

Síntese do germanossilicato ITQ-33 em meio fluorídrico utilizando um cátion imidazólio como agente direcionador de estrutura

Bryan P. Fagundes^{1*}, Andressa V. Hilário¹, Christian W. Lopes^{1,†}, Katia Bernardo-Gusmão¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

[†]Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

bryanfagundes.45@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A utilização de cátions orgânicos na síntese de zeólitas possibilitou a síntese de uma centena de novas estruturas ou mesmo a obtenção de zeólitas com diferentes composições químicas e propriedades texturais. Neste trabalho, o composto dicatiónico hidróxido de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) foi utilizado como direcionador de estrutura na síntese de um germanossilicato com o objetivo de preparar materiais inéditos. O resultado de difração de raios X mostrou a obtenção da zeólita de poro extra-grande ITQ-33 (de topologia ITT) em 7 dias de síntese juntamente com material amorfo. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a zeólita obtida apresenta a morfologia típica de tubos hexagonais. Entretanto, foi possível confirmar a quantidade relevante de material amorfo nas imagens, dado pela segregação de Si nos mapeamentos por EDS. Mais estudos estão em andamento para otimizar as condições de síntese e entender a relação entre o direcionador de estrutura e a estrutura zeolítica obtida.

Palavras chave: zeólitas, cátions imidazólio, agente direcionador de estrutura, germânio

ABSTRACT - The use of organic cations in zeolite synthesis has enabled the synthesis of a hundred new structures or even the obtainment of zeolites with different chemical compositions and textural properties. In this work, the dicationic compound hydroxide of 1,1'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(methylene))bis(3-methylimidazolium) was used as a structure-directing agent in the synthesis of a germanosilicate with the aim of preparing unprecedented materials. The result of X-ray diffraction showed the obtainment of the extra-large pore zeolite ITQ-33 (with ITT topology) in 7 days of synthesis, along with amorphous material. Scanning electron microscopy images revealed that the obtained zeolite exhibits the typical morphology of hexagonal tubes. However, it was possible to confirm a significant amount of amorphous material in the images, as indicated by the segregation of Si in the EDS mappings. Further studies are underway to optimize the synthesis conditions and understand the relationship between the structure-directing agent and the obtained zeolitic structure.

Keywords: zeolites, imidazolium cations, structure-directing agents, germanium

Introdução

A síntese de zeólitas é um campo importante na química de materiais, devido à ampla gama de aplicações desses materiais na catálise, adsorção e troca iônica. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem uma estrutura porosa com canais e cavidades de dimensões moleculares (1). Os cátions imidazólio têm sido amplamente explorados na síntese de zeólitas como agentes direcionadores de estrutura (SDA) (2-3). Novos agentes direcionadores de estrutura são constantemente estudados para obtenção de novas estruturas ou mesmo para síntese de zeólitas com diferentes composições químicas e propriedades texturais. Outra abordagem para síntese de novos materiais é a utilização de Ge e F⁻, que possuem um efeito direcionador de estrutura favorecendo a formação de estruturas com baixa densidade de rede (1).

Neste trabalho, o hidróxido de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-etilimidazólio)imidazólio foi utilizado como SDA na síntese de germanossilicatos empregando íons flúor como agente mineralizante.

Experimental

Síntese e caracterização do agente direcionador de estrutura

Para síntese do agente direcionador de estrutura, metilimidazol (2 mol) e 4,4'-bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (1 mol) foram utilizados. Estes foram misturados em um balão Schlenk com 30 mL de acetronitrila e aquecido a 110 °C sob refluxo com agitação magnética em atmosfera de argônio por 24 h. O sólido resultante foi posteriormente lavado 2x com 100 mL de acetona, seco sob vácuo até peso constante e armazenado sob argônio. Após, os ânions cloreto foram trocados por ânions hidróxido utilizando uma resina de troca iônica Amberlite® IRN78 OH. O cátion imidazólio foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e por análise elementar.

Síntese e caracterização da zeólita

A síntese da zeólita ITQ-33 consistiu na mistura da solução aquosa do SDA obtida na etapa acima com a fonte de Si e Ge, que neste caso foram o tetraetilortossilicato (TEOS) e o óxido de germânio (GeO₂). A mistura reacional

foi mantida sob agitação a temperatura ambiente para evaporação de água (H₂O), a fim de atingir a concentração desejada do gel de síntese. Ao final, foi adicionado ácido fluorídrico (HF 40%) e o gel foi homogeneizado. A síntese obedeceu às seguintes razões molares:



O gel de síntese foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente de teflon e mantido em estufa com agitação de 40 rpm a 150 °C por 7 dias. O sólido obtido foi posteriormente lavado com 500 mL de água e 30 mL de acetona p.a., filtrados a vácuo e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

O sólido obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda de energia dispersiva de raios X (EDS).

Resultados e Discussão

A **Figura 1a** apresenta o difratograma de raios X da zeólita obtida. Comparando com padrões da Associação Internacional de Zeólitas foi possível comprovar a formação da zeólita ITQ-33 (topologia ITT), uma das zeólitas com menor densidade de rede obtidas até então. A ITQ-33 possui anéis de 18 membros na abertura do poro, que dão origem a canais retos que são inter cruzados por canais de anéis de 10 membros. Foi sintetizada pela primeira vez por Moliner et al. utilizando a molécula orgânica dicatiónica hexametônio (4). Entretanto, devido a alta quantidade de germânio (Si/Ge <2), apresenta instabilidade quando calcinada, colapsando em contato com a umidade.

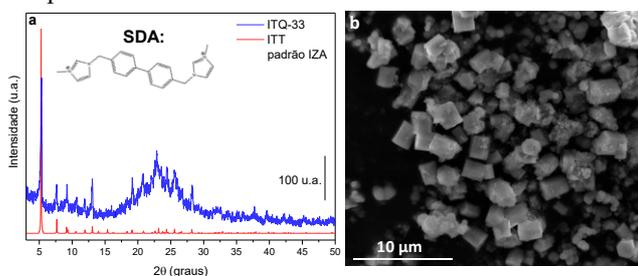


Figura 1. Difratogramas de raios X da zeólita e do padrão de referência da IZA (a) e imagem de MEV da zeólita ITQ-33 (b).

A **Figura 1b** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita sintetizada. É possível observar na imagem partículas de aproximadamente ~2 μm com formato de tubos hexagonais, morfologia essa característica da topologia ITT. Além disso, observam-se esferas e partículas irregulares, o que pode ser atribuído a material amorfo.

A **Figura 2** mostra os resultados de mapeamento químico por EDS da zeólita ITQ-33 sintetizada. Assim como na **Figura 1b**, a imagem de MEV da **Figura 2** possibilita a observação de duas morfologias distintas, as quais serão destacadas como 1 e 2 nos mapeamentos químicos. Na região 1 observa-se um enriquecimento em Si, o qual não se observa no espectro do Ge. Na imagem de MEV essa região

apresenta partículas irregulares e esféricas, apontando que essas partículas constituem o material amorfo observado por DRX. Na zona da região 2 na imagem de MEV encontram-se partículas de morfologia hexagonal e observa-se um enriquecimento em Ge e também uma quantidade significativa de Si, o que reforça que essas partículas são de fato as da zeólita ITQ-33.

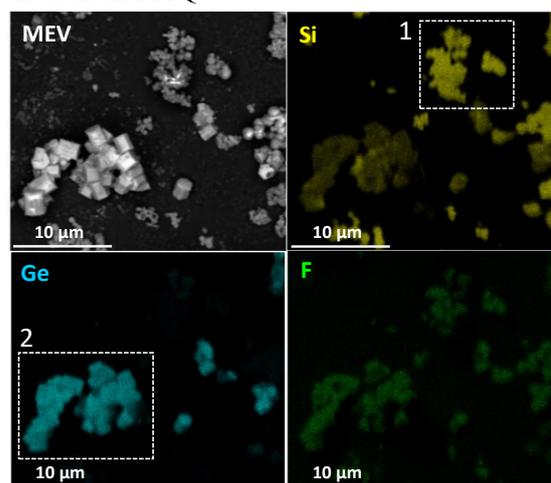


Figura 2. MEV e mapeamentos químicos de Si, Ge e F da zeólita ITQ-33.

Mais experimentos e caracterizações estão sendo realizados para otimização da síntese e entendimento dos materiais já obtidos.

Conclusões

A zeólita ITQ-33, de topologia ITT, foi sintetizada em meio fluorídrico utilizando o agente direcionador de estrutura dicatiónico hidróxido de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio). A cristalização da zeólita precisa ser otimizada para reduzir a quantidade de material amorfo no sólido.

Agradecimentos

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação SEM-INSPECT é reconhecida pela assistência durante os experimentos (proposta 20222244). Gratos pelo suporte financeiro do projeto FINEP-REJEMEA.

Referências

1. M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13880 – 13889.
2. X. Li et al. *Mater. Today Chem.* **2022**, 26, 101133.
3. P. Vinaches, K. Bernardo-Gusmão, S. B. C. Pergher, *Molecules* **2017**, 22(8), 1307.
4. M. Moliner et al. *Nature*, **2006**, 443, 842–845.