

# SÍNTESE DE CRISTAIS DE SILICATO DE MAGNÉSIO A PARTIR DE CLORETO DE MAGNÉSIO E TETRAETOXISILANO (TEOS)

## SYNTHESIS OF MAGNESIUM SILICATE CRYSTALS FROM MAGNESIUM CHLORINE AND TETRAETHYL ORTOSILICATE (TEOS)

### **Jéssica Felix da Silva**

Aluna de Graduação de Bacharelado em Engenharia Química  
7º período, Faculdade SENAI CETIQT – Rio de Janeiro  
Período PIBIC/CETEM: abril de 2019 a julho de 2019  
jesfelixdsl@hotmail.com

### **Manuel Castro Carneiro**

Orientador, Químico, D.Sc  
mcarneiro@cetem.gov.br

### **Reiner Neumann**

Co-orientador, Geólogo, D.Sc  
rneumann@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Experimentos em baixa temperatura (0°C) utilizando como precursores cloreto de magnésio, tetraetoxissilano (TEOS) e tris-hidroximetil aminometano (TRIS) foram realizados para sintetizar cristais de silicato de magnésio. O estudo da influência de vários parâmetros (pH, razão Mg/Si, salinidade da solução e outros) para a síntese do referido composto, bem como a caracterização do produto formado utilizando difratometria de raios-X (DRX), é o foco desse trabalho.

**Palavras chave:** silicato de magnésio, tetraetoxissilano, DRX.

### **ABSTRACT**

Experiments at low temperature (0°C) using as precursors magnesium chloride, tetraethyl orthosilicate (TEOS) and tris-hydroxymethyl aminomethane (TRIS) were performed to synthesize magnesium silicate crystals. The study of the influence of various parameters (pH, Mg/Si ratio, salinity of solution and others) for the synthesis of said compound, as well as the characterization of the product formed using X-Ray diffraction, is the focus of this work.

**Keywords:** magnesium silicate, tetraethyl orthosilicate, DRX.

## 1. INTRODUÇÃO

Os silicatos de magnésio (estevensita, querolita, sepiolita) desempenham um papel importante na construção de ambientes lacustres e marinhos porque são sensíveis às alterações na química da solução. No entanto, a resposta da mineralogia dos silicatos de magnésio à alteração química é pouco compreendida porque os mecanismos que sustentam a precipitação de  $Mg^{2+}$  com  $SiO_2$ , e subsequente cristalização do silicato de magnésio, não estão suficientemente esclarecidos (TOSCA e MASTERSON, 2014).

O tratamento termodinâmico do sistema  $MgSiO_2$  fornece um importante ponto de partida. Estudos mostram que a salinidade, o pH e a relação Mg/Si devem desempenhar papéis importantes (JONES e CONKO, 2011). Em um sistema em equilíbrio soluto/solvente, a condição termodinâmica pode ser expressa pela igualdade dos potenciais químicos ( $\mu$ ) de ambas as fases. Por outro lado, a produção de cristais está associada ao grau de supersaturação da solução, que pode ser obtida por alterações nas condições físicas ou químicas como por ex.:

- Resfriamento;
- Evaporação;
- Mudança de meio (adição de outro sólido ou solvente);
- Reação química (precipitação, neutralização, reação eletroquímica).

A supersaturação do sistema é a condição básica para a ocorrência da cristalização. Contudo, a formação dos núcleos cristalinos é fundamental para o desencadeamento do processo de crescimento e das características como tamanho, propriedades físicas e pureza dos cristais formados. O número de cristais gerados está diretamente relacionado com a taxa de nucleação que, por sua vez, está diretamente relacionada à supersaturação, apresentando comportamento diretamente proporcional. O número de núcleos gerados em um intervalo de tempo apresenta uma relação direta com a temperatura e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), o que denota o caráter termodinâmico da formação de núcleos.

A supersaturação é o parâmetro mais importante em processos de cristalização e apesar de ser obtida por meio de diferentes técnicas, é sempre determinada por propriedades físicas como densidade, viscosidade ou condutividade elétrica. Para os sistemas mais sensíveis à variação de temperatura, a cristalização deve ser realizada por resfriamento; para os moderadamente sensíveis, por resfriamento adiabático e para sistemas com dependência negativa em relação à temperatura, a evaporação isotérmica é a mais adequada.

Outro parâmetro importante é a formação de núcleos cristalinos que desencadeiam o processo de crescimento de cristais e de suas características como tamanho, propriedades físicas e pureza dos cristais formados. Nesse caso, sabe-se que os números de cristais formados estão diretamente relacionados à taxa de nucleação, que também está relacionada à supersaturação, apresentando comportamento de proporcionalidade (WU, 2004).

Uma abordagem para liberar a espécie  $SiO_2$  em uma solução aquosa, de forma controlada, é a utilização do reagente tetraetoxissilano ou silicato de tetraetil (TEOS) na fase gasosa. Quando essa fase gasosa se encontra em equilíbrio com o meio aquoso, contendo  $Mg^{2+}$ , poderá resultar em uma reação cuja cinética favoreça o aparecimento de cristais de silicato de magnésio (TOSCA e MASTERSON, 2014).

A velocidade de hidrólise do vapor de TEOS em solução de cloreto de magnésio ocorre de forma rápida se não for controlada, formando assim um precipitado de estrutura amorfa. Para a formação de cristais, esse tempo de reação, como também os parâmetros termodinâmicos (temperatura, pH, concentração de reagentes), deve ser realizado de forma controlada, possibilitando assim, a produção de precipitado com estrutura cristalina, que é o principal objetivo desse estudo.

Neste trabalho é proposta uma série de experimentos que visa compreender os passos iniciais e os produtos envolvidos na formação de silicato de magnésio em diferentes temperaturas e composições salinas. Experimentos serão realizados para avaliar a influência do pH, temperatura, razão Mg/Si e salinidade do meio na formação dos cristais. O produto será identificado e caracterizado por difratometria de raios-X (DRX).

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um precipitado cristalino de silicato de magnésio a partir da reação de silicato de tetraetila (TEOS) e cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e posterior análise qualitativa do produto, utilizando DRX.

## 3. METODOLOGIA

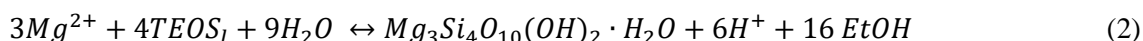
### 3.1. Desenvolvimento da Equação para a Determinação da Constante de Equilíbrio para a Formação de Silicato de Magnésio a partir de TEOS

A constante de equilíbrio (K) para a formação de silicato de magnésio (querolita) a partir da reação entre TEOS e  $Mg^{2+}$  em solução aquosa (Equação 3) foi derivada das Equações 1-2. O valor da constante de equilíbrio é de  $10^{-25,79}$  (SANDER, 2015).

Reação de hidrólise de TEOS na fase gasosa (Equação 1):



Reação entre TEOS e  $Mg^{2+}$  em solução aquosa (Equação 2):



Constante de formação de silicato de magnésio (querolita) (Equação 3):

$$K = \frac{\gamma_{H^+}^6 \cdot [H^+]_{aq}^6}{\gamma_{Mg^{2+}}^3 \cdot [Mg^{2+}]^3 \cdot \gamma_{TEOS}^4 \cdot [H^{cp} \cdot 10^{A-(B/T+C)}]^4} = 10^{-25,79} \quad (3)$$

Onde  $H^{cp}$  é a constante de Henry ( $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ), A (= 4,17312), B (= 1561,277) e C (= - 67,572) são os parâmetros da equação da pressão de vapor de TEOS, e T é a temperatura (K) do sistema de geração do vapor de TEOS, neste caso 298,73 K (SANDER, 2015).

### 3.2. Estudo da Formação de Cristais de Silicato de Magnésio Utilizando Diferentes Meios

A fim de encontrar condições favoráveis para a obtenção de cristais bem formados, experimentos envolvendo a formação de silicato de magnésio foram realizados utilizando diferentes meios: (A) água; (B) etanol/água (90/10 v/v) e (C) em água + glicerina. Em todas os meios foi adicionado tampão de TRIS para manter o valor de pH constante. Todos os experimentos foram conduzidos dentro de um cristalizador de vidro (Figura 1), que foi isolado do ambiente por uma camisa de ar. O conjunto permaneceu próximo a 0°C durante todo o período (4 horas) do experimento.

Experimentos A e B: alíquotas de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (4g) foram transferidas para quatro tubos de centrífuga de 50 mL. Ao frasco #1 foram adicionados 45 mL de uma solução etanol/água na proporção 90/10 v/v. Nos outros 3 tubos, foram adicionados 45 mL de água. A cada frasco foi adicionado 1 mL de solução de TRIS pH 10,5. Após completa dissolução, os frascos foram avolumados para 50 mL com água, e o valor do pH foi medido: frasco #1 pH 7,50, frasco #2 pH 8,39, frasco #3 pH 8,42 e o frasco #4 pH 8,50.

Experimento C: alíquotas de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 g) foram transferidas para dois tubos de centrifuga de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 25 mL de água, 24 mL de glicerina e 1 mL de tampão de TRIS (pH 10,5).

Os tubos foram então, tampados e acomodados em um recipiente com água e deixado em repouso durante a noite no freezer a  $-20^\circ\text{C}$ . Após esse pernoite, a água do recipiente estava completamente congelada e as soluções permaneceram no estado líquido. Em seguida, todos os tubos dos experimentos A e B foram retirados do freezer e colocados dentro do cristalizador. No experimento C, somente um tubo de cada vez foi inserido no cristalizador. Hélio ( $1 \text{ ml min}^{-1}$ ) foi usado para arrastar TEOS de uma solução aquosa à temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ) para o interior do cristalizador (experimento A e B) e para o seio da solução contida no tubo (experimento C) pelo período de 4 h.

Ao final desse período, o cristalizador contendo os tubos retornou ao freezer (experimentos A e B) e à geladeira a  $8^\circ\text{C}$  (experimento C). Esse procedimento foi repetido por 4 dias seguidos somente para os experimentos A e B. Após esse período, os frascos foram deixados em repouso na geladeira, em temperatura de aproximadamente  $8^\circ\text{C}$  para a análise dos precipitados obtidos nos experimentos A e B. Os tubos do experimento C foram centrifugados, e os precipitados foram desidratados em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , por 24 h, para posterior análise.



**Figura 1:** Cristalizador utilizado nos experimentos. A bexiga cheia sinaliza a pressão positiva no cristalizador.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os precipitados guardados na geladeira (experimento A e B) apresentaram formação de fungos escuros devido à falta de energia no laboratório após o sinistro ocorrido no dia 23 de maio de 2019. Mesmo assim, eles foram analisados por DRX. Os precipitados obtidos no experimento C não foram analisados por que a glicerina não evaporou. Os difratogramas obtidos indicaram que não houve formação de nenhum cristal.

#### 5. CONCLUSÃO

A equação da equação para a determinação da constante de equilíbrio para a formação de silicato de magnésio a partir de TEOS foi desenvolvida. Devido ao curto tempo de estudo desse experimento (apenas 1 mês), não foi possível obter os resultados esperados. Os próximos passos incluem a repetição do experimento anterior e a síntese de silicato de magnésio em temperaturas elevadas com aquecimento isotérmico ( $100^\circ\text{C}$ ) em sistemas fechado e aberto.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial no setor da COAMI, ao CNPq pelo auxílio financeiro de grande importância para motivação nesse início de vida profissional, a todos funcionários pelo suporte e aprendizagem e aos meus orientadores Manuel Castro Carneiro e Reiner Neumann pela oportunidade de participar na elaboração e no desenvolvimento deste projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JONES B.F. & CONKO K.M. (2011) Environmental influences on the occurrences of sepiolite and palygorskite: a brief review. Pp. 6983 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research* (E. Galan & A. Singer, editors). *Developments in Clay Science*, 3.

TOSCA, N.J.; MASTERSON, A.L. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. **Clay Minerals**, v. 41, p. 165-194, 2014.

WU, D.T.; GRÁNÁSY, L.; SPAEPEN, F. Nucleation and the Solid–Liquid Interfacial Free Energy. **MRS Bulletin**, p. 945-950, 2004. Disponível em: [www.mrs.org/publications/bulletin](http://www.mrs.org/publications/bulletin). Acesso em: 02 jul. 2019.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (2015) 4399-4981.