

## Síntese do precursor (P)MCM-22 e modificações térmica, deslaminação e acidificação

Synthesis of the MCM-22 zeolite precursor and thermal, deslamination and acidification modifications

Síntesis del precursor de zeolita MCM-22 y modificaciones termal, deslamination y acidification

Recebido: 29/10/2021 | Revisado: 07/11/2021 | Aceito: 09/11/2021 | Publicado: 14/11/2021

### **Wellington Siqueira Lima**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1157-6422>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: [wsl\\_20@yahoo.com.br](mailto:wsl_20@yahoo.com.br)

### **Francisco Alex de Sousa Silva**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3580-6966>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: [francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br](mailto:francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br)

### **Paulo Henrique Leite Quintela**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0881-0852>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: [pauloquintela1984@gmail.com](mailto:pauloquintela1984@gmail.com)

### **Meiry Gláucia Freire Rodrigues**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2258-4230>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: [meiry.rodrigues@ufcg.edu.br](mailto:meiry.rodrigues@ufcg.edu.br)

### **Resumo**

Neste trabalho foi preparado o precursor (P)MCM-22 a partir do método hidrotérmico em sistema estático e realizadas modificações térmica, deslaminação e acidificação. Esse estudo tem a finalidade otimizar a modificação que promove a desorganização das lamelas do precursor zeolítico e torna os sítios ativos mais acessíveis. O precursor (P)MCM-22 foi preparado sob condições hidrotérmica com temperatura de 150 °C e tempo de cristalização de 7 dias. O processo de deslaminação foi realizado via intumescimento do precursor lamelar com CTABr e posterior esfoliação por sonicção. Foram utilizadas técnicas de caracterização tais como, difratometria de raios X, Análise química por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva e Adsorção Física de Nitrogênio. Os resultados de DRX revelaram que o precursor (P)MCM-22 e a zeólita MCM-22 foram formados. Foi observado pelas análises de DRX dos produtos das sínteses realizadas, que a presença do surfactante CTABr promove a desorganização das lamelas. Conclui-se também que houve influência da acidificação nas propriedades dos produtos finais.

**Palavras-chave:** Síntese; Precursor (P)MCM-22; Calcinação; Deslaminação; Acidificação.

### **Abstract**

In this work, the precursor (P)MCM-22 was prepared using the hydrothermal method in a static system and thermal modifications, delamination and acidification were carried out. This study aims to optimize the modification that promotes the disorganization of the zeolitic precursor lamellae and makes the active sites more accessible. The precursor (P)MCM-22 was prepared under hydrothermal conditions with a temperature of 150 °C and a crystallization time of 7 days. The delamination process was carried out via swelling of the lamellar precursor with CTABr and subsequent exfoliation by sonication. Characterization techniques such as X-ray diffraction, Chemical analysis by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Physical Nitrogen Adsorption were used. It was observed by the XRD analysis of the products of the syntheses carried out, that the presence of the CTABr surfactant promotes the disorganization of the lamellae. It is also concluded that there was an influence of acidification on the properties of the final products.

**Keywords:** Synthesis; Precursor (P)MCM-22; MCM-22; Calcination; Delamination; Acidification.

### **Resumen**

En este trabajo se preparó el precursor (P) MCM-22 mediante el método hidrotermal en un sistema estático y se realizaron modificaciones térmicas, deslaminación y acidificación. Este estudio tiene como objetivo optimizar la modificación que promueve la desorganización de las laminillas precursoras zeolíticas y hace más accesibles los sitios activos. El precursor (P) MCM-22 se preparó en condiciones hidrotermales con una temperatura de 150 ° C y un

tiempo de cristalización de 7 días. El proceso de deslaminación se llevó a cabo mediante hinchamiento del precursor laminar con CTABr y posterior exfoliación por sonicación. Se utilizaron técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, el análisis químico por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía y la adsorción física de nitrógeno. Los resultados de XRD revelaron que se formaron el precursor (P) MCM-22 y la zeolita MCM-22. Se observó mediante el análisis XRD de los productos de las síntesis realizadas, que la presencia del tensioactivo CTABr favorece la desorganización de las laminillas. También se concluye que hubo influencia de la acidificación en las propiedades de los productos finales.

**Palabras clave:** Síntesis; Precursor (P)MCM-22; MCM-22; Calcinación; Delaminación; Acidification.

## 1. Introdução

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados constituídos de unidades  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ) que se encadeiam formando estruturas tridimensionais com poros e cavidades de dimensões moleculares (Corma, 2003; Cundy & Cox, 2005). A possibilidade de controlar as propriedades texturais juntamente com a acidez (tipo, concentração e força de sítios ácidos) são as características mais importantes das zeólitas. São conhecidos mais de 100 diferentes tipos estruturais que diferem no tamanho, forma e na conectividade dos seus canais geralmente sendo 8-30 anéis (IZA, 2013). As zeólitas oferecem ainda uma infinidade de possibilidades de modificações para melhoria de suas propriedades (Cejka et al., 2012).

A eficiência das zeólitas na catálise, por exemplo, se deve a algumas características peculiares desses materiais: (i) altas áreas superficiais específicas e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura/composição que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos e redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas utilizadas na indústria; (v) uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade geométrica (reagente, produto e estado de transição) (Cundy & Cox, 2005).

As zeólitas têm atraído considerável atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades catalíticas e propriedades de adsorção que permitem que sejam aplicados em diferentes campos, incluindo refino de petróleo, tratamento de águas residuais, purificação de gás, dessalinização de água do mar, dessecante, corretivo de solo e aditivos alimentares (Yurekli et al., 2016; Abdullah et al., 2017).

A descoberta de que a cristalização da MCM-22 ocorre mediante a formação de um precursor de natureza lamelar permitiu o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades interessantes para possíveis aplicações industriais. Como as lamelas do precursor são conectadas umas às outras por ligações químicas relativamente fracas, a distância interlamelar pode ser aumentada com certa flexibilidade, por meio da substituição das moléculas de direcionador orgânico por moléculas maiores (Roth, 2007).

O espaço interlamelar pode ser expandido promovendo-se o intumescimento do precursor MCM-22(P), tipicamente com uma solução aquosa de um surfactante catiônico (normalmente brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio) e de hidróxido de tetrapropilamônio. Os precursores zeolíticos lamelares (PZL) são bidimensionais e possuem lamelas com espessura nanométrica que interagem entre si por fracas interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, permitindo que sejam feitas alterações na morfologia sem alterar a estrutura original da zeólita. As alterações são realizadas geralmente em função de aumentar o acesso aos sítios ativos, uma vez que as características zeolíticas, tais como estabilidade hidrotérmica e mecânica e alta reatividade, são mantidas (Zang et al., 2019). Segundo os autores (Roth & Vartuli, 2002), com o elevado pH do meio ocorre a desprotonação dos grupos silanóis superficiais das monocamadas MWW e o conseqüente rompimento das ligações que as mantêm conectadas. Com isso, os cátions do surfactante são atraídos pelos centros  $SiO^-$  formados e se intercalam entre as lamelas, expandindo assim a estrutura. A expansão do precursor MCM-22(P) resulta num aumento expressivo do parâmetro  $c$  de sua cela unitária, passando de 2,52 nm para valores acima de 5,00 nm (Roth & Dorset, 2011).

A partir do precursor lamelar expandido, foram então desenvolvidos dois materiais com propriedades distintas. O primeiro é a MCM-36, resultado da pilarização das monocamadas MWW com a sílica resultante da hidrólise do TEOS (Kresge et al., 1992). Após calcinação a distância entre as camadas é preservada pelos pilares de sílica termicamente estáveis, resultando na geração de mesoporos com diâmetros entre 3,0 e 3,5 nm na região interlamelar (He et al., 1998). Como os canais sinusoidais microporosos presentes nas monocamadas são mantidos, o material passa então a exibir propriedades combinadas que são características destes dois tipos de porosidade.

O segundo material derivado da MCM-22(P) intumescida é a ITQ-2, desenvolvida por Corma e colaboradores a partir da separação das lamelas por sonicação, seguida de tratamento ácido e posterior calcinação (Corma et al., 1998). O sólido resultante consiste em monocamadas MWW com 2,5 nm de espessura, organizadas de forma randômica ou num arranjo do tipo “castelo de cartas”, o que faz com que sua área superficial externa seja bastante elevada, atingindo valores superiores a 700 m<sup>2</sup>/g (Corma et al., 2000). A estrutura peculiar da ITQ-2 é caracterizada pelo elevado número de semicavidades em sua superfície externa, o que facilita a adsorção de moléculas com maiores dimensões.

A MCM-22 é uma zeólita com alto teor de silício obtida exclusivamente de forma sintética, desenvolvida e patenteada em 1990 por pesquisadores da Mobil Oil Corporation, atualmente ExxonMobil (Rubin; Chu, 1990). Em virtude de sua estrutura peculiar e de seu notável desempenho catalítico em diversas reações de interesse industrial, a MCM-22 tem sido objeto de intensa investigação nas últimas décadas, tanto em relação às condições de síntese quanto à sua aplicação como catalisador ou adsorvente (Masters; Maschmeyer, 2011).

A estrutura cristalina da MCM-22 é obtida a partir de um precursor em camadas, MCM-22 (P). Esse material obtido após tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, onde cada lamela é constituída por uma dupla camada contendo o canal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW, que durante a calcinação a temperaturas elevadas (~ 450 °C) se condensam originando a cavidade MWW completa e eliminando o direcionador de estrutura (Lawton et al., 1998; Narkhede & Gies, 2009).

Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido e publicado alguns trabalhos sobre a preparação de vários tipos de zeólitas (Leite, 2007; Leite, Sousa & Rodrigues, 2009; Silva et al., 2010; Barbosa et al., 2010; Sousa et al., 2010; Barbosa, 2011; Silva, 2012; Barbosa et al., 2012; Santos et al., 2012; Barbosa et al., 2012; Rodrigues et al., 2015; Lima, 2015; Silva & Rodrigues, 2015; Santos et al., 2015; Lima et al., 2015; Severo et al., 2016; Quintela, 2016; Silva et al., 2019; Silva et al., 2019; Silva et al., 2019; Silva et al., 2019; De Paula et al., 2019; Silva et al., 2020; Araújo Filho et al., 2021 ).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar o precursor ((P)MCM-22) assim como realizar modificações térmica, deslaminação e acidificação.

## 2. Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

### 2.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes e solventes foram comprados a partir de fornecedores comerciais e utilizados como recebidos (sem nenhuma purificação) incluindo Hidróxido de sódio (97 %, Merck), Aluminato de sódio (50-56 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, máximo 0,05 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40-45 % Na<sub>2</sub>O, Riedel de Haën), Hexametilenoimina (HMI) (99 %, Aldrich), Sílica (98 %, Aerosil 380, Degussa),

Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99 %), Hidróxido de tetrapopilamônio (TPAOH, Marca) e Ácido clorídrico (HCl, 37 %).

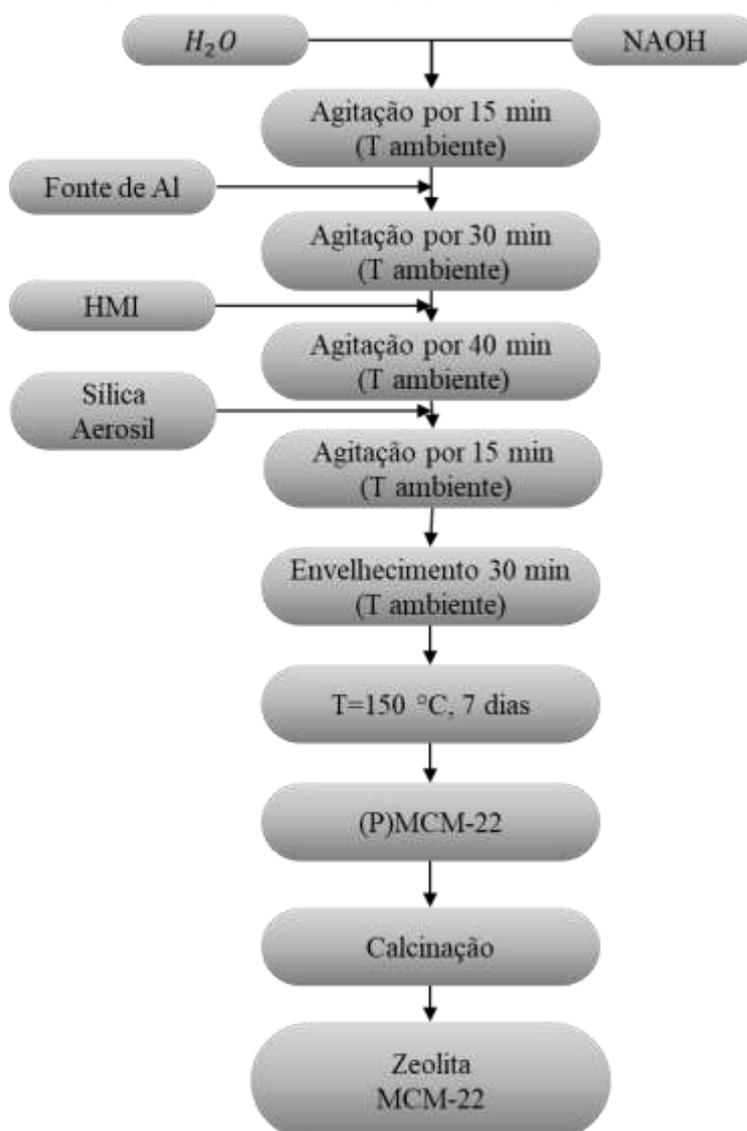
## 2.2 Síntese do precursor (P)MCM-22

A metodologia utilizada foi baseada no trabalho dos autores (Rodrigues et al., 2015). Foi preparada uma solução de hidróxido de sódio com 1,93 g dissolvidos em 415 g de água deionizada. A esta solução foi adicionado 3,11 g de aluminato de sódio, até total dissolução. Em seguida, adicionou 25,40 g do direcionador (HMI), gota a gota por 40 minutos e 30,70 g da sílica. Este último reagente foi acrescido durante um período de 30 min. O gel de síntese resultante foi envelhecido por 30 minutos sob agitação mecânica. Ao final do envelhecimento, o gel de síntese foi transferido para uma autoclave com cadinho de teflon e levada à estufa, pré-aquecida a 150 °C por um período de 7 dias.

Após o tratamento hidrotérmico, o material obtido foi lavado com água destilada até um pH neutro. Em seguida, a amostra passou por um processo de secagem em estufa numa temperatura de 60 °C.

Uma representação esquemática da metodologia utilizada para a síntese do precursor está apresentada na Figura 1.

**Figura 1.** Esquema do procedimento de preparação do precursor (P)MCM-22.



Fonte: Autores.

### 2.3 Calcinação do precursor (P)MCM-22 – obtenção da zeólita MCM-22

Para obtenção da zeólita MCM-22 parte do material precursor foi submetido ao processo de calcinação a uma temperatura de 550 °C para remoção do direcionador estrutural (HMI). O material foi posto em um forno mufla com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

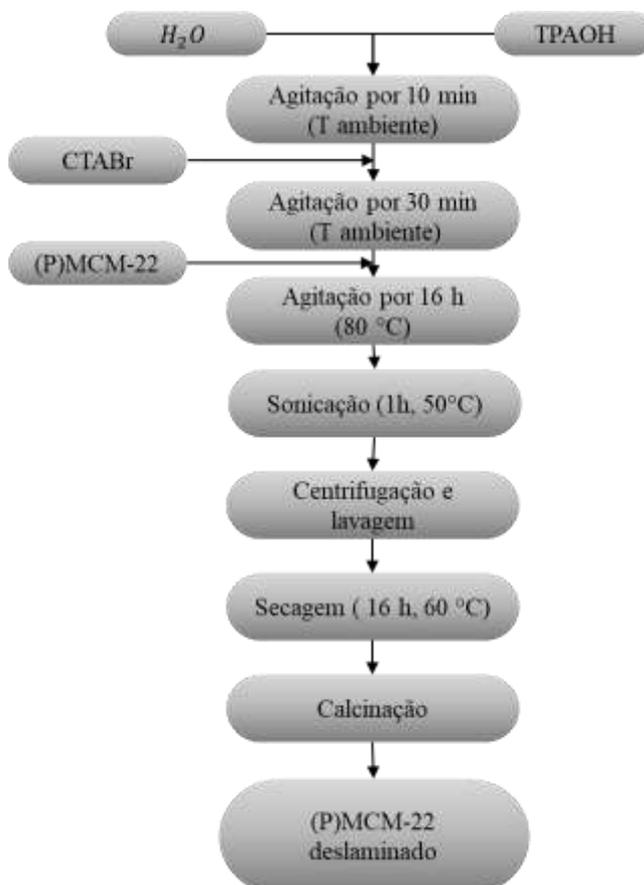
### 2.4 Procedimento da deslaminação da (P)MCM-22

Parte do material precursor foi deslaminada. Inicialmente, 27 g de precursor (P)MCM-22 foram misturados com 105 g de uma solução aquosa de CTABr (29 % em peso) e 33 g de uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 40 % em peso). A solução resultante foi submetida a refluxo durante 16 h a 80 °C. Em seguida, para forçar a separação das camadas, o material foi colocado num banho ultrassom (50 W, 40 kHz) durante 1 h. A separação da fase sólida foi realizada por acidificação do meio com ácido clorídrico concentrado (HCl, 37 %) até o pH ser inferior a 2, e então a amostra foi centrifugada (5000 RPM) e conduzida ao processo de secagem à 60 °C. Após secagem a amostra foi calcinada a 540 °C e submetida a caracterização (Corma, et al., 1999; Narkhede; Gies, 2009; Silva, et al., 2013).

A calcinação foi realizada em duas etapas num forno mufla. A primeira etapa consistiu num aquecimento da amostra sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g.min, da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético (segunda etapa). Nesta etapa, o aquecimento sob fluxo contínuo de ar sintético ocorre a 2 °C/min da temperatura de 200 até 500 °C, permanecendo nestas condições por 120 minutos.

O esquema do procedimento de deslaminação está representado na Figura 2.

**Figura 2.** Esquema do procedimento de deslaminação do precursor (P)MCM-22.

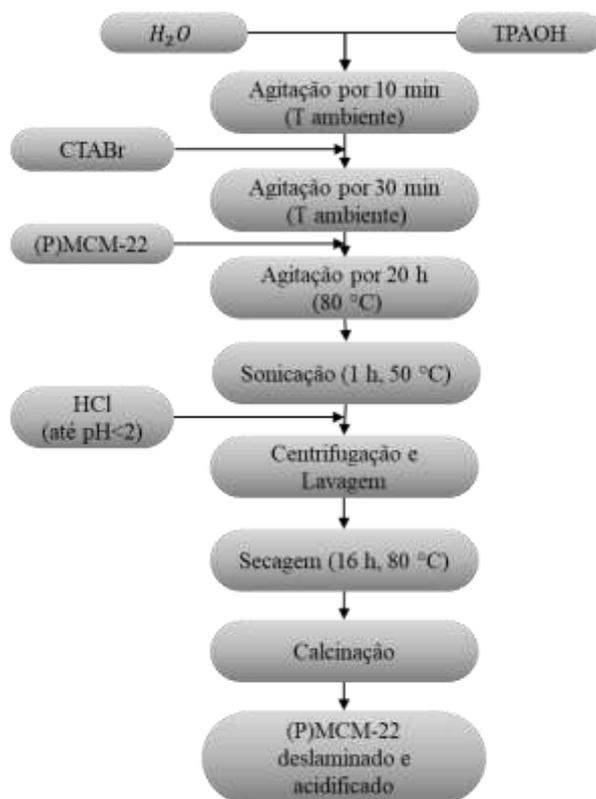


Fonte: Autores.

## 2.5 Procedimento da deslaminção e acidificaço da (P)MCM-22

Um esquema do procedimento da metodologia utilizada para a deslaminção e acidificaço é apresentada na Figura 3.

**Figura 3.** Esquema do procedimento de preparaço do precursor lamelar (P)MCM-22, deslaminção e acidificaço.



Fonte: Autores.

## 2.6 Caracterizaço

### 2.6.1 Difrãço de raios X (DRX)

Difrãço pode ocorrer sempre que a condiço de Bragg for satisfeita (Equaço 3). Esta equaço impõe muitas restriço sobre o comprimento de onda  $\lambda$  e o ângulo  $\theta$  para um dado cristal. Com radiaço monocromática, um arranjo de um simples cristal num feixe de raios X não produzirá qualquer feixe difratado. Para satisfazer a condiço de Bragg é preciso variar ou o comprimento de onda ou o ângulo de difrãço durante o experimento.

Foi utilizado o método do pó. Neste, o cristal a ser examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado no curso de um feixe de raios X. Cada partícula do pó é um cristal muito pequeno e orientado randomicamente em relaço ao feixe incidente. Apenas por acaso algumas partículas estão corretamente orientadas de modo que o plano (100), por exemplo, possa refletir o raio incidente. Outras partículas estarão orientadas para reflexões por outros planos. O resultado é que todas as famílias de planos serão capazes de refletir. A massa de pó é equivalente a um mono cristal que sofre rotaço em todos os eixos possíveis.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen}\theta \quad (1)$$

Em que:  $n$ : ordem de reflexão;  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;  $d_{(hkl)}$ : distância entre os planos;  $\theta$ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, um número de reflexões é gerado e cada um associado a um plano de rede (identificado pelos índices de Miller  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) e ocorrendo a uma posição angular  $2\theta$ , dependendo dos espaçamentos interplanares ( $d_{(hkl)}$ ) e em um comprimento de onda  $\lambda$  (Perego; Villa, 1998).

As análises foram realizadas num difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2 °/minuto.

### 2.6.2 Adsorção física de Nitrogênio

A área superficial específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em  $\text{cm}^2$  ou  $\text{m}^2$  por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa  $P/P_0$  formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área superficial específica é determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio.

A análise das propriedades texturais da argila foi determinada mediante adsorção física de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , usando o método de BET. O equipamento utilizado foi um analisador de área superficial ASAP 2020 da Micromeritics.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1 Difração de raios X

O material precursor (P)MCM-22, com 7 dias de cristalização, é comparado na Tabela 1, através de suas posições angulares ( $2\theta$ ), distâncias interplanares ( $d(\text{Å})$ ) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) com dados da literatura (Lawton et al., 1996).

**Tabela 1.** Principais picos característicos do material precursor (P)MCM-22.

<b>(P)MCM-22 (Este trabalho)</b>			<b>(P)MCM-22 (Lawton et al., 1996)</b>		
<b>Plano</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Plano</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>d (Å)</b>
002	7,78	11,36	002	6,53	13,53
100	8,20	10,78	100	7,14	12,38
101	9,06	9,76	101	7,94	11,13
102	10,78	8,20	102	9,67	9,14
111	13,88	6,38	111	12,85	6,89
201	15,53	5,70	201	14,70	6,02
202	20,33	4,37	202	15,85	5,59
300	21,00	4,23	300	19,85	4,47
300	23,56	3,78	300	22,53	3,95
220	26,03	3,42	220	24,98	3,57
310	27,06	3,29	310	25,98	3,43
310	27,5	3,24	310	26,56	3,36

Fonte: Autores.

Os dados resultantes dos difratogramas de raios-X do precursor (P)MCM-22 descrita na literatura (Lawton et al., 1996) e os obtidos neste trabalho, denominado (P)MCM-22 método estático, são comparados na Tabela 1, comprovando que o material precursor (P)MCM-22 método estático, resultou na obtenção do material tridimensional MCM-22.

### Parâmetros Cristalográficos

Na Tabela 2 são apresentados, respectivamente, os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos via difração de raios x, do material precursor e calcinado.

**Tabela 2.** Parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raio X para as amostras precursora e calcinada.

<b>Amostra Precursora</b>	<b>Parâmetros de rede (nm)</b>			<b>Volume da cela unitária (nm)<sup>3</sup></b>
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	
<b>(P)MCM-22</b>	1,3287	1,3287	2,0923	3,1990
<b>Amostras zeolíticas</b>	<b>Parâmetros de rede (nm)</b>			<b>Volume da cela unitária (nm)<sup>3</sup></b>
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	
<b>MCM-22</b>	1,3303	1,3303	2,2273	3,4134

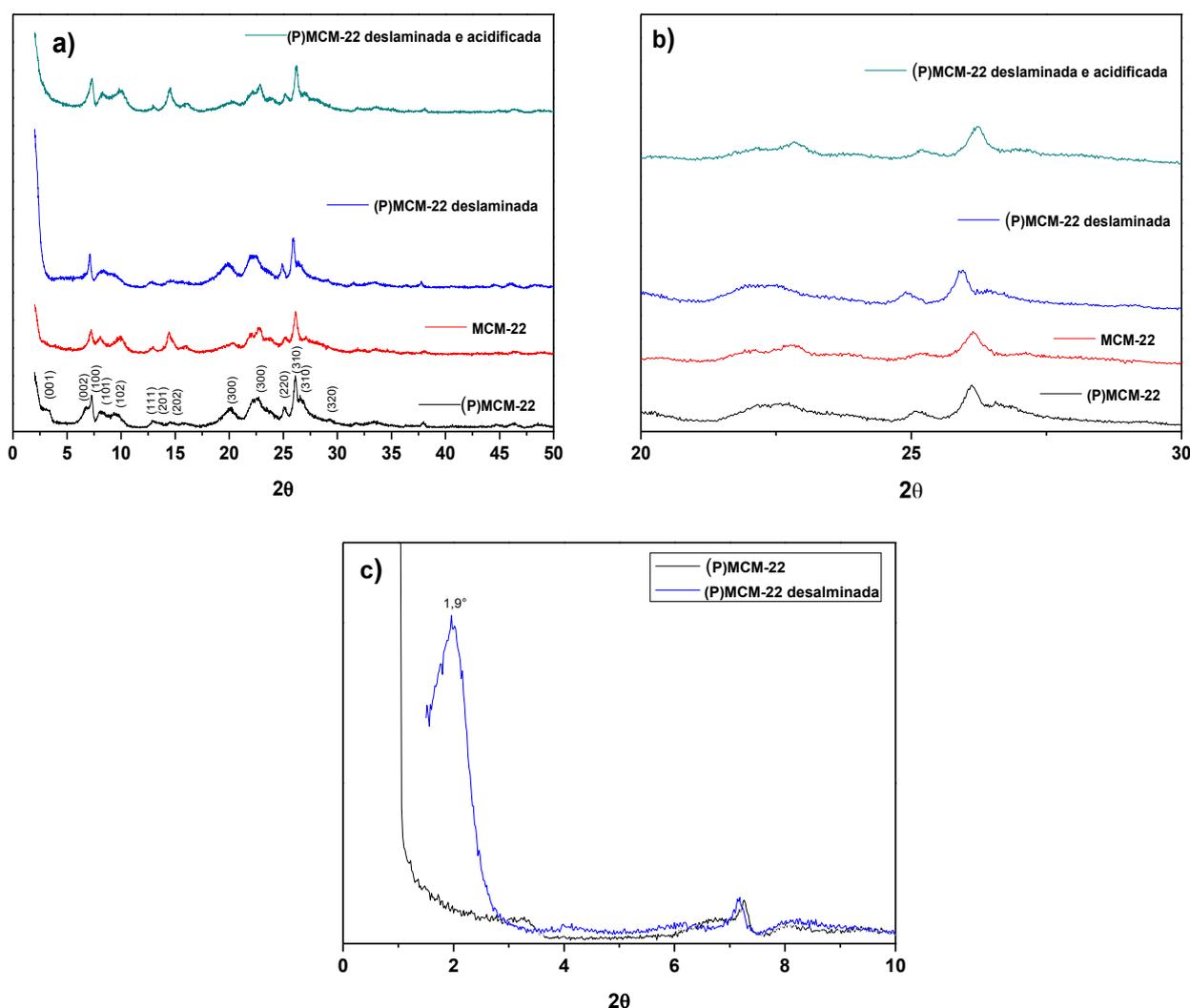
Fonte: Autores.

A zeólita MCM-22 possui um sistema cristalino hexagonal, onde  $a = b \neq c$ . Ao avaliar estes parâmetros, antes e após a calcinação, verifica-se que os parâmetros  $a$  e  $b$  não sofre alteração significativa, enquanto o valor de  $c$  diminui. Essa alteração é característica da zeólita MCM-22 após o processo de calcinação, que elimina o direcionador orgânico (HMI) (Lawton et al., 1998, Leite, 2011).

Os valores obtidos neste trabalho apresentam-se similares aos relatados na literatura:  $a = 1,4270$  nm e  $c = 2,6800$  nm para o precursor;  $a = 1,4251$  nm e  $c = 2,519$  nm para a zeólita (Lawton *et al.*, 1996, Leite, 2011).

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas de raios X do material precursor ((P)MCM-22), da zeólita MCM-22, (P)MCM-22 deslaminada e (P)MCM-22 deslaminada e acidificada.

**Figura 4.** Difratogramas de raios X das amostras com varredura até alto ângulo a) 0 – 50°, b) ampliadas em 20 – 30° e c) com varredura em baixo ângulo 1- 10°.



Fonte: Autores.

### (P)MCM-22

A intercalação da hexametilenoimina (HMI) entre as camadas da amostra precursora conduz ao surgimento do pico indexado (002) em  $2\theta = 6,56^\circ - 7,78^\circ$ , comprovando a morfologia de camadas lamelares característica deste material

(Ravishankar, et al., 2005). A formação do precursor foi então comprovada por seu difratograma de raios X apresentado na Figura 2a, o qual está em concordância com os trabalhos relatados na literatura (Lawton et al., 1996; Calgaroto et al., 2011; Carriço, et al., 2013; Elyassi, et al., 2014; Rodrigues, et al., 2015) mostrando tratar-se do precursor da zeólita MCM-22.

### **MCM-22**

A zeólita MCM-22 é formada a partir da calcinação de seu precursor lamelar, PMCM-22. A mudança estrutural pode ser observada no difratogramas do material após a calcinação. Os picos da difração desse material são comparados com o difratograma do precursor lamelar PMCM-22 apresentado na Figura 4a. É possível observar que o difratograma da zeólita MCM-22 não mostram os picos 001 e 002 (Figura 7a), típico da topologia MWW (Concepción, et al., 2004).

Depois de calcinada, a estrutura lamelar desaparece após condensação das camadas e a estrutura cristalina é obtida. Essa mudança estrutural é observada pelo desaparecimento do pico indexado (002) da amostra precursora (Leite, 2011).

Os picos de difração para a zeólita MCM-22 são consistentes com o padrão de difração da MCM-22 (JCPDS 48-0075), indicando que a amostra bem estruturada foi formada.

### **(P)MCM-22 deslaminada**

No difratograma de raios X é importante observar o aparecimento de um pico intenso em  $2\theta = 1,9^\circ$  na amostra ITQ-2NC, provavelmente referente ao aumento no espaço interlamelar com o posicionamento de íons  $\text{CTA}^+$  nesta região (Figura 4c).

### **(P)MCM-22 deslaminada e acidificada**

Observa-se uma ampliação dos picos 100, 220 e 310 a  $2\theta = 7^\circ\text{-}32^\circ$ , essas modificações sugerem a ocorrência de deslaminação, induzindo, assim, uma redução significativa na ordem de longo alcance da estrutura (Hao, et al., 2014). Observa-se o deslocamento e alargamento do pico na região  $\sim 26^\circ$  durante o processo de deslaminação e calcinação, indicando uma alteração na estrutura lamelar (Figura 4b).

O processo de deslaminação do precursor PMCM-22 pode ser caracterizado em termos da alteração da ordem à longa distância. A intercalação com CTABr causa a separação espacial das lamelas mas mantém a correlação entre elas, enquanto a sonicação tem a função de quebrar essa ligação entre as lamelas mantendo a ordem à curta distância (Corma, et al., 1999).

## **3.2 Adsorção Física de $\text{N}_2$**

As amostras de zeólitas MCM-22, (P)MCM-22 deslaminada e (P)MCM-22 deslaminada e acidificada foram submetidas à adsorção física de nitrogênio para determinação da área superficial específica ( $A_{\text{BET}}$ ), área superficial externa ( $A_{\text{ext}}$ ) e do volume de microporos ( $V_{\text{mic}}$ ) presentes nas estruturas (Tabela 3). O volume de microporos ( $V_{\text{mic}}$ ) e a área superficial externa ( $A_{\text{ext}}$ ) foram calculados através do método t-plot. A área superficial específica ( $A_{\text{BET}}$ ) foi calculada pelo método BET.

**Tabela 3.** Análise textural das zeólitas MCM-22 calcinada e ITQ-2.

Amostras	Volume		Area	
	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$A_{ext}$
	t-plot	BJH	BET	(m <sup>2</sup> /g)
MCM-22	0,11	0,06	339	96
(P)MCM-22 deslaminada	0,11	0,10	394	162
(P)MCM-22 deslaminada e acidificada	0,12	0,10	448	187

Fonte: Autores.

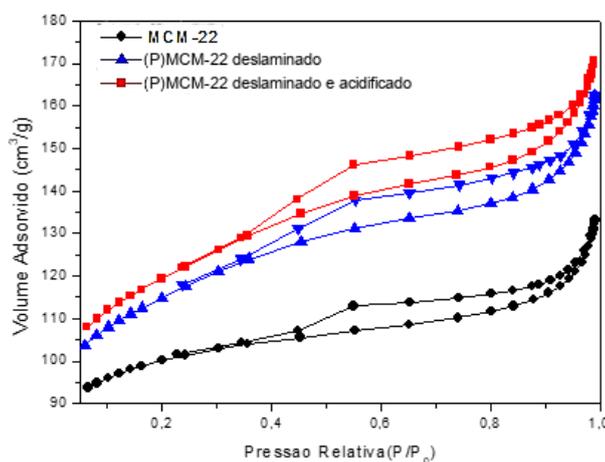
A amostra calcinada (MCM-22) apresentou valor de área superficial específicas ( $A_{BET}$ ) de 339 m<sup>2</sup>/g. Este valor está dentro de uma faixa considerada característica para as zeólitas MCM-22, que geralmente variam entre 310 e ~450 m<sup>2</sup>/g para a síntese estática, e se apresentou de comum acordo com os valores obtidos na literatura (Ravishankar et al., 2005; Carriço, et al., 2013; Elyassi, et al., 2014). Essa zeólita MCM-22 exibe um valor de área externa de 96 m<sup>2</sup>/g, enquanto o valor da área superficial específica total é 447 m<sup>2</sup>/g, ou seja, aproximadamente 28 % da área superficial específica pode ser atribuída a área superficial externa (Ravishankar et al., 2005).

O volume de microporos da zeólita MCM-22, sem impurezas ou material amorfo, é de ~0,20 cm<sup>3</sup>/g (Marques et al., 1999). O volume de microporo ( $V_{mic}$ ) encontrado para a amostra calcinada é 0,11 cm<sup>3</sup>/g. Isto indica que a zeólita MCM-22 apresentou uma contaminação por material amorfo.

Ao comparar as referidas áreas nota-se um aumento significativo tanto para a amostra (P)MCM-22 deslaminada (394 m<sup>2</sup>/g) quanto para a amostra (P)MCM-22 deslaminada e acidificada (448 m<sup>2</sup>/g). Essas diferenças nos valores de áreas superficiais específicas se dão principalmente pelo aumento da área externa do material onde se obteve um aumento de 162 m<sup>2</sup>/g para a amostra (P)MCM-22 deslaminada e 187 m<sup>2</sup>/g para a amostra PMCM-22 deslaminada e acidificada. O fato do valor da área superficial externa da PMCM-22 deslaminada e acidificada ser cerca de duas vezes maior do que a MCM-22 sugere que o material preparado aqui é principalmente formado por camadas individuais (Jung, et al., 2007).

Na Figura 5 estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção das amostras MCM-22, (P)MCM-22 deslaminada e (P)MCM-22 deslaminada e acidificada.

**Figura 5.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras.



Fonte: Autores.

A zeólita MCM-22 sintetizada apresentou isotermas de adsorção do tipo I, típico de materiais microporosos (Xue, et al., 2014). Também é possível observar a presença de mesoporos secundários, caracterizada pela histerese em pressões relativas mais elevadas e pelo aumento na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido quando P/P<sub>0</sub> tende a 1, devido a adsorção em multicamadas sobre a superfície externa dos cristais (Carriço, et al., 2013). Um loop, estreito e vertical, na região de pressões relativas próximo de 1, indicia a presença de alguns mesoporos largos (ou macroporos estreitos) em forma de fendas, onde ocorre a condensação do nitrogênio. Essas fendas são formadas, provavelmente, pela agregação de algumas partículas em forma de placas que originaram a esta estrutura (Marques et al., 1999; Corma et al., 2000).

As amostras (P)MCM-22 deslaminada e (P)MCM-22 deslaminada e acidificada exibem isotermas de adsorção tipo IV com um ciclo de histerese do tipo H<sub>3</sub> em P/P<sub>0</sub> > 0,4, indicando a presença de fendas em forma de mesoporos, o que é consistente com os resultados relatados pelos autores (Corma, et al. 1998; Hao, et al. 2014).

#### 4. Conclusão

Através da difração de raios x, foi possível verificar que o método de síntese estática foi efetivo na obtenção do material precursor e zeolítico (P)MCM-22. Observou-se a formação do precursor (P)MCM-22 com tempo de cristalização de 7 dias, apresentou típico espectro estrutural com picos característicos muito próximos aos encontrados na literatura.

Os difratogramas de raios X do material zeolítico e (P)MCM-22 deslaminado e acidificado mostrou uma alteração significativa da estrutura cristalina, apresentando um aumento na distância interplanar após intercalação da amostra com o CTABr seguida pela sonicação, indicando uma separação das camadas que compõem o material precursor (P)MCM-22. A análise textural, através da adsorção física de N<sub>2</sub>, corrobora com as análises de DRX, visto que ocorre um aumento significativo da área superficial externa deste material, indicando que houve uma deslaminação do material precursor.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas

#### Referências

- Abdullah, N. H., Shamel, K., Etesami, M., Chan, Abdullah, E., Abdullah, L. C. (2017). Facile and green preparation of magnetite/zeolite nanocomposites for energy application in a single-step procedure. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 218–26. <https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2017.05.028>.
- Araújo Filho, G. F. F., Araújo, A. B. F. S., Silva, L. R. B., Barros, T. R. B., Barbosa, T. S. B., De Paula, G. M., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2021). Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA. *Brazilian Journal of Development*, 7, 58748-58763. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-324>
- Barbosa, A. S. (2011). 81 p. Desenvolvimento de catalisadores a base de Pt, Ni e Ru suportados em zeólitas ZSM-5 mais resistentes a enxofre na aplicação de reforma de naftas ácidas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., Santos, E. R. F., Leite, R. C. N., & Rodrigues, M. G. F. (2012). Obtención de la zeólita MCM-22 através de la síntesis hidrotermal utilizando diferentes métodos. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 59-67.
- Barbosa, A. S., Lima, L. A., Sousa, B. V., Santos, E. R. F., & Rodrigues, M. G. F. (2010). Influence of Crystallization Time on Structural and Morphological Characteristics the Precursor of Zeolite MCM-22. *Materials Science Forum*, 660-66, 567 - 572. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.567>
- Barbosa, A.S., Santos, E.R.F., Leite, R.C.N., & Rodrigues, M.G.F. (2012). Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22. *Remap*. 7.3, 180–184.
- Calgaroto, C., Scherer, R. P., Calgaroto, S., Oliveira, J. V., Oliveira, D., Pergher, S. B.C. (2011). Immobilization of porcine pancreatic lipase in zeolite MCM 22 with different Si/Al ratios. *Applied Catalysis A: General*, 394, 101–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.032>

- Cariço, C. S., Cruz, F.T., Santos, M.B., Pastore, H.O., Andrade, M.C., Mascarenhas, A.J.S. (2013). Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.020>
- Cejka, J., Centib, G., Pariente, J. P. Roth, W. J. (2012). Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*, 179, 2-15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.006>
- Concepción, P., López, C., Martínez, A., Puentes, V. F. (2004). Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 And ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch Synthesis reaction. *Journal of Catalysis*, 228, 321-332. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.011>
- Corma, A. (2003). State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 216, 298-312. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00132-X)
- Corma, A., Fornés, V., Guil, J. M., Pergher, S. B., Maesen, T. L. M., Buglass, J. G. (2000). Preparation, characterization and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. *Microporous Mesoporous Materials*, 38, 301-309. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00149-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00149-9)
- Corma, A., Fornés, V., Martínez, T. J., Pergher, S. B. (1999). Delaminated Zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses. *Journal of Catalysis*, 186, 57-63. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2503>
- Corma, A., Fornés, V., Pergher, S. B., Maesen, T. L. M., Buglass, J. G. (1998). Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature*, 396, 353-356. <https://doi.org/10.1038/24592>
- Corma, A., Fornés, V., Pergher, S.B., Patent Ep 9605004, 1996.
- Cundy, C. S., Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates, and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
- Paula, G.M., De Paula, L. N. R., Lima, E. G., Silva, F. M. N., & Rodrigues M.G.F. (2019). Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando como fonte alternativa de sílica a argila Vermiculita. In *Anais do XXI Congresso Argentino de Catálisis*.
- Elyassi, B., Zhang, X., Tsapatsis, M., (2014). Long-term steam stability of MWW structure zeolites (MCM-22 And ITQ-1). *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.012>
- Hao, J., Wang, Y., Liu, G., Zhang, J., Li, Guoahu, L., Ma, X. (2014). Synthesis of ITQ-2 zeolite and catalytic performance in n-dodecane cracking. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22, 869-874. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.06.008>
- He, Y. J., Nivarthi, G. S., Eder, F., Seshan, K., Lercher, J. A. (1998). Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. *Microporous and Mesoporous Materials*, 25, 207-224. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00210-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00210-8)
- Jung, H. J., Park, S. S., Shin, C. H., Park, Y. K., Hong, S. B. (2007). Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolite. *Journal of Catalysis*, 245, 65 – 74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.015>
- Kresge, C. T., Roth, W. J., Simmons, K. G., Vartuli, J. C. (1992). WO Patent 92/11934.
- Lawton, S. L., Fung, A. S., Kennedy, G. J., Alemany, L. B., Chang, C., D., Hatzikos, G. H., Lissy, D. N., Rubin, M. K., Timken, H.-K. C., Steuernagel, S., Woessner, D. E. (1996) Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, 100, 3788-3798.
- Lawton, S. L., Leonowicz, M. E., Partridge, R. D., Chu, P., Rubin, M. K. (1998). Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23, 109-117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00057-2)
- Leite, R. C. N. (2007). 94p. Desenvolvimento de zeólitas do tipo MCM-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC. (2007). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Leite, R. C. N. Síntese Hidrotérmica de Zeólitas do Tipo MCM-22 com Rotas de Síntese com Mínimo de Direcionadores Orgânicos e Preparação de Catalisadores Níquel, Platina e Rutênio. (2011). 143p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Leite, R. C. N., Sousa, B. V., & Rodrigues, M. G. F. (2009). Static synthesis and characterization of MCM-22 zeolite applied as additive in fluid catalytic cracking operations, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 3, 75 - 82.
- Lima, L.A., De Paula, G.M., Nogueira, A.C., Quintela, P.H.L., & Rodrigues, M.G.F. (2015). Síntese de peneiras moleculares SBA-15, MCM-41 e zeólita Y a partir de cinzas de casca de arroz como fonte de sílica. In *Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.
- Lima, W. S. (2015). 103p. Desenvolvimento de catalisadores Co/Ru suportados na zeólita MCM-22 e destinados a aplicação na síntese de Fischer-Tropsch. (2015). Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Marques, A. L. S.; Monteiro, J. L. F.; Pastore, H. O. (1999). Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 131-145. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00099-2)
- Martínez, A., López, C., Márquez, F., Díaz, I. (2003). Fischer–Tropsch Synthesis of hydrocarbons Over Mesoporous Co/SBA-15 Catalysts: The influence of metal loading, Cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, 220, 486-499. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00289-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00289-6)
- Masters, A. F., Maschmeyer, T. (2011). Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 423-438.

- Narkhede, V. V., Gies, H. (2009). Crystal structure of MCM-22 (MWW) and its delaminated zeolite ITQ-2 from high-resolution powder X-Ray diffraction data: an analysis using Rietveld technique and atomic pair distribution function. *Chemical Materials*, 21, 4339-4346. <https://doi.org/10.1021/cm901883e>
- Quintela, P. H. L. (2016). 117p. Síntese da zeólita MCM-22 a partir de sistema reacional contendo sódio e potássio e desenvolvimento de catalisadores ácidos com topologia MWW modificada. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Ravishankar, R., Li, M. M., Borgna, A. (2005). Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today*, 106, 149-153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.123>
- Richards, R. Surfaces and nanomolecular catalysis. Taylor & Francis Group, LCC, 2006.
- Rodrigues, M. G. F., Barbosa, A. S., Coriolano, A. C. F., Silva, E. F. B., & Araujo, A. S. (2015) Evaluation of the acid properties of aluminossilicate MCM-22 material synthesized under static conditions. *Materials Science-Poland*, 33(1), 131-136. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0019>
- Roth, W. J. (2007). Synthesis of delaminated and pillared zeolitic materials. In: Čejka, J., Van Bekkum, H.; Corma, A.; Schuth, F. (eds). Introduction to zeolite science and practice. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 221-239. (*Studies in Surface Science and Catalysis*, v.168).
- Roth, W. J., Dorset, D. L. (2011). Expanded view of zeolites structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 32-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.007>
- Rubin, M. K., Chu, P. (1990). Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. U.S. Patent 4,959,325.
- Santos, E. R. F., Barbosa, A. S., Leite, R. C. N., & Rodrigues, M. G. F. (2012). Síntesis y caracterización de catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 35-45.
- Santos, E.R.F., Sousa, A.B., Leite, R.C.N., Laborde, H.M., Menezes, R.R., & Rodrigues, M.G.F. (2015). Preparation of Zeolite MCM-22 Using the Rice Husk Ash as Silica Source. *Materials Science Forum*, 805, 646-650. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.805.646>
- Severo, W.K.G., De Paula, G.M., Lima E.G., & Rodrigues M.G.F. (2016). Estudo da cristalização da zeólita ZSM-5 empregando fonte de sílica alternativa: cinzas de casca de arroz. In *Anais do 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.
- Silva, A. R., Guimarães, V., Carneiro, L., Nunes, N., Borges, S., Pires, J., Martins, A., Carvalho, A. P. (2013). Copper (II) Aza-Bis (Oxasoline) complex immobilized onto ITQ-2 and MCM-22 based materials as heterogeneous catalysts for the cyclopropanation of styrene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 231-241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.029>
- Silva, F. M. N., Silva, L. R. B., Silva, E. T. S.; & Rodrigues, M. G. F. (2019). Síntese da zeólita mordenita e modificação com CTMABr. Aplicação na remoção do corante Rodamina B. In *Anais do XXI Congreso Argentino de Catálisis*.
- Silva, F. N. M., Barbosa, T. L. A., Rodrigues, D. P. A., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Síntese da zeólita SAPO-34 e aplicação na remoção do corante reativo amarelo BF-3R. In *Anais do XXI Congreso Argentino de Catálisis*.
- Silva, F. N. M., Lima, E. G., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Evaluation of Catalysts Mordenite and MoO<sub>3</sub>/Mordenite in the Production of Biodiesel. *Materials Science Forum*, 958, 11-16.
- Silva, L. R. B., Barbosa, T. L. A., Bezerra, J. U. L., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Zeólita ZSM-5 não modificada e modificada com surfactante CTMABr: aplicação na remoção do corante amarelo BF-3R. In *Anais do 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito*.
- Silva, L. R. B., Barbosa, T. L. A., Bezerra, J. U. L., & Rodrigues, M. G. F. (2020). Síntese da Zeólita ZSM-5 para ser utilizada como adsorvente na remoção do corante reativo BF3r: influência do pH. In *Processos Químicos e Tecnológicos* (pp. 66 - 78).
- Silva, V. J. Síntese da zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch. (2012). Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Silva, V. J., Crispim, A. C., Queiroz, M. B., Menezes, R. R., Laborde, H. M., & Rodrigues, M. G. F. (2010). Structural and Morphology Characterization ZSM-5 Zeolite by Hydrothermal Synthesis. *Materials Science Forum*, 660-661, 543 - 548.
- Silva, V.J., & Rodrigues, M.G.F. (2015). Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite using kaolin as Si and Al source. *Materials Science Forum*, 805, 651-656.
- Sousa, A. B., Barbosa, A. S., Rodrigues, M. G. F., & Laborde, H. M. (2012). Preparation and characterization of zeolite ZSM-5 in the template: Effect of crystallization time on the structure and textural properties. *Materials Science Forum*, 727-728, 1233 - 1237.
- Yurekli, Y. (2016). Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nanoparticles impregnated polysulfone membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 53-64. <https://doi.org/10.1016/J.Jhazmat.2016.01.064>
- Zhang, J. et al. (2019). Mesopore differences between pillared lamellar MFI and MWW zeolites probed by atomic layer deposition of titania and consequences on photocatalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 276, 260-269.