

Transformação Interzeolítica do Zeólito Y Empregando Diferentes Fontes do Agente Mineralizante

Kim C. Vianna^{1,2}, João G. V. S. Rios¹, Mauricio B. dos Santos^{1,2}, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Raildo A. Fiuza-Junior^{1,2,3}, Heloysa M. C. Andrade^{1,2}, Karen V. Pontes^{2,4}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,3,*}

¹ Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador - BA, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador - BA, Brasil.

³ Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40179-280, Salvador-BA, Brasil.

⁴ Laboratório de Processos Sustentáveis e Energias Renováveis (LAPSER), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador -BA, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - A transformação interzeolítica consiste na conversão de uma estrutura zeolítica em outra, mediante um processo de síntese hidrotérmica, resultando na formação de estruturas gradativamente mais densas, seguindo a chamada regra de Ostwald. O direcionamento das fases formadas pode ser controlado por parâmetros cinéticos, tais como a composição do gel de síntese, a temperatura e o tempo do tratamento hidrotérmico, podendo haver o uso de agentes direcionadores de estrutura e/ou sementes das topologias alvo. O presente trabalho realizou o estudo da transformação interzeolítica do zeólito H-Y por síntese hidrotérmica, na ausência de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDAs) e sem o auxílio de sementes, avaliando-se a influência da fonte do agente mineralizante: NaOH e/ou KOH, aliado a adição de sílica para direcionamento de fases com maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na composição final. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi possível, a obtenção dos zeólitos de topologia MER, CHA, GIS, ANA, MOR, e o silicato lamelar kenyaite.

Palavras-chave: Zeólitos, Síntese Hidrotérmica, Transformação Interzeolítica.

ABSTRACT – Interzeolite transformation consists on the conversion of one zeolite structure into another through a hydrothermal synthesis process, resulting in the formation of progressively denser structures, in accordance with the Ostwald's rule. The formation of specific phases can be directed by kinetic parameters such as the synthesis gel composition, temperature, and duration of the hydrothermal treatment, with the possible use of structure-directing agents and/or seeds of the target topologies. This study investigated the interzeolite transformation of H-Y zeolite via hydrothermal synthesis in the absence of organic structure-directing agents (OSDAs) and without the use of seeds, evaluating the influence of the mineralizing agent source: NaOH and/or KOH, along with the addition of silica to favor the formation of phases with a higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the final composition. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). It was possible to obtain zeolites with MER, CHA, GIS, ANA, and MOR topologies, as well as the lamellar silicate kenyaite.

Keywords: Zeolite, Hydrothermal Synthesis, Interzeolite Transformation.

Introdução

Zeólitos são aluminossilicatos que possuem uma estrutura cristalina bem definida e microporosa, cujo tamanho do poro é inferior a 2 nanômetros. Do ponto de vista industrial, são materiais estratégicos amplamente empregados em processos de adsorção, separação ou em catálise heterogênea (1).

A estrutura de um zeólito é formada pelo encadeamento de precursores de silício e alumínio. A estrutura primária de construção são os tetraedros TO_4 , sendo T um átomo de silício ou alumínio coordenado a quatro átomos de oxigênio. A partir das unidades primárias, originam-se unidades de construção mais complexas, tais como as unidades secundárias de construção (SBU, do inglês *Secondary Building Units*) e as unidades compostas de construção (CBUs, do inglês *Composite Building Units*) (2). Há

também alguns estudos que consideram as unidades de construção em anel (RBUs do inglês *Ring Building Units*,) (3).

Zeólitos podem ser obtidos por síntese em condição alcalina, em que um gel contendo os precursores aluminossilicatos é mantido sob tratamento hidrotérmico dinâmico (com agitação) ou estático (sem agitação) em temperaturas que podem variar, normalmente entre 100 a 200°C. A síntese de zeólitos é um procedimento muito estudado, devido à grande aplicabilidade destes materiais, seja em processos catalíticos, como adsorventes ou como trocadores iônicos. A obtenção das estruturas desejadas pode ser influenciada por diversos fatores, tais como as fontes de alumínio e silício, a composição do gel de síntese, a sequência e forma de adição dos reagentes, o tempo de agitação, o pH do meio, a natureza do agente mineralizante, a presença de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, além do tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (4).

Uma considerável parcela das sínteses de zeólitos encontradas na literatura empregam agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDA), para direcionar a nucleação de topologias com menor densidade de rede, ou ainda para formar estruturas inéditas, que não se formariam na ausência de um OSDA (5). O uso de OSDAs apesar de proporcionar a descoberta de novas estruturas, é muito custoso para fins industriais, uma vez que após a síntese há a necessidade de uma etapa de queima para remoção do agente orgânico, que demanda um custo energético e gera subprodutos gasosos, que são poluentes para o meio ambiente. Desta forma, estudos sobre a síntese de zeólitos sem o uso de OSDAs têm sido incentivados como uma rota alternativa, mais promissora do ponto de vista econômico e sustentável (6).

Um dos procedimentos que tem sido explorado como uma estratégia para obter a síntese seletiva de estruturas específicas, com tempos de síntese mais curtos e maiores rendimentos, bem como minimizar ou eliminar uso de OSDAs na síntese de zeólitos, é a transformação interzeolítica (7).

A transformação interzeolítica pode ser compreendida como a conversão de determinada topologia zeolítica em outra estrutura, por meio de um gel de síntese em condições alcalinas e tratamento hidrotérmico (estático ou dinâmico), semelhante a síntese de zeólitos a partir de precursores amorfos de silício e alumínio. Há duas abordagens adotadas para entender a transformação interzeolítica. A primeira abordagem é baseada na regra de Ostwald, e assume que os zeólitos por serem materiais termodinamicamente metaestáveis podem sofrer etapas de recristalização para formar estruturas progressivamente mais densas, isto é, termodinamicamente mais estáveis (8). A segunda hipótese é que a transformação interzeolítica depende do compartilhamento de unidades de construção em comum

entre a topologia de partida e o zeólito final, evidenciando o controle cinético do processo (9). Entretanto, ainda é um desafio entender os mecanismos e os parâmetros de controle para transformação interzeolítica e obtenção de novas estruturas.

Em estudos anteriores, dos Santos et al. (2020) (ref), estudaram a transformação interzeolítica do zeólito Y (topologia FAU, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$) em condições alcalinas, utilizando NaOH e ajuste da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por adição de sílica, para obtenção do zeólito ZSM-5 (topologia MFI, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). O zeólito formado e o zeólito de partida não compartilham unidades de construção (CBUs, SBUs) em comum, de modo que a conversão de uma estrutura em outra parece ser governada pela composição do gel de síntese e condições hidrotérmicas empregadas (tempo e temperatura). A variação dos parâmetros NaOH/SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, H₂O/SiO₂, tempo e temperatura permitiu a obtenção de outras topologias zeolíticas, tais como analcima (ANA) e mordenita (MOR).

No presente trabalho foi realizada a investigação do uso de diferentes agentes mineralizantes (NaOH e/ou KOH), com o objetivo de ampliar a compreensão da influência da fonte do agente mineralizante no processo da transformação interzeolítica do zeólito Y e alcançar novas metodologias para síntese de topologias zeolíticas alvo.

Experimental

Preparação do Zeólito H-Y.

O zeólito NaY, de topologia faujasita (FAU), foi sintetizado segundo o procedimento considerado protocolo padrão de síntese, estabelecido pela comissão de síntese da Associação Internacional de Zeólitos (do inglês: *Internacional zeolite Association* – IZA) (10). Este material foi submetido ao procedimento de troca iônica, realizado a partir da adição de 10 g do zeólito Na-Y em 1 L de solução de NH_4NO_3 0,1 mol L⁻¹, em agitação por 24 horas. Após esta etapa, a solução foi filtrada e o sólido obtido seco a 50°C, tratado termicamente sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂, numa taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, de 50°C a 400°C e permanência de 3 horas. Finalmente, o material final foi triturado e peneirado a 100 mesh, antes de ser armazenado em recipientes plásticos.

Transformação interzeolítica utilizando KOH como agente mineralizante.

A partir do procedimento padrão de síntese (10) da fase CHA (chabazita), foi realizado um estudo da variação dos parâmetros SiO₂/Al₂O₃, KOH/SiO₂, NaOH/SiO₂, tempo e temperatura de síntese (Tabela 1). Utilizando o zeólito H-Y sintetizado foi possível a obtenção de diferentes topologias zeolíticas por meio da transformação interzeolítica. O processo da síntese consiste na utilização do zeólito Y como

precursor para elaboração do gel de síntese. É empregada uma solução de KOH como fonte do agente mineralizante OH⁻, bem como a adição de sílica Aerosil 200 para ajuste da razão SiO₂/Al₂O₃. Após a agitação por 30 min em um agitador mecânico, o gel foi transferido para um copo de teflon, inserido em uma autoclave metálica e direcionado para tratamento hidrotérmico estático em uma estufa de temperatura pré-definida (100-150°C), por um determinado período de tempo (3-7 dias).

Transformação interzeolítica utilizando o NaOH como agente mineralizante.

Para a síntese por transformação interzeolítica, o zeólito H-Y sintetizado foi adicionado em soluções de diferentes concentrações de NaOH (Tabela 2). Com o intuito de ajustar a razão SiO₂/Al₂O₃ do gel de síntese, foi adicionada a quantidade necessária de sílica Aerosil 2000 (Degussa), sob agitação (200 rpm), mantida por 30 min a 25°C. O gel final foi transferido para um copo de Teflon, mantido em uma autoclave de aço inox, e levado a tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas e tempos de síntese. Após a síntese, as amostras foram trituradas, peneiradas a 100 mesh e armazenadas em recipientes plásticos.

Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) para determinação das fases cristalográficas, fluorescência de raios X (FRX) para determinação da razão SiO₂/Al₂O₃ nominal, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação da morfologia, e análise de infravermelho (FTIR) para detecção das bandas referentes às unidades de construção (CBUs, SBUs e RBUs).

Resultados e Discussão

A amostra KIM01 replica o procedimento de síntese padrão da topologia CHA, por meio da transformação da topologia FAU. A faujasita é uma estrutura de menor densidade de rede (FDSi = 13,3 T/1000 Å³) quando comparado a topologia CHA (FDSi = 15,1 T/1000 Å³), o que corrobora a abordagem termodinâmica da regra de Ostwald. Em relação às justificativas cinéticas do processo, é possível verificar semelhança estrutural entre as unidades da topologia de partida e final, visto que ambas topologias possuem a unidade composta de construção d6r em sua estrutura, bem como unidades secundárias de construção (6-6, ou 6, ou 4-2, ou 4) (11).

A partir da modificação dos parâmetros reacionais da síntese, foi possível a obtenção das fases merlionita (topologia MER), Amostra KIM27 (Figura 1), e o silicato lamelar kenyaíta, amostra KIM28, utilizando o KOH como fonte do agente mineralizante OH⁻ e adição de sílica ao gel para ajuste da razão SiO₂/Al₂O₃, os resultados estão

dispostos na Tabela 1. A fase MER é tipicamente obtida pelo protocolo padrão de síntese da IZA a partir de fontes de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) na forma sódica Na-MER, utilizando como agente mineralizante o hidróxido de sódio (NaOH). Sua estrutura é composta por dois tipos de canais paralelos de anéis de 8 membros, com cavidades entre de 2,7 Å a 5,1 Å de diâmetro (11).

Tabela 1. Condições de síntese empregando KOH como agente mineralizante.

Amostra	KOH/SiO ₂	t (dias)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		DRX
			Nom	Exp	
KIM01*	0,77	4	3	3,3	CHA
KIM22	0,77	4	10	4,4	MER
KIM25	0,77	7	30	--	K-Keny.
KIM27	0,77	7	20	8,3	MER
KIM28	0,39	7	20	8,9	K-Keny.

T=150°C; *T=100°C; Keny = silicato lamelar Kenyaíta.

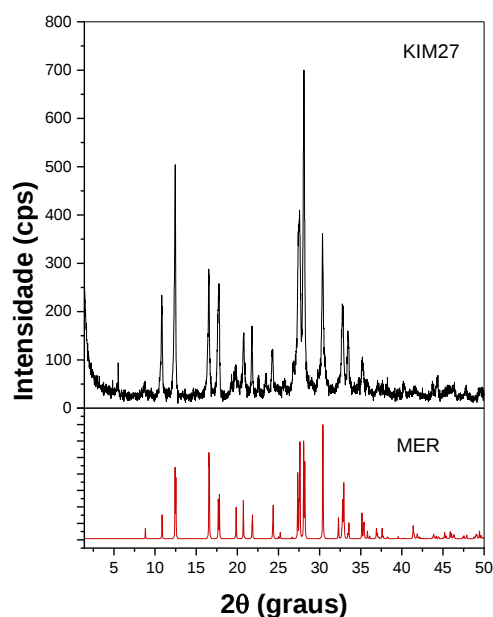
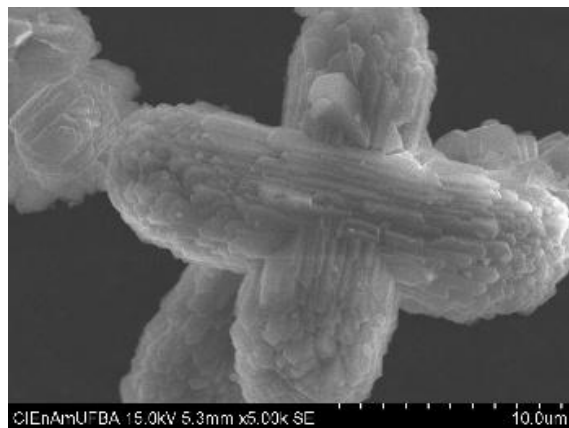


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra KIM27.

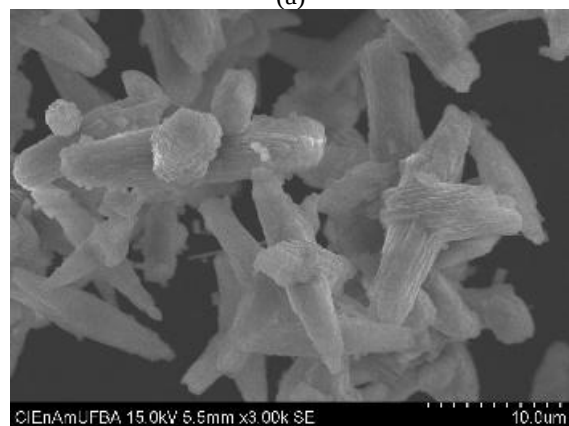
A adição de sílica ao gel de síntese (SiO₂/Al₂O₃ = 10 ou 20), em meio potássico, induziu a formação da fase MER. A obtenção desta mesma fase em diferentes razões molares sílica/alumina sugere que a sílica presente no gel pode não estar sendo completamente agregada ao produto final por conta da alta razão OH⁻/SiO₂ do meio, que desfavorece a polimerização das cadeias.

Entretanto, a microscopia eletrônica de varredura das amostras que resultaram em formação de merlionita (Figura 3) revelou a semelhança morfológica das amostras, com cristaltos em intercrescimento, que lembram cruzeiros ou estrelas multipontas, com superfície escamadas, sugerindo

agregação de cristalitos, sem, contudo, observar a presença de agregados de sílica amorfa na superfície.



(a)



(b)

Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras KIM22(a) e KIM27(b).

A substituição da fonte do agente mineralizante de KOH para NaOH, tornou possível a obtenção de um novo espectro de topologias zeolítica (Tabela 2).

Tabela 2. Condições de síntese empregando NaOH como agente mineralizante.

Amostra	NaOH/SiO ₂	t (dias)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		DRX
			nom	exp	
KIM29	0,77	7	30	7,8	GIS, ANA
KIM31	0,77	7	40	20,7	MFI, MOR
KIM32	0,77	7	50	7,4	GIS, ANA, MOR
KIM33	0,77	7	60	7,5	GIS, ANA, MOR
KIM30	0,39+0,39 ^a	7	30	10,0	FAU, Am.

T=150°C; Am. = Amorfo.; ^a=KOH.

O DRX da amostra KIM29 (Figura 3) revela uma mistura das fases GIS e ANA, com alta cristalinidade e picos bem definidos. Azizi e colaboradores (2013) conseguiram

sintetizar zeólitos P (GIS), Y (FAU) e analcima (ANA), na ausência de OSDAs, a partir de um único gel de síntese, de mesma composição, variando somente os parâmetros de tempo e temperatura de cristalização (12). Esse resultado sugere uma evolução de estabilidade termodinâmica entre as fases, de FAU (FDSi = 13,3 T/1000 Å³) para GIS (FDSi = 16,4 T/1000 Å³), e de GIS para ANA (FDSi = 19,2 T/1000 Å³), no sentido crescente da densidade de rede, decorrente da regra de Ostwald.

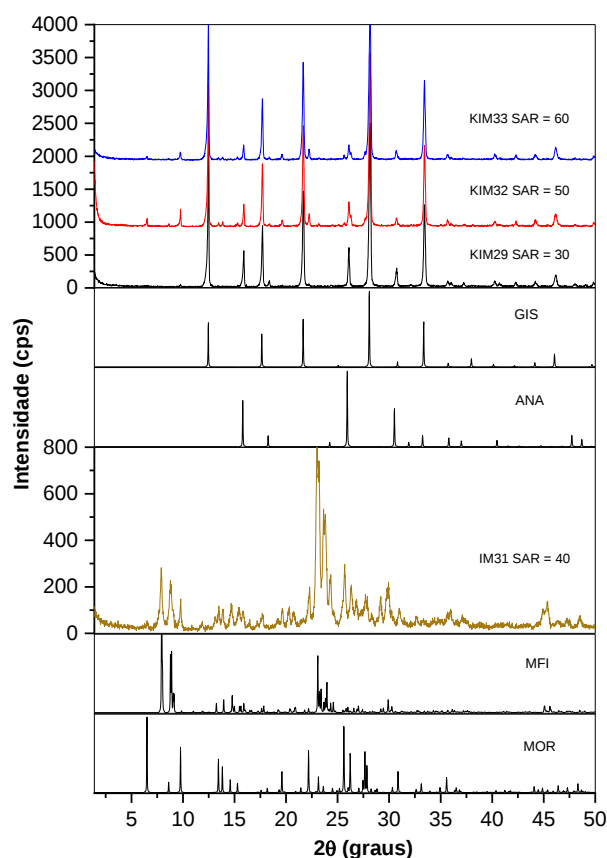


Figura 3. Difratograma de raios X das amostras KIM29, 31, 32 e 33.

Do ponto de vista das unidades compostas de construção (CBUs), não é possível identificar com clareza unidades em comum de ambas as fases do produto com o zeólito de partida. Entretanto, as unidades secundárias de construção (SBU) sugerem semelhança estrutural uma vez que as unidades “8” ou “4” estão presentes na topologia GIS, mas se diferenciam na estrutura da topologia ANA. Somente unidades de construção em anel (RBUs) são semelhantes entre FAU e ANA, anéis de 4 e 6 membros.

As amostras KIM32 e KIM 33 correspondem as razões SiO₂/Al₂O₃ = 50 e 60, respectivamente. Comparando-se os difratogramas, é possível ver a presença da fase GIS em maior predominância, em competição entre as fases MOR e ANA.

O difratograma de raios X da amostra KIM31 (Figura 3) revela que com o aumento da razão sílica/alumina para 40,

foi possível a de misturas das fases MFI em maior intensidade e MOR em menor intensidade, indicando que o controle da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, é um fator de efeito para o direcionamento da estrutura alvo. DOS SANTOS e colaboradores realizaram a transformação interzeolítica do zeólito HY(FAU) para o zeólito ZSM-5 (MFI), na ausência de OSDAs, com adição de sílica ao meio, demonstrando que a topologia MFI é parte da evolução termodinâmica da topologia FAU, mesmo na ausência de unidades de construção em comum (6).

Zhang e colaboradores (13) realizaram o estudo da transformação de FAU para CHA e MFI monitorada por Raman, e observaram que durante a transformação de FAU para CHA há a manutenção das unidades 6-6 (antiga D6R) no processo, enquanto durante a transformação de FAU para MFI essas unidades desaparecem, dando origem a anéis de 6 e 5 membros. Utilizando cálculos de modelagem DFT, os autores propuseram um mecanismo de transformação envolvendo a hidrólise da unidade 6-6 para formação de dois anéis individuais de 6 membros.

Qin e colaboradores (14) realizaram a transformação interzeolítica do zeólito USY (Y ultra estabilizado) na topologia MFI e MOF. Os autores propuseram um caminho de cristalização da topologia FAU para topologia MFI (FDSi: 18,4 T/1000 Å³), seguido da transformação para topologia MOR (17,0 T/1000 Å³) de menor densidade de rede, que desafia a regra de Ostwald.

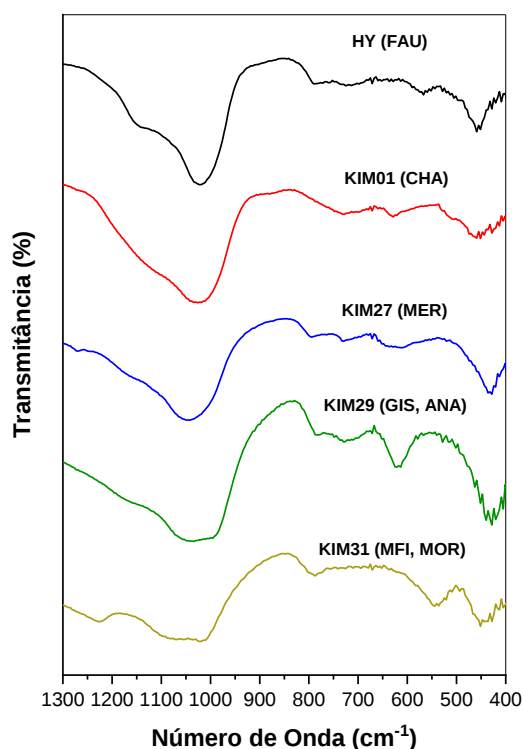


Figura 5. Espectro de infravermelho (FTIR) das amostras H-Y, KIM01, KIM27, KIM29 e KIM31.

O espectro de infravermelho revela a presença da banda em 568 cm⁻¹ no zeólito, referente aos anéis duplos de 6 membros, d6r, características do zeólito Y. Na amostra KIM31 é possível observar uma banda em aproximadamente 550 cm⁻¹, características das vibrações de anéis d5r da topologia MFI (6). As bandas de absorção em 445, 620 e 737 cm⁻¹ estão relacionadas ao modo de alongamento simétrico T–O–T da analcima. A banda em 739 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico de Si–O (Al–O) na topologia GIS (12).

A troca da fonte do OH⁻ influencia o controle da fase formada e direciona a transformação interzeolítica do zeólito Y em um espectro de diferentes topologias alvo. É possível que a presença dos cátions Na⁺ e K⁺ no gel de síntese altere a organização das formas poliméricas da água no meio, tornando essas espécies direcionadores inorgânicos de estrutura que induzem a nucleação das diferentes topologias zeolíticas. O ajuste dos parâmetros de concentração do agente mineralizante e a razão sílica/alumina do gel parecem ser parâmetros determinantes para a obtenção da fase alvo.

A microscopia das amostras KIM29 e KIM31 são apresentadas na Figura 4.

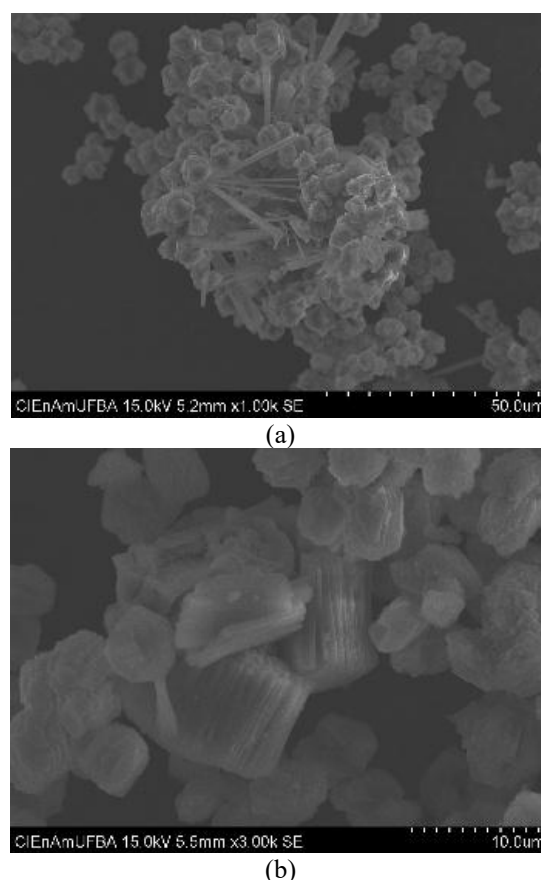


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras KIM29 (a) e KIM31 (b).

A amostra KIM29 apresenta uma mistura de cristalitos de morfologia esférica, referentes a topologia GIS, e ANA (12) e a presença de partículas na forma de bastões indicando a presença da topologia MOR. Enquanto isso, a amostra KIM31 apresenta cristalitos na forma de caixões referentes a topologia MFI (6) e aglomerados de bastões típicos da topologia MOR. Não há indícios de sílica amorfa sobre a superfície dos cristais.

Com o objetivo de estudar a formação de um gel de síntese utilizando a combinação dos dois agentes mineralizantes, foi realizada uma síntese com metade da fonte dos íons OH^- sendo proveniente do hidróxido de potássio (KOH) e a outra metade do hidróxido de sódio (NaOH). O difratograma de raios X da amostra revela permanência da fase FAU após 7 dias de tratamento. A manutenção da fase inicial pode ser explicada pela competição entre as espécies Na^+ e K^+ , que desfavorece a nucleação de novas fases.

A partir do FTIR das amostras é possível verificar uma banda em 459.6 cm^{-1} referente a presença dos anéis de 6 membros.

Conclusões

Foi possível repetir os protocolos padrão de síntese do zeólito Y, de topologia FAU, utilizado como precursor para transformação interzeolítica, e do zeólito chabazita, CHA, que utiliza a transformação interzeolítica como metodologia padrão. Por meio da metodologia proposta foi possível obter as fases: merlioniita, MER; gismondina, GIS; analcima, ANA; mordenita, MOR; ZSM-5, MFI e o silicato lamelar kenyaíta.

Foi possível justificar o mecanismo de transformação utilizando a regra de Ostwald, aliada aos dados de densidade de rede (FDSi) das topologias analisadas, e os parâmetros de caráter cinético por meio da análise dos precursores CBU, SBU e RBU.

A razão sílica alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) do gel de síntese, e concentração do agente mineralizante foram os principais parâmetros no controle da formação da topologia alvo. Possivelmente a concentração do hidróxido no gel de síntese é um fator limitante para a obtenção de uma maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da fase final.

Agradecimentos

K.C. Vianna agradece a CAPES pela bolsa de Doutorado. Os autores agradecem ao projeto CATSUS-H2 (CNPq, Processo n.405869/2022-3), USINA (FINEP Processo n.0057/21) e FGTL (FINEP Processo n. 2435/22).

Referências

1. A. J. S. Mascarenhas; E. C. Oliveira; H. O. Pastore, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, Edição especial, 25-34.
2. Y. Li; J. Yu, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7268-7316.
3. D. Suhendar et al., in *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, **2018**, 012016.
4. D. W. Breck, *Recent Advances in Zeolite Science*, **1971**.
5. M. D. Oleksiak; J. D. Rimer, *Rev. Chem. Eng.* **2014**, 30, 1-49.
6. M. B. dos Santos et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 306, 110413.
7. C. Li; M. Moliner; A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15330-15353.
8. A. Navrotsky; O. Trofymuk; A. A. Levchenko, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3885-3902.
9. M. Isobe et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 158, 204-208.
10. D. M. Ginter et al., in *Synthesis of Microporous Materials, Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**; Vol. 1, 6.
11. International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-online.org>, acesso em 16 maio **2025**.
12. S. N. Azizi; A. Alavi Daghighi; M. Abrishamkar, *J. Spectrosc.* 2013, **2013**.
13. J. Zhang et al., *Chin. J. Catal.* 2019, 40, 1854-1859.
14. W. Qin et al., *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 5893-5898.