dada a similaridade entre suas estruturas.

Os silicatos lamelares e os zeólitos podem até partilhar de anéis e unidades básicas comuns [8], como acontece em certas conversões hidrotérmicas, sendo mais evidente no processo de condensação topotática [9]. Em outros casos podem ser empregados agentes direcionadores de estrutura, muitas vezes associados a conversões em que ocorre a completa dissolução do precursor antes da cristalização da fase final. Os fenômenos que regem essas transformações têm sido bastante estudados, principalmente em conversões interzeolíticas [10].

Enquanto a utilização de moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura foi capaz de gerar uma enormidade de novas estruturas zeolíticas, seu alto custo e difícil descarte têm atingido tanto a comunidade industrial quanto a acadêmica. Nesse sentido, o emprego de cátions de metais alcalinos com esse mesmo propósito parece uma alternativa interessante, uma vez que

o seu efeito direcionador nas etapas de nucleação e crescimento de alguns zeólitos já foi bastante relatado [11-13]. Principalmente para a formação de estruturas ricas em alumínio, o tipo e concentração dessas espécies são considerados um fator crítico. Apesar de ainda não ser um tópico completamente elucidado, sugere-se que, nos primeiros estágios da cristalização, os cátions de metais alcalinos (hidratados) atuam na estabilização de alguns oligômeros específicos presentes no gel de síntese [14,15].

Tendo em vistas as inúmeras possibilidades de modificações dos silicatos lamelares, como a sua conversão em estruturas zeolíticas, além do comprovado efeito direcionador de estrutura dos metais alcalinos na síntese de zeólitos, o principal objetivo desse trabalho é avaliar esse efeito nas transformações 2D-3D. Resultados prévios do grupo mostraram a síntese do zeólito mordenita a partir do silicato lamelar Na-RUB-18 [16]. Esse mesmo precursor e a sua forma protônica foram então empregados em conversões a zeólitos na presença de sódio ou potássio.

METODOLOGIA:

Para a síntese do silicato lamelar Na-RUB-18, primeiramente foi preparada uma solução aquosa de metassilicato de sódio através da dispersão de sílica numa solução de NaOH preparada com água destilada, seguindo a razão molar 0,10 NaOH : 0,05 SiO₂ : 1,36 H₂O [16,17]. A suspensão foi submetida a agitação mecânica e depois a um tratamento hidrotérmico por 24 h, a 100 °C. Em seguida, 0,16 mol de sílica foram adicionados até a obtenção de um gel viscoso, submetido a tratamento hidrotérmico por 14 dias, a 100 °C. O sólido obtido foi lavado até pH neutro e seco.

Foi realizada a troca iônica dos íons Na⁺ presentes no espaço interlamelar do Na-RUB-18 por H⁺. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de HCl 0,06 mol L⁻¹ na qual o silicato lamelar foi disperso (30 mL da solução para 1 g de sólido). Durante 1 h a dispersão foi submetida à agitação magnética num balão de fundo redondo. No final da troca, o material foi lavado até teste negativo para íons Cl⁻ (precipitação com AgNO₃), sendo então seco. O mesmo procedimento foi realizado utilizando uma solução aquosa de KCl na mesma concentração, só que em 24 h.

Para as transformações 2D-3D foram propostas sínteses partindo do precursor de estrutura RUB-18 nas formas sódica e protônica. Num primeiro momento foi utilizado o Na-RUB-18 na presença de íons Na⁺ ou K⁺. Foi preparada uma mistura sólida do precursor lamelar e isopropóxido de alumínio, em quantidades apropriadas para alcançar a razão molar Si/Al igual a 20. A mistura foi homogeneizada e dispersa em uma solução aquosa de NaOH ou KOH 1,0 mol L⁻¹ (1,5 mL de solução para 1,0 g de sólido). Pequenos volumes de água destilada foram adicionados (~ 0,4 mL) para manter o pH em torno de 13,3. A mistura foi agitada mecanicamente até a obtenção de um gel homogêneo, submetido a tratamento hidrotérmico a 140 °C, por 24 e 48 h.

Também foram empreendidas sínteses tendo como precursor o material protônico e utilizando soluções aquosas de NaOH ou KOH 2,9 mol L⁻¹. A concentração foi ajustada de maneira a manter a concentração do cátions alcalino (Na⁺ ou K⁺) proposta na síntese original e também o pH em torno de 13,3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

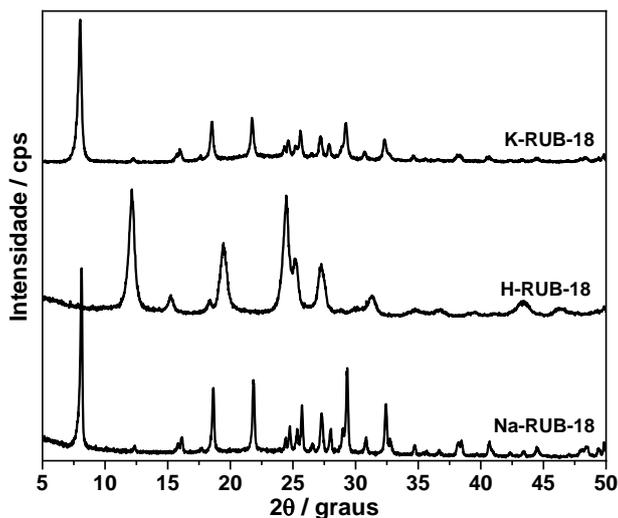


Figura 1 – Difratogramas de raios X do silicato lamelar RUB-18, contendo Na^+ , H^+ e K^+ no seu espaço interlamelar.

O silicato lamelar Na-RUB-18 sintetizado apresentou perfil de difração de raios X comparável à literatura [18], com um pico bastante intenso em aproximadamente $8,0^\circ$ 2θ , correspondendo ao empilhamento das suas lamelas na direção z, como mostra a Figura 1. Além disso, verificaram-se picos característicos do Na-RUB-18 entre 20 e 30° 2θ , que indicam a natureza cristalina do interior das lamelas [18]. A troca iônica pelo próton foi realizada com êxito, uma vez que o pico mais intenso foi deslocado de $8,0$ para $12,0^\circ$ 2θ , acompanhando à diminuição do espaço interlamelar, já que o próton é consideravelmente menor que o íon sódio hidratado [19]. Por sua vez, o perfil da região entre 20 e 30° 2θ foi bastante alterado, um fenômeno relacionado a um deslocamento já relatado entre lamelas adjacentes [19]. Por fim, a troca iônica por potássio não levou a nenhuma modificação que pudesse ser identificada nos difratogramas de raios X. Tanto no caso do próton, quanto no caso do potássio, a efetividade da troca iônica foi confirmada através da análise elementar dos sólidos obtidos, que não conseguiu identificar a presença de sódio na sua composição.

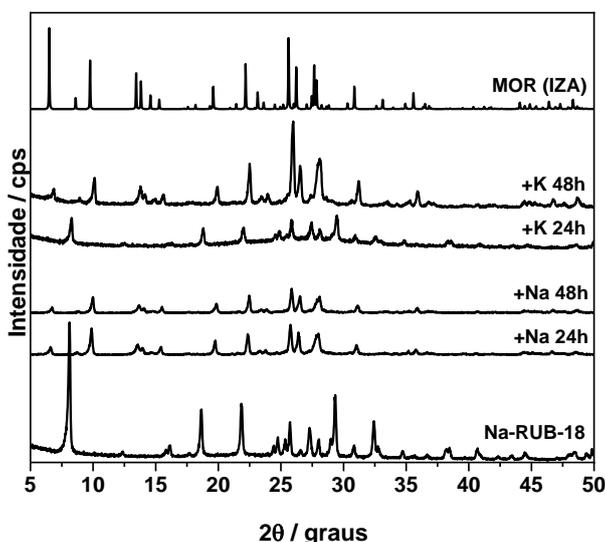


Figura 2 – Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses partindo do silicato lamelar Na-RUB-18 na presença de NaOH ou KOH. Também a curva simulada para o zeólito MOR (IZA) [20].

A transformação partindo de Na-RUB-18 na presença de NaOH levou à obtenção do zeólito mordenita em 24 e 48 h de tratamento hidrotérmico, como mostra a Figura 2. Os perfis de difração de raios X dos materiais obtidos são perfeitamente comparáveis ao perfil simulado fornecido pela *International Zeolite Association* [20]; as intensidades de alguns picos não seguem a mesma correlação observada para o perfil simulado, fenômeno que pode ser atribuído à sua dependência de diferentes razões molares Si/Al [21]. Quando parte-se de Na-RUB-18 na presença de KOH parece haver um retardo no tempo de conversão, uma vez que em 24 h ainda é possível identificar alguns picos característicos do precursor lamelar e somente em 48 h verifica-se o perfil do zeólito mordenita.

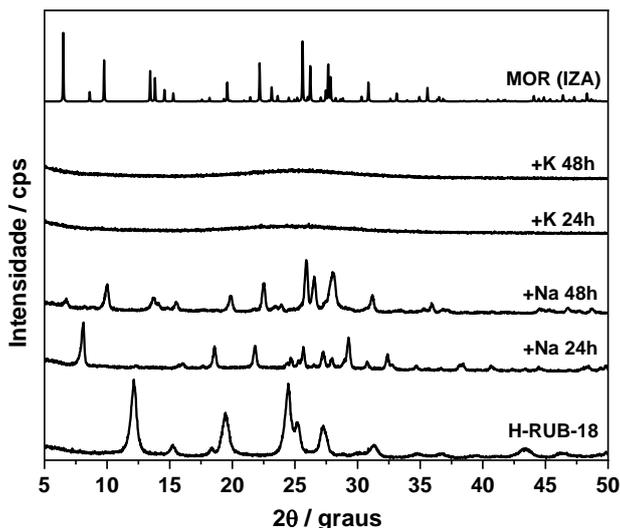


Figura 3 – Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses partindo do silicato lamelar H-RUB-18 na presença de NaOH ou KOH. Também a curva simulada para o zeólito MOR (IZA) [20].

Por sua vez, todas as transformações partindo de H-RUB-18 mostraram atraso no tempo de conversão, como evidencia a Figura 3. Na presença de NaOH, o zeólito mordenita só pôde ser obtido após 48 h de tratamento hidrotérmico. Já na presença de KOH, nenhuma fase cristalina foi obtida, havendo um halo na região de 20 a 30° 2θ, comumente atribuído a presença de material amorfo. Vale dizer, que a transformação de Na-RUB-18 a mordenita é um processo topotático, isto é, orientado espacialmente, e que depende da difusão à curta distância dos átomos envolvidos [16]. Ao trocar o sódio pelo próton, as lamelas se deslocam de forma a acomodar a espécie diminuta. Essa mudança, que altera o ambiente local na cela unitária do RUB-18, pode ser a responsável pelo atraso nas conversões partindo do sólido na sua forma protônica.

CONCLUSÕES:

A partir das sínteses empreendidas foi possível verificar que na conversão RUB-MOR, seja partindo do precursor na sua forma sódica ou protônica, existe forte dependência do íon sódio. A presença de potássio foi, em todos os casos, prejudicial às transformações, valendo ressaltar que o sólido protônico também encontrou dificuldades reacionais. Devido à pandemia de Covid-19 e às medidas de isolamento social, não foi possível dar continuidade aos estudos sobre a influência de

outros cátions alcalinos como direcionadores de estrutura, mas ainda há sínteses sendo feitas utilizando o precursor na sua forma potássica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.G. Almond, R.K. Harris, K.R. Franklin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 681-687.
- [2] M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.* 14 (2002) 38-43.
- [3] G.B. Superti, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio, L. Marchese, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4300-4315.
- [4] Y. Bi, B. Blanchard, J.-F. Lambert, Y. Milliot, S. Casale, S. Zeng, H. Nie, D. Li, *Appl. Clay Sci.* 57 (2012) 71-78
- [5] N. Alam, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 104-114.
- [6] C. Eypert-Blaison, L.J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Villieras, J.-B. d'Espouose de la Caillerie, *J. Phys. Chem. B* 106(3) (2002) 730-742.
- [7] N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14336-14353.
- [8] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 22-30.
- [9] Z. Li, B. Marler, H. Gies, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1896-1901.
- [10] D. Schwalbe-Koda, Z. Jensen, E. Olivetti, R. Gómez-Bombarelli, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1177-1181.
- [11] K. Iyoki, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Lett.* (2010) 730-731.
- [12] K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11542-11549.
- [13] M. Maldonado, M. D. Oleksiak, S. Chinta, J. D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2641-2652.
- [14] F. Fan, Z. Feng, C. Li, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4794-4801.
- [15] A. Depla, E. Verheyen, A. Veyfeyken, E. Gobechiya, T. Hartmann, R. Schaefer, J. A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13730-13737.
- [16] G.B. Báfero, E.C.O. Munsignatti, H.O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.* 323 (2021) 111189.
- [17] F.S.O. Ramos, H.O. Pastore, *Dalton Trans.* 46 (2017) 11728-11737.
- [18] U. Brenn, H. Ernst, D. Freud, R. Herrmann, R. Jähnig, H.G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädler, U.-T. Pingel, D. Prochnow, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 43-52.
- [19] M. Borowski, B. Marler, H. Gies, *Z. Kristallogr.* 217 (2002) 233-241.
- [20] International Zeolite Association (IZA). Disponível em <http://www.iza-online.org>, acessado em 10 de agosto de 2021.
- [21] K. Itabashi, T. Fukushima, K. Igawa, *Zeolites* 6 (1986) 30-34.