

PROGRAMMA STM – ANNO 2015

RELAZIONE SCIENTIFICA FINALE

Proponente e Fruitore: Dr Claudia Belviso

Istituto di afferenza: IMAA-CNR

Istituzione ospitante: Laboratoire Catalyse & Spectrochimie – CNRS – Caen, Francia (LCS)

Titolo del programma: Studio dei meccanismi responsabili della sintesi di zeoliti magnetiche da materiali di scarto e fasi naturali

Study of mechanism responsible for one-step synthesis of magnetic zeolite from waste materials and natural phases.

RELAZIONE

1. Obiettivi della ricerca

Il progetto ha avuto come obiettivo lo studio e il perfezionamento dei meccanismi di formazione di zeoliti magnetiche sintetizzate utilizzando processi definiti *template-free* (Mintova and Ng; 2013; Ng et al., 2013) e prodotti di scarto quali red mud e fly ash senza l'aggiunta di particelle magnetiche esterne. Oltre alla caratterizzazione di zeoliti già sintetizzate con la metodica messa a punto presso i laboratori dell'IMAA-CNR, nell'ambito del programma STM sono stati effettuati nuovi esperimenti di sintesi finalizzati a perfezionare la formazione di zeoliti pure (monofasi) nanometriche con peculiarità magnetiche derivanti esclusivamente dalla composizione chimica del red mud utilizzato per la loro formazione.

Le nano-zeoliti magnetiche potrebbero trovare vasto impiego in settori di grande interesse economico e sociale quale quello della cosmesi e della medicina e le attività svolte in collaborazione con LCS-CNRS sono state proprio finalizzate ad esplorare in futuro questi settori di applicazione.

2. Introduzione

Le zeoliti sono dei minerali idrati caratterizzati da una struttura tridimensionale “aperta”, da un'elevata capacità di scambio cationico (CSC) e da una grande superficie specifica. Si conoscono numerose zeoliti naturali tuttavia la letteratura scientifica documenta un altrettanto ampia gamma di zeoliti sintetiche formate utilizzando meccanismi *template-free* o *template organic* piuttosto che processi di crescita multi-step o one-step con basse temperature d'incubazione o con metodi di riscaldamento basati su microonde e/o ultrasuoni oppure processi idrotermali (Katsuki et al., 2001; Park et al, 2001; Zhan et al., 2002; Inada et al., 2005; Song et al. 2005; Hould et al, 2010; Belviso et al., 2011).

Diversi sono anche i materiali utilizzati per la sintesi di zeoliti che possono essere individuati in sorgenti pure di silicio e alluminio o in minerali argillosi e/o altre zeoliti naturali oppure in prodotti di scarto come il fly ash, red mud e biomasse (Lapides and Heller-Kallai, 2007; Belviso et al., 2012; 2013; 2015; Ng et al., 2015).

Molti dei processi di sintesi comportano la formazione di cristalli delle dimensioni di alcuni micro tuttavia, negli ultimi decenni, ha avuto un grande sviluppo l'attività di ricerca finalizzata alla sintesi di zeoliti nanometriche (Mintova et al., 2001; Ng et al., 2012; Zaarour et al., 2014; Awala et al., 2015) che, proprio in virtù delle dimensioni molto piccole e delle conseguenti specifiche proprietà

derivanti, posso essere particolarmente utilizzate nel campo della catalisi, per la risoluzione di problematiche ambientali o nel settore medico.

In questo contesto di continuo sviluppo scientifico si inserisce anche il crescente interesse per la formazione di zeoliti con proprietà magnetiche (Bourlinos et al., 2003; Cao et al, 2008; Barquist et al., 2010; Faghihian et al, 2013).

Presso i laboratori dell'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale (IMAA) del CNR da alcuni anni si conducono ricerche sulla sintesi di zeoliti da materiali di scarto e la partecipazione al programma STM ha consentito non solo l'approfondimento della conoscenza dei meccanismi che controllano la formazione di zeoliti magnetiche utilizzando il red mud (prodotto di scarto della lavorazione delle bauxiti) come sorgente di ferro e alluminio ma anche lo studio e la sperimentazione di nuovi processi finalizzati alla formazione di neominerali magnetici di dimensione nanometrica.

3. Attività svolta e discussione dei risultati

3.1 Caratterizzazione zeoliti magnetiche

Al fine di individuare i fattori che determinano le proprietà magnetiche delle zeoliti sintetizzate utilizzando una miscela omogenea di due materiali di scarto (fly ash e red mud) (Belviso et al., 2015), il campione denominato 50RM è stato sottoposto ad analisi mineralogiche per diffrazione di raggi X, analisi morfologiche utilizzando la microscopia elettronica a scansione (SEM) e ad analisi chimiche basate sull'assorbimento di monossido di azoto e monossido di carbonio (NO e CO) seguite da spettroscopia IR.

Le analisi mineralogiche e morfologiche hanno confermato la prevalente presenza di zeolite A con tipica morfologia cubica (Figure 1 e 2) e hanno documentato la stabilità di questi minerali neoformati.

Le analisi diffrattometriche sono state effettuate utilizzando un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO nelle seguenti condizioni operative: radiazione $\text{CuK}\alpha$, portacampione multiplo dotato di spinner, goniometro theta/theta, tensione di 45 kV e corrente di 40 mA, intervallo di campionamento 0.02° (step size) e velocità di scansione di $0.2^\circ/\text{min}$. Lo studio morfologico è stato eseguito utilizzando un microscopio a scansione Philips XL-30 (SEM).

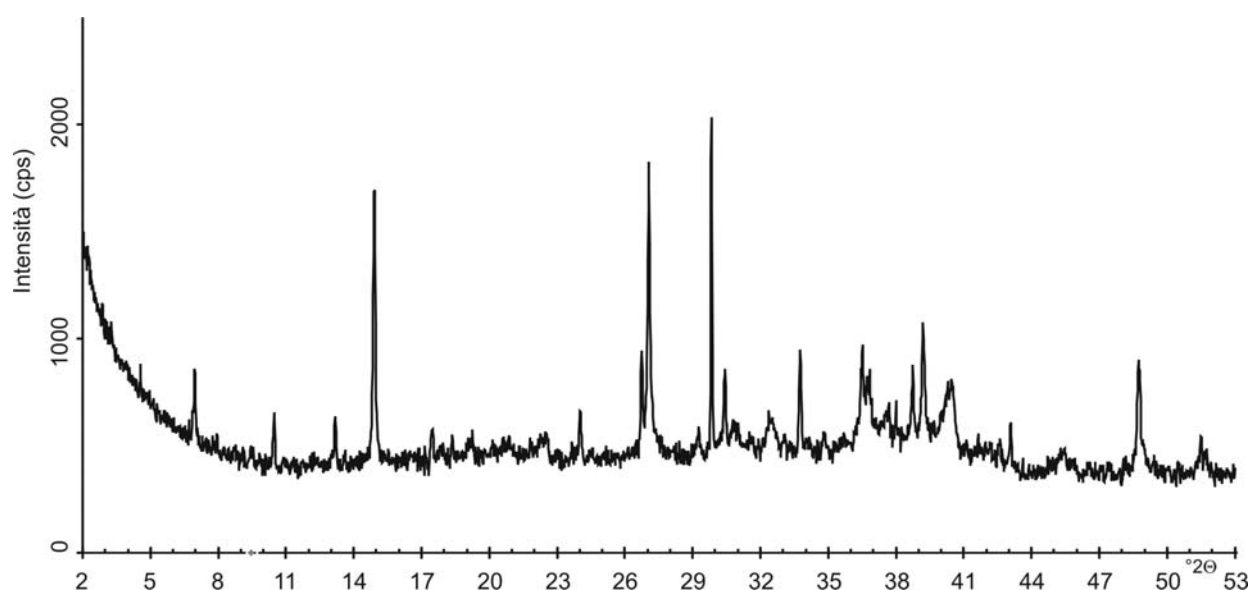


Figura 1. Profilo diffrattometrico del campione 50RM

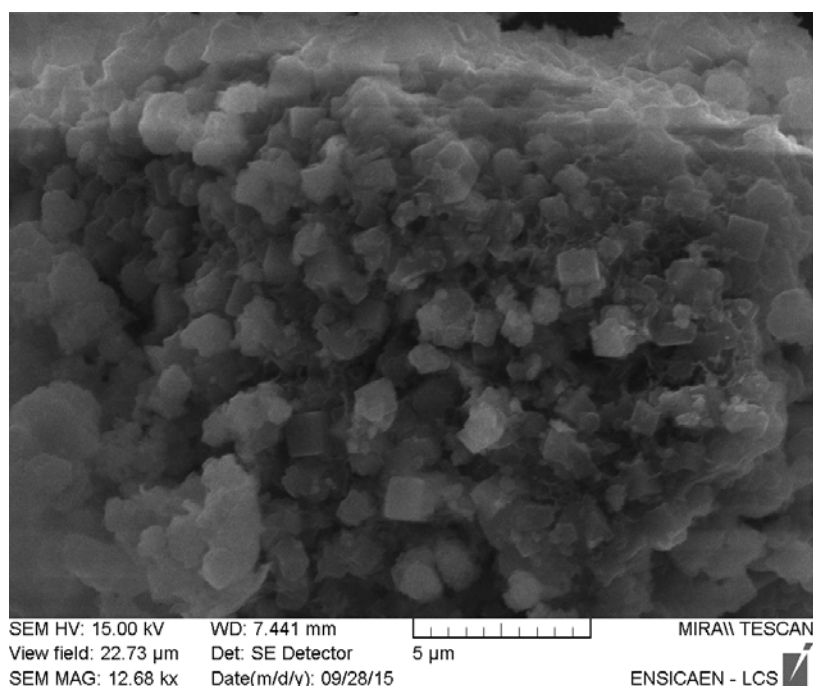


Figura 2. Immagine SEM del campione RM50

Le analisi basate sull'assorbimento di NO e CO e successiva spettroscopia IR hanno richiesto alcuni giorni di lavoro dovuti alla complessa fase di preparazione del campione e relativa esecuzione delle misure. I risultati sono riportati nelle figure 3 e 4 e confermano la presenza di ferro associata ai minerali neoformati. In dettaglio, la figura 3 illustra il comportamento del campione con monossido di azoto e i dati indicano che le bande comprese tra 1800 e 1900 cm^{-1} potrebbero riferirsi a composti di ferro (Hadjiivanov, 2000).

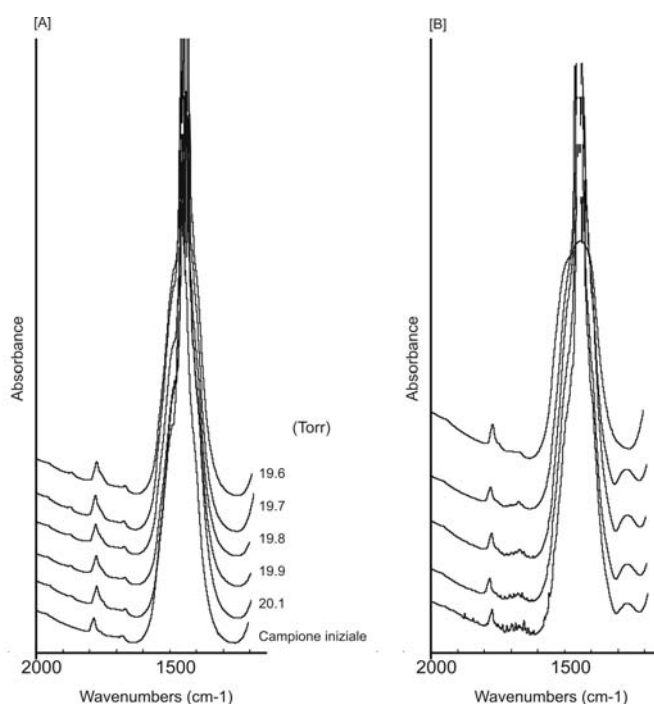


Figura 3. Spettri IR campione 50RM: [A] adsorbimento di NO a differenti pressioni e [B] desorbimento

La figura 4 illustra invece il comportamento del campione con monossido di carbonio. Gli spettri mostrano una banda tra 2100 e 2200 cm^{-1} molto probabilmente indicativa della presenza di microcristalli di Fe_2O_3 in posizione extra-framework (Hadjiivanov and Vayssilov, 2002). Questa banda è facilmente rimossa con il desorbimento.

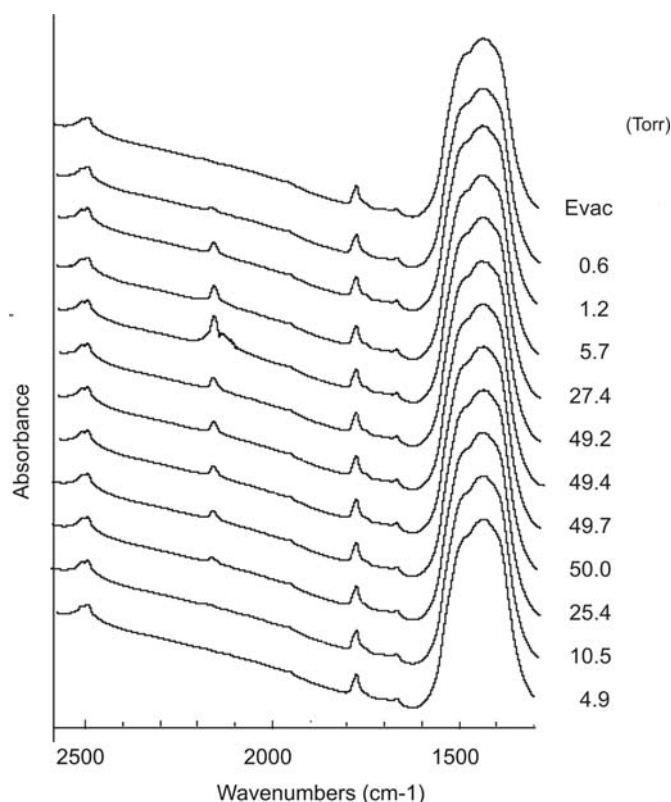


Figura 4. Spettri IR campione 50RM. Adsorbimento di CO a differenti pressioni e desorbimento

3.2 Nuovi processi di sintesi di nano-zeoliti magnetiche

Al fine di formare nano cristalli di zeolite A, zeolite LTL, zeolite P, e faujasite con proprietà magnetiche sono stati sperimentati nuovi processi di sintesi utilizzando differenti sorgenti di silicio (Ludox, silicati di sodio) e red mud (sorgente di alluminio e ferro). Precedenti studi condotti sia presso i laboratori LCS-CNRS che presso i laboratori IMAA-CNR (Mintova et al., 1999; Holzl et al., 2005; Awala et al., 2015; Belviso et al., 2015) hanno rappresentato il presupposto per applicare nuove metodiche *template-free* funzionali ai nuovi materiali utilizzati.

Sono stati effettuati anche esperimenti *template-organic* finalizzati alla sintesi di nano cristalli di zeolite ZSM5.

3.2.1 Sintesi faujasite

La sintesi di cristalli di faujasite è stata effettuata utilizzando come precursore una sospensione di acqua distillata, Ludox (sorgente di silicio) e red mud precedentemente lisciviato con soluzione altamente concentrata di NaOH. L'incubazione è stata effettuata utilizzando un convenzionale sistema bagnomaria ad olio (Figura 5).



Figura 5. Bagnomaria ad olio

La temperatura è stata fissata pari a 37 °C per le prime 12 ore d'incubazione (Step 1) quindi a 40 °C per 24 ore (Step 2) e infine aumentata fino a 90 °C nelle successive fasi di sperimentazione (5 giorni-Step 3 e 7 giorni-Step 4). La sperimentazione è tutt'ora in corso presso i laboratori LCS-CNRS. I campioni acquisiti dopo ciascuno step sono stati analizzati per diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione.

I profili diffrattometrici riportati in figura 6 mostrano un'evoluzione della fase geopolimerica durante le prime ore di incubazione e la formazione di faujasite a partire da 5 giorni anche se i picchi di diffrazione relativi alla zeolite di neoformazione sono ben evidenti dopo una settimana d'incubazione.

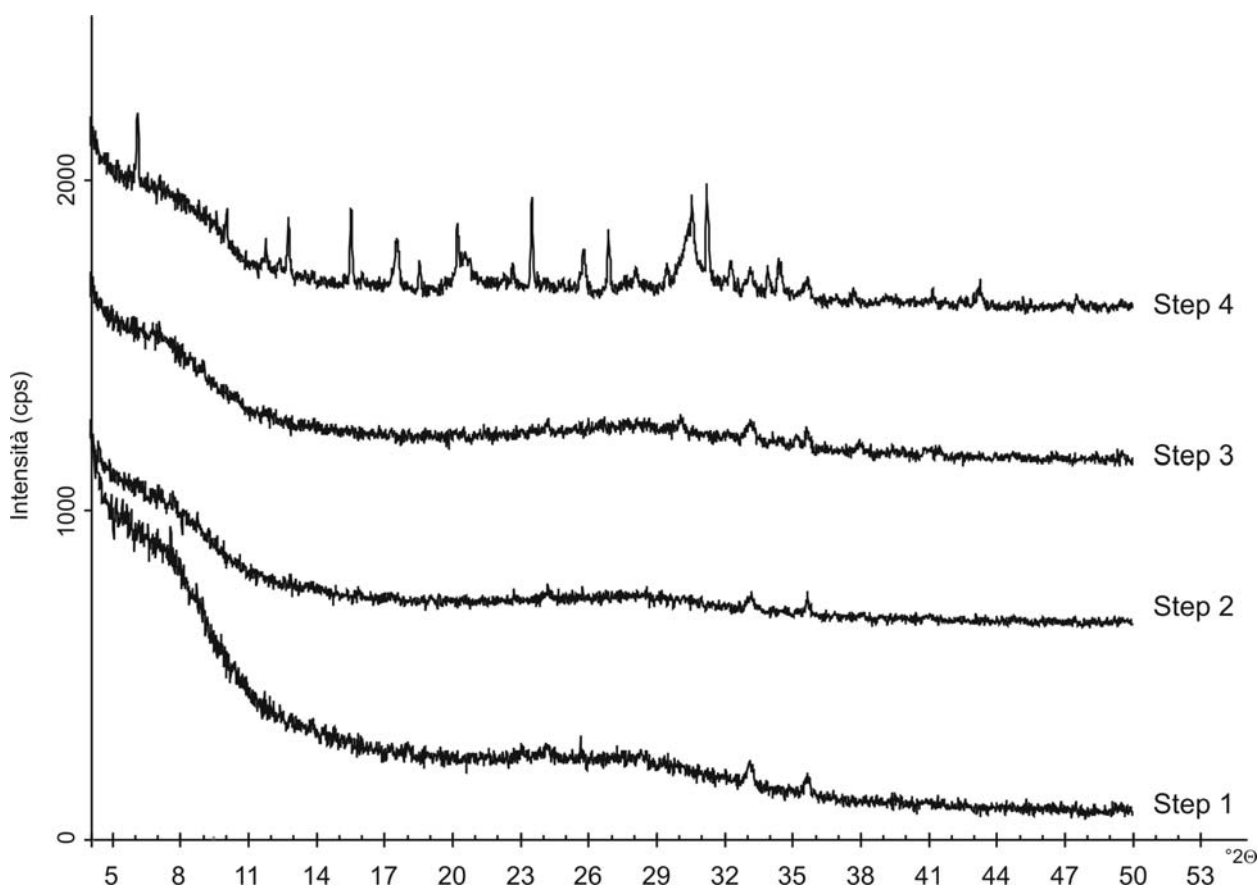


Figura 6. Profili diffrattometrici relativi alla sintesi di faujasite

Questi dati preliminari mostrano chiaramente come la quantità di alluminio e ferro lisciviata dal red mud siano sufficienti per la sintesi di nano cristalli di zeoliti.

La presenza di geopolimeri durante le prime ore d'incubazione suggerisce lunghi tempi d'incubazione (presumibilmente alcune settimane) per formare faujasite a basse temperature mentre l'impiego di temperature d'incubazione più alte (90 °C) accelerano la trasformazione delle fasi amorfe in strutture cristalline. Questi dati sono confermati anche dalle immagini SEM che mostrano la progressiva evoluzione dei geopolimeri verso strutture con morfologia definita (Figura 7).

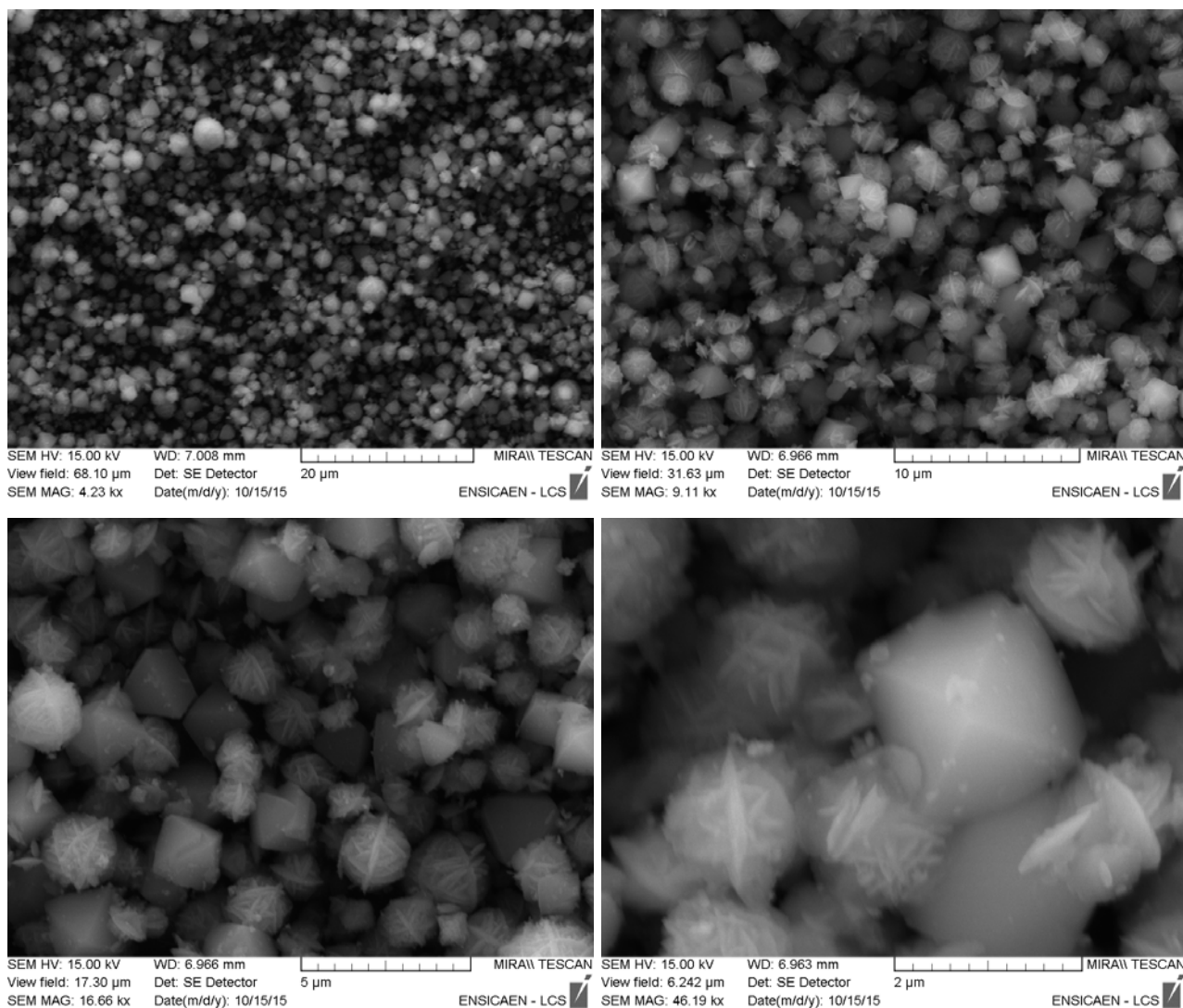


Figura 7. Immagini SEM che mostrano i tipici cristalli ottaedrici di faujasite

3.2.2 Sintesi zeolite P

La metodica utilizzata per la sintesi di zeolite P è comparabile con quella descritta per la formazione di faujasite a meno dell'aggiunta di pochi milligrammi di alluminio in polvere alla 'soluzione precursore'. I risultati mostrano una più evidente evoluzione della fase geopolimerica durante i primi 4 giorni d'incubazione (Step 1-3) e la formazione di cristalli di zeolite ben definiti dopo 1 settimana (Figura 8). La larghezza dei riflessi sul profilo diffrattometrico relativo allo Step 4 è indicativa della formazione di cristalli di piccole dimensioni.

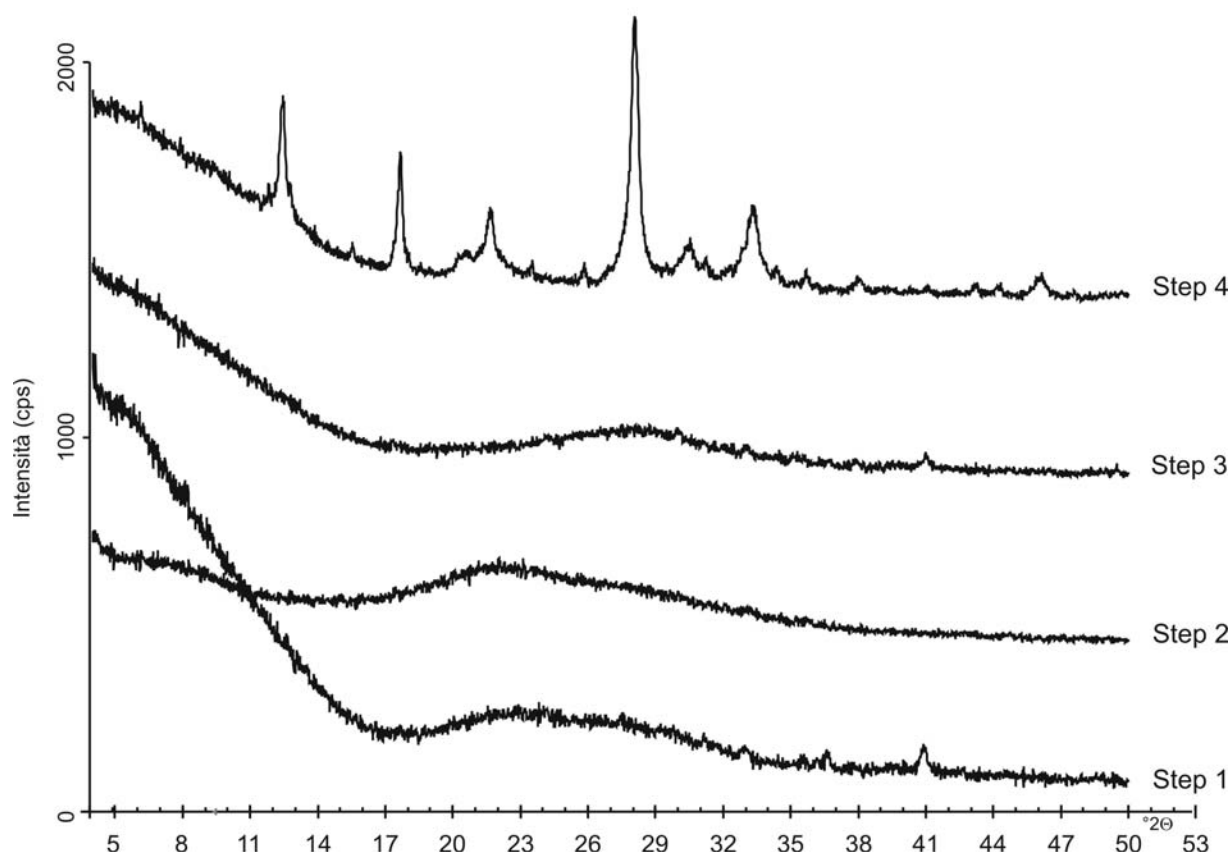


Figura 8. Profili diffrattometrici relativi alla sintesi di zeolite P

Questi risultati preliminari confermano come l'aggiunta di alluminio abbia un ruolo determinante sul chimismo del 'materiale precursore' e quindi sul tipo di zeolite sintetizzata. Anche in questo caso la sperimentazione è ancora in corso presso i laboratori LCS-CNRS al fine di studiare l'evoluzione delle neofasi per intervalli di tempo più lunghi.

3.2.3 Sintesi zeolite A

Nuovi esperimenti di sintesi utilizzando Ludox, silicati di sodio (in esperimenti separati) e red mud tal quale pre-fuso con NaOH (non lisciviato) sono stati condotti a basse temperature d'incubazione (50 °C). I dati espressi nei profili diffrattometrici in figura 9 indicano una diversa reattività del silicato di sodio (Na_2SiO_3) rispetto al Ludox (30-40 % SiO_2) sia in termini di zeoliti formate che di quantità e cristallinità dei minerali di neoformazione. In particolare, i dati mineralogici relativi all'impiego di Ludox (Figura 9a) mostrano la formazione di faujasite dopo 24 ore di trattamento e la quantità non cambia procedendo con l'incubazione fino a 48 ore. I pattern di diffrazione relativi all'impiego di silicato di sodio e red mud tal quale come 'materiale precursore' (Figura 9b) mostrano invece la sintesi di zeolite A e la presenza di zeolite ZK-5 in traccia. La forma piuttosto stretta dei picchi è indicativa di un maggiore grado di cristallinità delle fasi di neoformazione. La quantità di zeoliti sintetizzate aumenta con il progredire dell'incubazione.

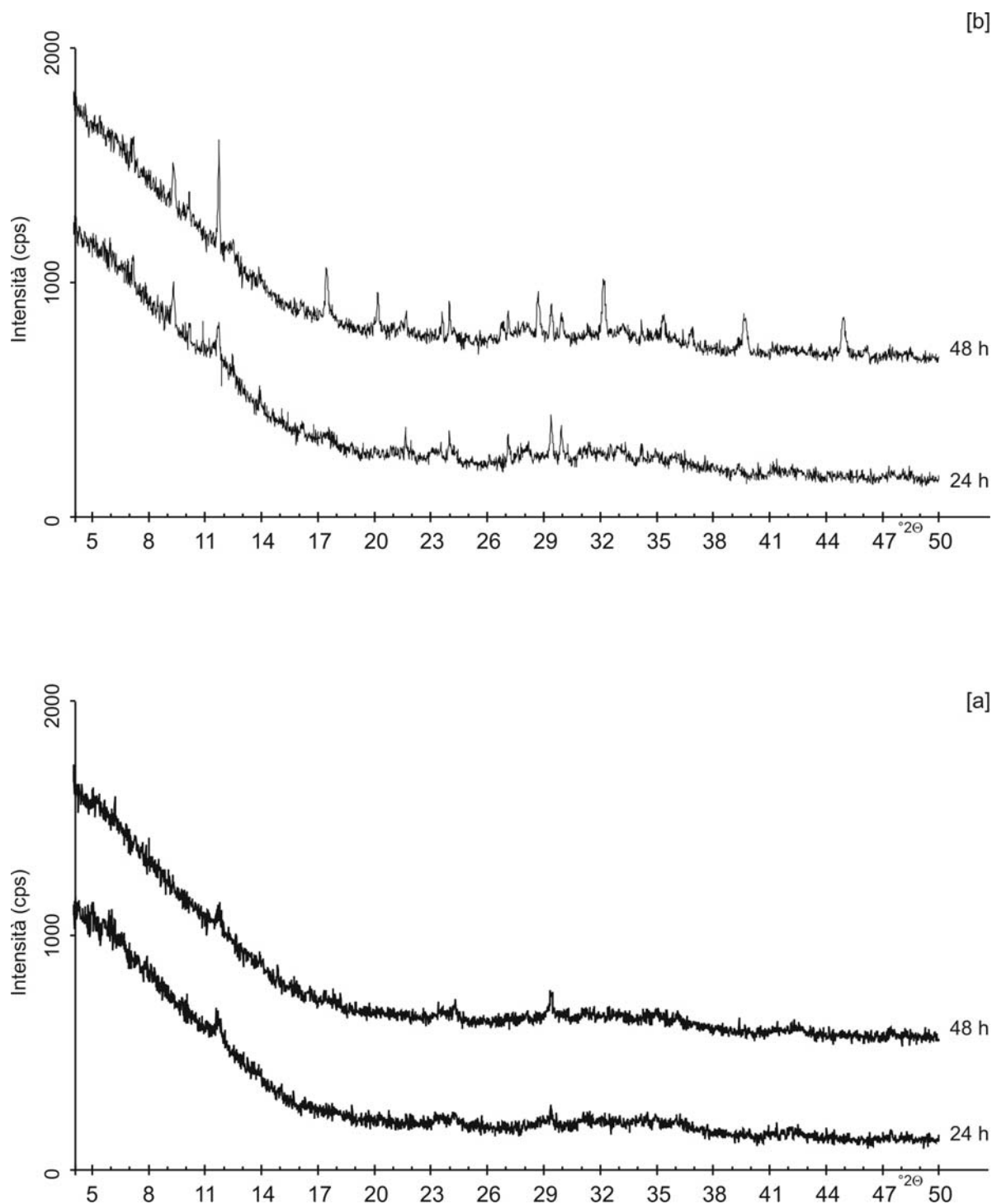


Figura 9. Profili diffrattometrici relativi alla sintesi di zeolite A utilizzando: [a] Ludox e [b] silicato di sodio

3.2.4 Sintesi zeolite LTL

Esperimenti finalizzati alla formazione di zeoliti potassiche (zeolite LTL) sono stati condotti utilizzando una soluzione precursore costituita da Ludox, red mud e KOH. Il processo di sintesi è stato effettuato a 170 °C per 24 ore. I dati riportati in figura 10 si riferiscono ai campioni analizzati dopo 7 e 24 ore d'incubazione. I profili diffrattometrici indicano, in entrambi i casi, la formazione di nuove fasi cristalline non imputabili alla zeolite LTL oltre alla presenza di fasi relitte del materiale di scarto utilizzato.

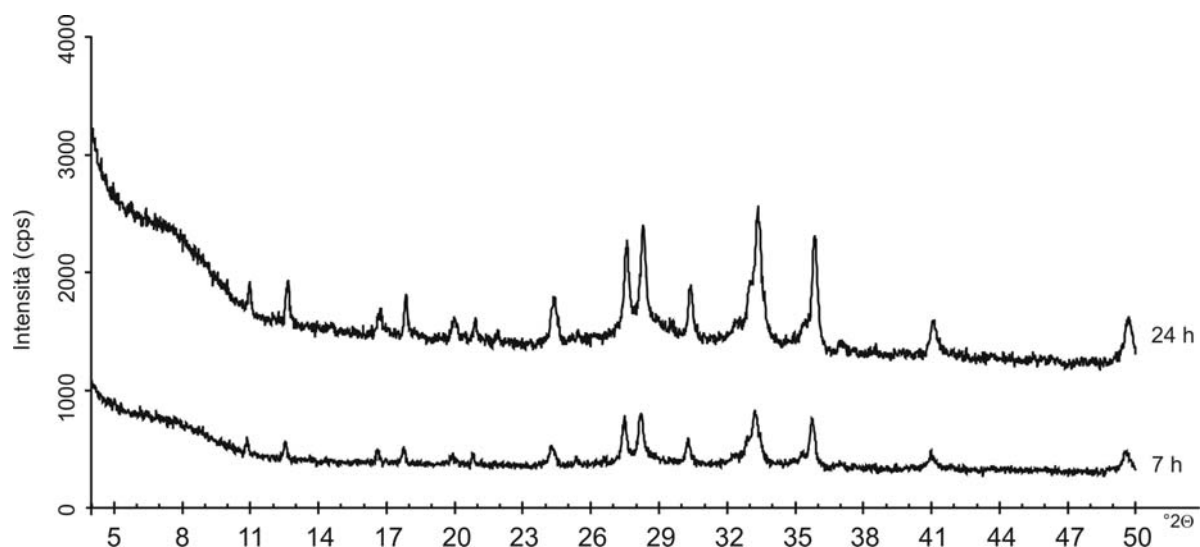


Figura 10. Profili diffrattometrici relativi alla sintesi di zeoliti di potassio

3.2.5 Sintesi zeolite template-organic

La sintesi di zeoliti con *template-organic* è stata condotta utilizzando come sorgente di silicio il TEOS e sorgente di alluminio e ferro il red mud non trattato. La ‘soluzione precursore’ a base sodica a cui è stato aggiunto H₃PO₄ e TPOH è stata lasciata in agitazione per 3 giorni quindi incubata per 12 ore a 100 °C. Il profilo diffrattometrico del campione dopo questa primo step (Figura 11) ha mostrato la formazione di iniziali fasi geopolimeriche in base alla presenza delle quali è stata proseguita l’incubazione a 120 °C per altri 7 giorni senza però ottenere risultati positivi in termini di trasformazione del materiale amorfo in strutture cristalline (Figura 11).

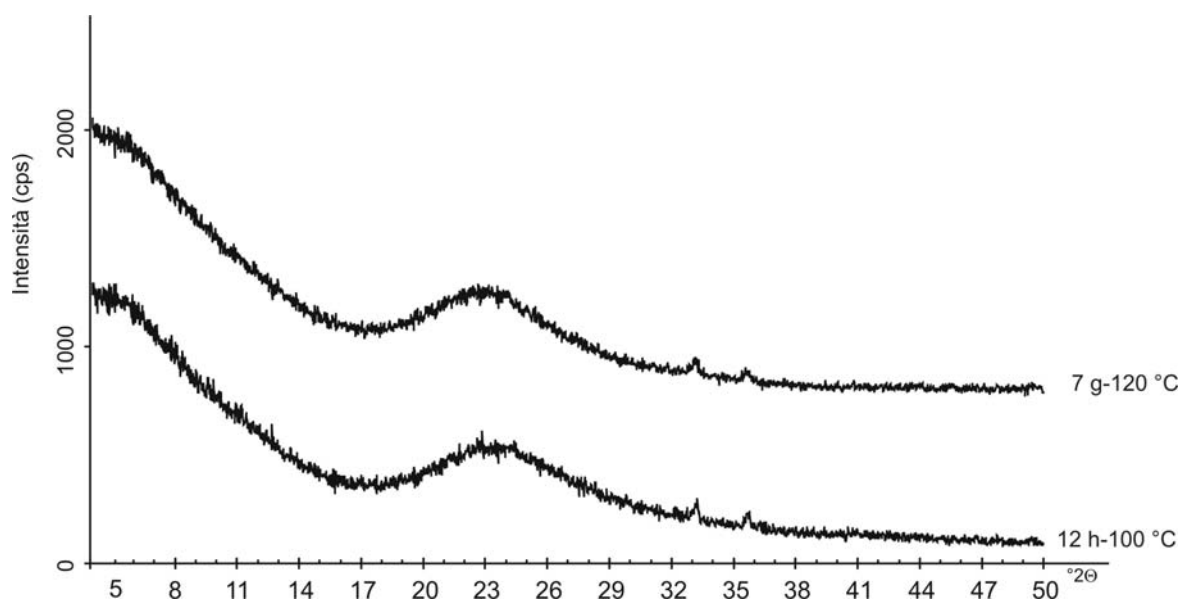


Figura 11. Profili diffrattometrici relativi alla sintesi di zeoliti *template-organic*

Considerazioni finali

Il lavoro svolto fin qui non è esaustivo dell'argomento; si sta procedendo con ulteriori analisi mentre nuovi processi di sintesi sono in corso in entrambi i laboratori (LCS-CNRS e IMAA-CNR) al fine di completare la caratterizzazione delle zeoliti magnetiche già formate e di perfezionare la sintesi di nano particelle magnetiche. Si ipotizza di utilizzare i risultati fin qui ottenuti e quelli relativi ad ulteriori attività di laboratorio iniziate durante il programma STM (e tutt'ora ancora in corso di svolgimento) per una pubblicazione su rivista scientifica internazionale.

La visita presso i Laboratorio di Catalisi e Spettroscopia' (Laboratoire Catalyse & Spectrochimie (LCS) – CNRS) ha anche permesso, tramite l'avvio di una ricerca di comune interesse per entrambi i partner, l'attivazione di una collaborazione fra i due Istituti del CNR (italiano e francese) e si sta vagliando la possibilità di realizzare un progetto di ricerca congiunto che veda l'impiego dei nano-materiali magnetici nel settore della cosmesi e/o in quello della medicina.

Bibliografia

- Awala H., Gilson JP., Retoux R., Boullay P., Goupil JM., Valtchev V., Mintova S., 2015. *Nature Materials*, 14, 447.
- Barquist K., Larsen SC., 2010. *Micropor. Mesopor. Mater.* 130, 197.
- Belviso C, Agostinelli E., Belviso S., Cavalcante F., Pascucci S., Peddis D., Varvaro G., Fiore S., 2015. *Micropor. Mesopor. Mater.* 202, 208.
- Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S., 2013. *Appl. Clay Sci.* 80, 162.
- Belviso C., Cavalcante F., Huertas FJ., Lettino A., Ragone P., Fiore S., 2012. *Micropor. Mesopor. Mater.* 162, 115.
- Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S., 2011. *Ultrason Sonochem.* 18, 661.
- Belviso C., C. Cavalcante, S. Fiore, 2010. *Waste Manage.* 30, 839.
- Bourlinos AB., Zboril R., Petridis D., 2003. *Micropor. Mesopor. Mater.* 58, 155.
- Cao J., Liu XW., Fu R., Tan ZY., 2008. *Sep. Purif. Technol.* 63, 92.
- Chang HL, Shih WH., 1998. *Ind. Engin. Chem. Res.* 37, 71.
- Faghihian H., Moayed M., Firooz A., Irvani M., 2013. *J. Colloid Interface Sci.* 393, 445.
- Hadjiivanov KI., 2000. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* 42, 71.
- Hadjiivanov KI., Vayssilov GN., 2002. *Adv. Catal.* 47, 307.
- Holzl M., Mintova S., Bein T., 1999. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 11.
- Hould ND., Kumar S., Tsapatsis M., Nikolakis V., Lobo RF., 2010. *Langmuir* 26, 1260.
- Inad MA, Tsujimoto H., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J., 2005. *Fuel* 84, 1482.
- Katsuki H., Futura S., Komarneni S., 2001. *J. Porous. Mat.* 8, 5.
- Lapidés I., Heller-Kallai L., 2007. *Appl. Clay Sci.* 35, 94.
- Mintova S., Ng EP., 2013. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, 285.
- Mintova S., Petkov N., Karaghiosoff K., Bein, T. 2001. *Micropor. Mesopor. Mater.* 50, 121.
- Mintova S., Olson NH., Valtchev V., Bein T., 1999. *Science* 283, 958.

- Ng EP., Awala H., Tan K.H., Adam F., Retoux R., Mintova S., 2015. Micropor. Mesopor. Mater. 204, 204.
- Ng EP., Zou X., Mintova S., 2013. New and Future Developments in Catalysis Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts, 289.
- Ng EP., Chateigner D., Bein T., Valtchev V., Mintova S., 2012. Science 235, 70.
- Park J., Kim BC., Park AS., Park HC., 2001. J. Mater. Sci. Lett. 20, 531.
- Querol, X., Moreno N., Umaña JC., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., 2002. Int. J. Coal Geol. 50, 413-423.
- Song W., Grassian VH., Larsen SC., 2005. Chem. Commun 295.
- Zaarour M., Dong B. , Naydenova I., Retoux R., Mintova S., 2014. Micropor. Mesopor. Mater. 189, 11.
- Zhan BZ., White MA., Lumsden M., Neuhaus JM., Robertson KN., Cameron TS., Gharghour M., 2002. Chem. Mater. 14, 3636.