

## Fontes alternativas para produção da zeólita MCM-22: Efeito do tipo de sílica

Antonielly dos Santos Barbosa<sup>1\*</sup>, Meiry Gláucia Freire Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: [\\*antoniellybarbosa@yahoo.com.br](mailto:*antoniellybarbosa@yahoo.com.br)

### Resumo:

Neste trabalho zeólitas MCM-22 foram produzidas com diferentes fontes de sílica alternativas de forma a tornar a produção mais econômica. Fontes convencionais (aerosil® e TEOS) e fontes alternativas (quartzo, casca de arroz) foram utilizadas. As zeólitas MCM-22 foram sintetizadas sob condições hidrotérmicas em sistemas com hexametilenoimina (HMI) como agente estruturante (direcionador). Os produtos formados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX-ED) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Conclui-se que a sílica produzida a partir da cinza da casca de arroz foi reativa suficiente para produzir a zeólita MCM-22 e a sílica do quartzo não possui reatividade química suficiente para produzir a zeólita MCM-22. Foi demonstrado que a fonte de sílica (TEOS, quartzo, aerosil®, e cinza de casca de arroz) influencia na produção da zeólita MCM-22, e é um parâmetro crucial.

**Palavras-chave:** Zeólita MCM-22, TEOS, sílica aerosil, quartzo, cinza de casca de arroz.

### INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura de canais e cavidades de dimensões nanométricas. As zeólitas vêm sendo extensivamente usadas em muitos processos industriais, principalmente como catalisadores, trocadores iônicos e peneiras moleculares (Lawton et al., 1996).

A zeólita MCM-22 é composta por camadas MWW unidas por ligações de hidrogênio entre os grupos silanois. A calcinação do precursor leva à condensação desses grupos silanoís, resultando em um cristal rígido. A MCM-22 é uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento, cuja porosidade complexa e incomum é devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes. O sistema microporoso da MCM-22 é composto de dois sistemas de canais bidimensionais separados. Os canais microporosos na direção [001] consistem em anéis retos de 10 membros com um diâmetro de tipicamente 5,6 Å. O segundo sistema de poros é criado quando dois cups localizados na superfície de camadas MWW adjacentes são conectados para formar um superciário. Estes grandes canais elipsoidais têm tipicamente 7,1 Å de diâmetro e 18,2 Å de altura. Os grandes canais são conectados uns aos outros através de anel de 10 membros (Delitala et al., 2008).

A zeólita MCM-22, geralmente é sintetizada a partir de um processo hidrotérmico que contém uma fonte de alumina, uma fonte de sílica e um agente estruturante orgânico (direcionador). A formação dos cristais zeolíticos é muito sensível as condições de reação, e o produto final é muitas vezes dependente da fonte de sílica selecionada (Leite, et al., 2009).

As condições de reação são muito importantes para a formação da zeólita e o produto final depende dessas condições reacionais, incluindo as fontes de sílicas inorgânicas, tais como, sílica aerosil, silicato de sódio, sílica coloidal e tetraetilortosilicato (TEOS), têm sido utilizados como precursores de zeólitas para a síntese de MCM-22 (Hernando et al., 2018). As fontes de silício, tais como sílica aerosil e silicato de sódio hidrolisam em condições básicas fortes e em tempos longos de síntese. Por outro lado, as fontes inorgânicas de sílica como o tetraetilortosilicato (TEOS) hidrolisam em meio ácido (Barbosa et al., 2012) e apresenta vantagens devido a sua natureza monomérica e moderada velocidade de hidrólise e, portanto, em tempos mais reduzidos de síntese.

A utilização do TEOS ou sílica aerosil, fontes convencionais, como fontes de sílica na síntese destes materiais onera o custo de produção. Portanto esta fonte pode ser selecionada a partir de critérios como disponibilidade, reatividade química e custo. Sob este aspecto é importante avaliar fontes alternativas de sílica, tais como, quartzo e a cinza da casca de arroz (Santos et al., 2015) que apresenta em sua composição elevado teor de sílica e são encontradas em abundância no Brasil, além de ser matérias-primas economicamente viáveis. Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV) tem desenvolvido diversas peneiras moleculares a partir de fontes alternativas (Leite et al., 2009, Barbosa et al., 2010, Barbosa et al., 2012, Rodrigues et al., 2015, Silva et al., 2015, Santos et al., 2015).

Dentro deste contexto, se torna evidente o interesse por rotas de síntese mais econômicas para produção da zeólita MCM-22, visando tecnologias limpas e ambientalmente corretas.

## **Experimental**

### **Ativação térmica e ácida da casca de arroz**

Ativação térmica da casca de arroz - A casca de arroz foi submetida ao tratamento térmico em mufla a uma temperatura de 600 °C por um período de 4 horas.

Ativação ácida da casca de arroz - A ativação foi realizada com ácido clorídrico (HCl) e as condições de trabalho foram: temperatura de 100 °C, tempo de contato de 2 horas, concentração de ácido 1M e razão massa da casca de arroz / volume de solução 25 g / 500 mL. Inicialmente, soluções aquosas foram preparadas com ácido clorídrico 1M (HCl), as quais foram adicionadas na amostra (seca e moída), que foi mantida em um recipiente de vidro. O material foi seco em estufa a uma temperatura de 60 °C ± 5 °C. Após 48 horas, os materiais foram desagregados e caracterizados.

### **Preparação da zeólita MCM-22SA – Sílica Aerosil**

Para síntese da zeólita MCM-22SA, método hidrotérmico (Barbosa et al., 2010), preparou-se uma solução de hidróxido de sódio, em seguida adicionou-se aluminato de sódio, sob agitação mecânica, para total dissolução do sal. Após a total dissolução, adicionou-se hexametilenoimina (HMI), gota a gota e por fim adicionou-se a sílica aerosil®, em pó, a solução. Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min, obtendo assim um gel, o qual foi envelhecido por 30 min sob agitação mecânica, a temperatura ambiente. Após o envelhecimento, mediu-se o pH em torno de 13. Em seguida o gel foi adicionado em autoclave e levado para a estufa a uma temperatura de 150°C por um período de 10 dias com a finalidade de obter a cristalização.

As zeólitas MCM-22 foram produzidas utilizando o método hidrotérmico, variando as fontes de sílica.

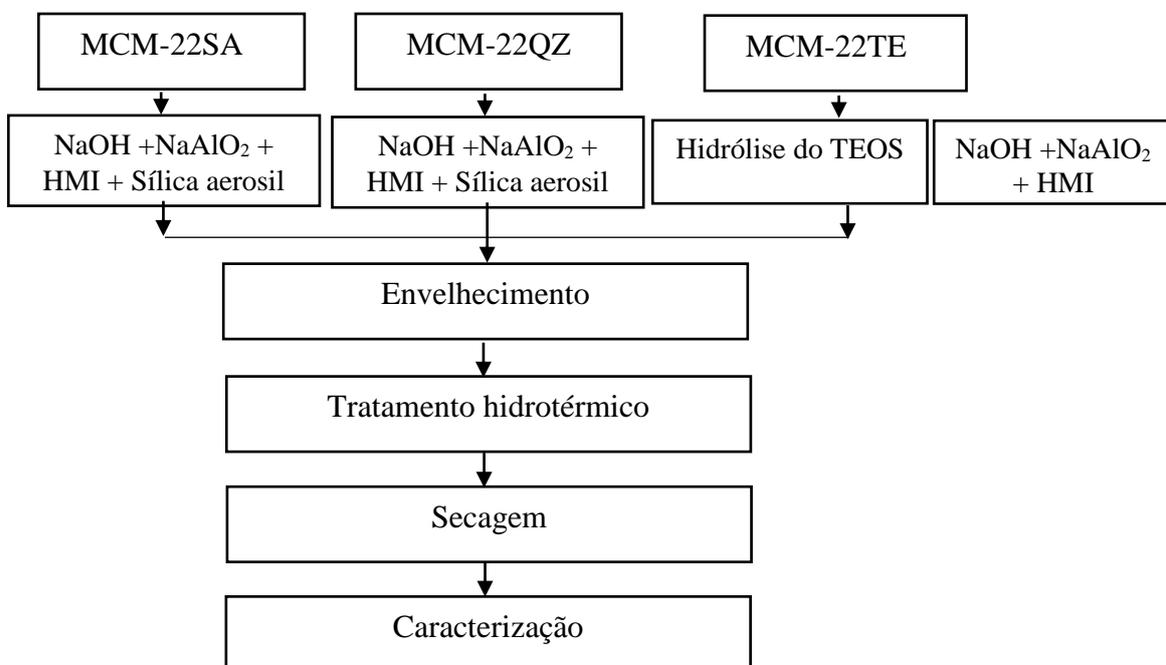
### **TEOS**

Inicialmente o tetraetilortosilicato (TEOS) foi hidrolisado a 90°C durante 4 horas com ácido clorídrico HCl com concentração de 0,30 M. Outra solução aquosa obtida pela mistura de 0,315 g de hidróxido de sódio, 0,415 g de aluminato de sódio, 3,44 ml de HMI e 8,4 ml de água foram adicionados ao gel e sob agitação mecânica durante 20 horas a temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, a mistura reacional com pH 12, foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável. As autoclaves foram levadas à estufa, pré-aquecida a 158°C, dando início ao tratamento hidrotérmico por um período de 4 dias.

## Quartzo

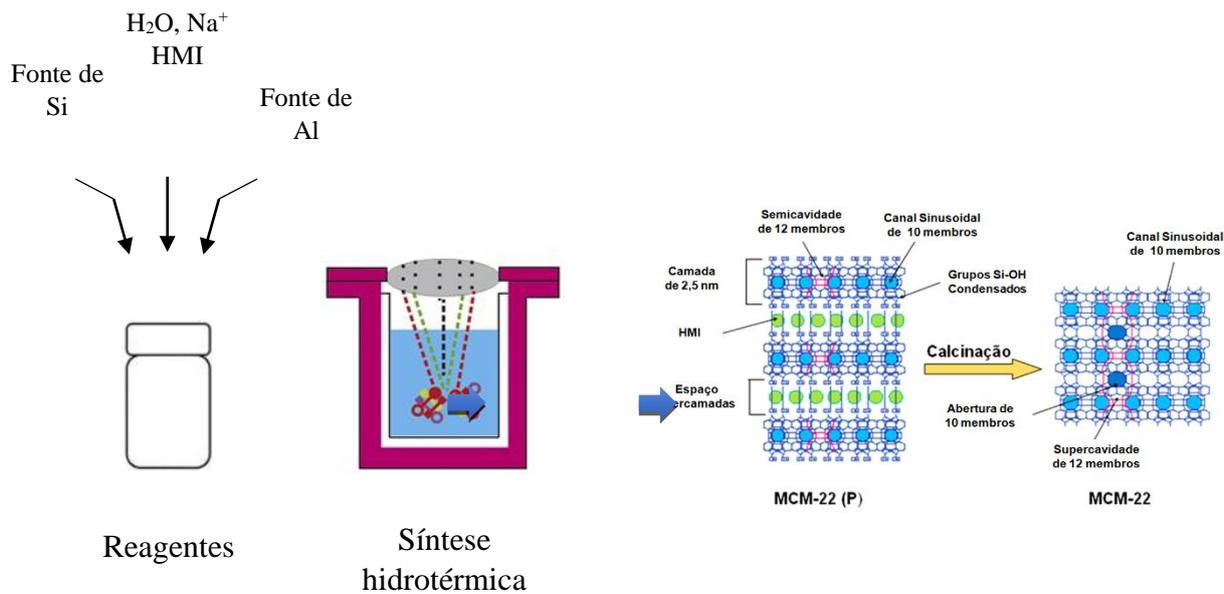
Para a preparação da zeólita MCM-22 utilizando quartzo como fonte de sílica, utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente (sílica aerosil), realizando-se a alteração na fonte de sílica, a sílica aerosil® foi substituída por quartzo, o qual foi passado em peneira de 150 mesh. Após o tratamento hidrotérmico, as amostras foram lavadas obtendo pH neutro. Posterior, a centrifugação foi realizada a secagem em estufa a 60°C durante 24 horas. As amostras secas passaram pela trituração em um almofariz e peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074mm). O processo de calcinação ocorreu em um forno mufla a uma temperatura de 650°C durante 7 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

O diagrama da produção das zeólitas MCM-22 está apresentado na Figura 1.



**Figura 1.** Etapas do processo de produção das zeólitas MCM-22.

A Figura 2 apresenta o esquema da autoclave utilizada para a síntese das zeólitas MCM-22 sintetizadas neste trabalho.



**Figura 2.** Esquema experimental utilizado para a síntese das zeólitas MCM-22.

### Caracterização

**Difração de raios X (DRX)** - método do pó, em difratômetro Shimadzu XRD-6000 radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 graus e tempo por passo de 1,000 s, ângulo 2 $\theta$  percorrido de 3 a 50°.

Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária foram determinados aplicando-se respectivamente as Equações 1 e 2 [24], sabendo-se que a cela unitária da MCM-22 pertence ao sistema cristalino hexagonal, em que os parâmetros  $a = b \neq c$ .

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

(Eq. 1)

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$$

(Eq. 2)

Onde:  $d(hkl)$  é a distância entre os planos de índice  $(hkl)$ ;  $(hkl)$  são os índices do plano cristalográfico ou índices de Miller;  $(a, b, c)$  são os parâmetros de rede; e  $V$  é volume de cela unitária.

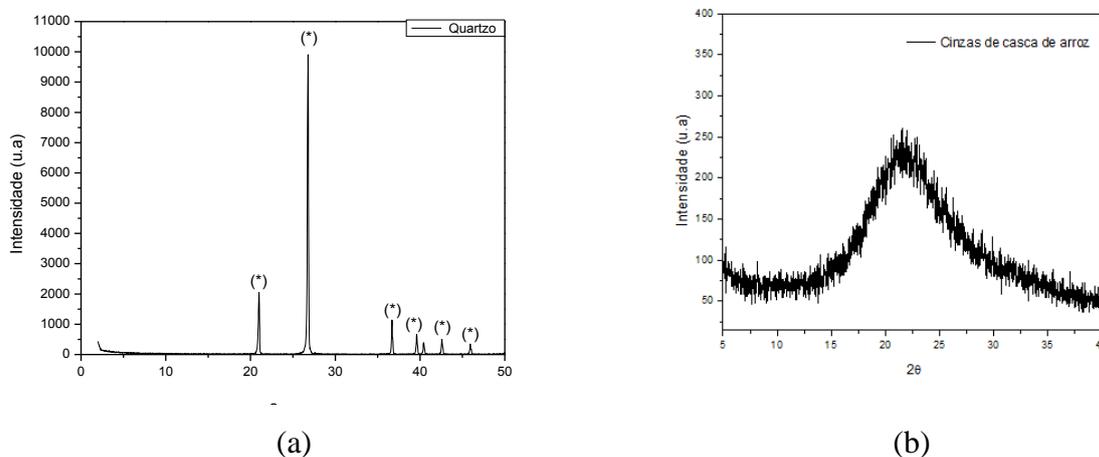
**Fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX-ED)** - determinação da composição química em termos qualitativos e semiquantitativo, em

espectrômetro de raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** - As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das matérias-primas utilizadas para a síntese das zeólitas MCM-22: quartzo e cinza de casca de arroz estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Difratogramas (a) quartzo, onde os (\*) correspondem aos picos característicos deste material (Quartzo); (b) Cinza de casca de arroz, utilizados para a síntese da zeólita MCM-22.

Mediante a análise da Figura 3a, observam-se claramente os picos relacionados ao quartzo, onde os mesmos apresentam-se bem definidos e identifica-se que o principal pico que se localiza na abscissa denominada  $2\theta$  apresentando um valor entre  $25$  e  $30^\circ$  está extremamente intenso. Observa-se também um pico extremamente acentuado entre a distância correspondente a  $2\theta = 25,0^\circ$  e  $2\theta = 30,0^\circ$ , este pico é característico do quartzo como a fonte de silício, onde o mesmo não obteve um alto índice de reatância, restando assim quartzo não reagido. Mediante a alta intensidade desse pico (310) percebe-se uma supervalorização do mesmo, em relação aos demais picos.

A cinza contém sílica na forma amorfa, o que indica que o método de produção não favoreceu a cristalização da sílica. A presença de sílica amorfa (reativa) ou cristalina (pouco reativa) está diretamente relacionada à temperatura e ao método de produção de cinzas. Quando a

temperatura de queima da cinza da casca de arroz é baixa ou quando o tempo de exposição a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa (Della et al., 2001).

De acordo com o padrão de difração de raios-X pode ser observado que, os dados da literatura (Petkowicz et al., 2008), pode-se presumir que a cinza obtida apresentará alta reatividade, devido à ausência de materiais cristalinos.

As análises elementares semi-quantitativa da sílica do quartzo e da cinza de casca de arroz são listadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química das matérias-primas: quartzo e cinza de casca de arroz.

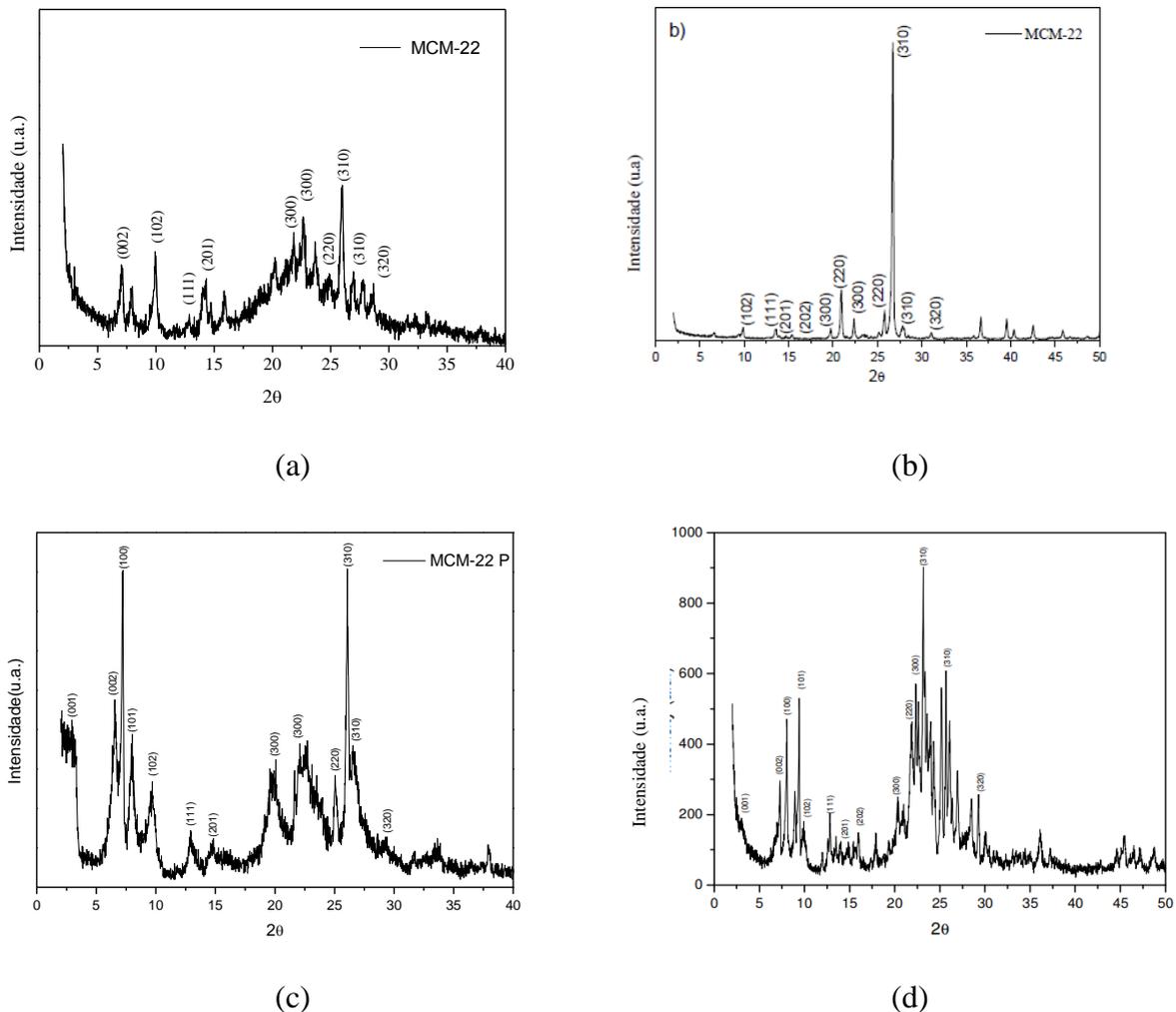
Componentes (%)	Quartzo	Cinza de casca de arroz
SiO <sub>2</sub>	97,82	96,16
Impurezas	2,18	3,84

A cinza de casca de arroz obtida neste trabalho é composta principalmente de SiO<sub>2</sub>, 96,16%. Uma composição típica de casca de arroz contém 92-96% de SiO<sub>2</sub>. Comparado com a literatura, este dado mostra que a quantidade de SiO<sub>2</sub> está dentro do intervalo para este tipo de material (Singer et al., 1971).

Baseado nos resultados de análise química (Tabela 1), verificou-se que a sílica (SiO<sub>2</sub>) é o composto predominante das cinzas de casca de arroz ativada (96,6 %). A predominância da sílica de acordo com Cordeiro *et al.* (2008) se deve provavelmente ao silício adsorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar e do arrozeiro na forma de ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>).

Os difratogramas das zeólitas MCM-22 sintetizadas com diferentes fontes de sílica: convencionais (TEOS e sílica aerosil) e alternativas (quartzo e cinza de casca de arroz) estão apresentados na Figura 4.

Os difratogramas das zeólitas MCM-22 sintetizadas estão de acordo com resultados encontrado na literatura, sugerindo que os materiais obtidos apresentam uma boa cristalinidade (Lawton et al., 1996). A região  $2\theta = 6,5$  correspondente ao índice de Miller (002), é vista nas três amostras sintetizadas, confirma que a construção das estruturas em forma de anel são realmente zeólita MCM-22 (Yang et al., 2010).



**Figura 4.** Difractogramas de raios X das zeólitas MCM-22 com diferentes fontes de sílica (a) TEOS; (b) Quartzo; (c) Sílica aerosil; (d) cinza de casca de arroz.

A estrutura zeolítica MCM-22 pode ser vista, através dos principais picos, mais intensos, identificados pelos índices de Miller (Fig. 3), com picos correspondentes aos valores de  $2\theta$  em  $12,86^\circ$ ;  $14,41^\circ$ ;  $21,78^\circ$ ;  $22,68^\circ$ ;  $24,79^\circ$  e  $25,93^\circ$ , que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association), são picos típicos de zeólita MCM-22.

A substituição da sílica aerosil por outras fontes de sílica, como o quartzo e TEOS, durante a preparação do gel de síntese conduziu a formação da zeólita, com picos característicos da zeólita MCM-22, porém é observado um pico acentuado em  $2\theta = 26,70^\circ$  (Fig. 3b) referente ao mineral quartzo, uma possível e

provável explicação para este fato é que a sílica oriunda do quartzo não reagiu totalmente durante a síntese hidrotérmica.

A Tabela 2 mostra os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume da cela unitária) obtido por difração de raios X das zeólitas MCM-22 sintetizadas com diferentes fontes de silício: sílica aerosil, quartzo, TEOS e cinza de casca de arroz.

**Tabela 2.** Parâmetros cristalográficos obtidos por DRX para as zeólitas MCM-22.

Precusores	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) <sup>3</sup>
	a	b	C	
MCM-22 TE	1,45	1,45	2,62	4,77
MCM-22 QZ	1,43	1,43	2,65	4,69
MCM-22 SA	1,42	1,42	2,69	4,73
MCM-22 CCA	1,42	1,42	2,67	4,66

A zeólita MCM-22 tem um poro com estrutura hexagonal, esta simetria hexagonal é caracterizada por apresentar os parâmetros da cela unitária  $a = b \neq c$ . Este fato é confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 2, onde os valores para as zeólitas MCM-22 sintetizadas em estudo corresponde a aproximadamente  $a = b = 1,4$  e  $c = 2,6$ . Analisando os resultados obtidos, podemos observar que existem valores semelhantes da posição angular ( $2\theta$ ), distâncias interplanares  $d$  (Å) e parâmetros cristalográficos para as zeólitas em comparação com os dados relatados na literatura (Lawton et al., 1996).

Na Figura 5 são apresentadas imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura das Zeólitas MCM-2 produzidas com diferentes fontes de sílica, TEOS (TE), Quartzo (QZ) e Sílica aerosil (SA).

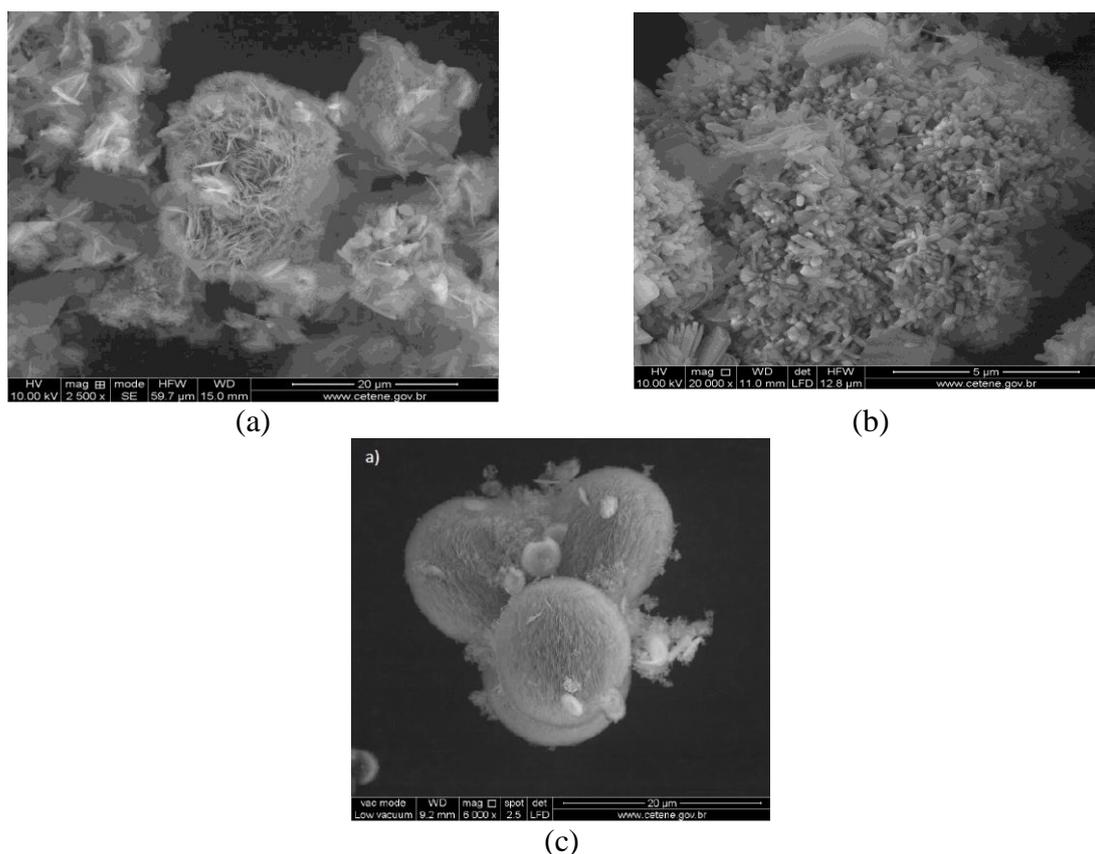
A partir da análise da Figura 5a, pode-se inferir que a amostra apresenta uma estrutura em forma de lâmina de espessura muito fina como relata Lawton et al., 1998. Fica evidente que a formação das esferas bem definidas não foi completa, ficando assim atribuída a esta não formação a mudança na sua fonte de sílica e a diminuição do tempo de cristalização para a formação do precursor zeolítico MCM-22.

Na imagem ilustrada na Figura 5b, pode-se observar que o material apresenta um sistema cristalino romboédrico que é característico do reagente utilizado na síntese o quartzo. O material é composto de partículas grandes e pequenas, essa diferença entre as dimensões das partículas se deve provavelmente ao tempo de tratamento hidrotérmico excessivo, que advindo disso, proporciona o maior crescimento das

partículas de MCM-22 na sua forma precursora formadas no início do tratamento. Observa-se também o quartzo que não conseguiu reagir completamente, evidenciando assim que a MCM-22 em sua forma pura não foi obtida, como se verifica na síntese em que a sílica aerosil foi utilizada.

A zeólita MCM-22 (Figura 5c) apresenta uma morfologia, cujas partículas finas crescem na forma de estruturas esféricas, resultante da aglomeração dessas partículas, com uma depressão na região central. De acordo com Ravishankar et al., (2005) essas esferas são perfeitamente definidas com aproximadamente 11  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Os resultados obtidos a partir das microscopias eletrônicas de varredura mostra que a morfologia da zeólita depende fortemente das fontes de sílica, ou seja, mostra a influência da fonte de sílica sobre a morfologia da zeólita MCM-22. Este comportamento pode ser observado ao comparar as Figuras 4a, 4b e 4c onde as amostras preparadas com diferentes fontes de sílica - sílica aerosil, quartzo e TEOS mostram morfologias bem diferentes (Barbosa et al., 2012).



**Figura 5.** Micrografias das zeólitas MCM-22 produzidas com diferentes fontes de sílica (a) TEOS (TE); (b) Quartzo (QZ) e (c) Sílica aerosil (SA).

## CONCLUSÃO

Neste estudo, as sílicas do quartzo e da cinza da casca de arroz amorfa foram usadas como fonte de sílica na produção da zeólita MCM-22 pelo método hidrotérmico. Além dessas fontes alternativas, as fontes convencionais tais como TEOS e sílica aerosil foram utilizadas.

Concluiu-se que o quartzo, apesar de apresentar alto teor de óxido de silício, não foi reativo quimicamente para formar a zeólita MCM-22. Fato este evidenciado pelas técnicas de DRX e MEV. E conclui-se também que as cinzas de casca de arroz produzidas no laboratório apresentam as seguintes características: (i) alto teor de óxido de silício, presente na forma amorfa, o que faz com que a casca de arroz fonte natural e renovável, (ii) como constituinte básico da sílica amorfa. A sílica obtida da cinza da casca de arroz é uma excelente matéria-prima para produção de zeólita MCM-22. Foi possível realizar com sucesso a zeólita MCM-22 com uma fonte alternativa de cinza de casca de arroz.

Portanto, a sílica produzida a partir da cinza da casca de arroz foi reativa suficiente para produzir a zeólita MCM-22 e a sílica do quartzo não possui reatividade química suficiente para produzir a zeólita MCM-22.

Foi demonstrado que a fonte de sílica (TEOS, quartzo, aerosil®, e cinza de casca de arroz) influencia na produção da zeólita MCM-22, e é um parâmetro crucial.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A.S., R.C.N. LEITE, SANTOS, E.R.F., RODRIGUES, M. G. F. Estudo da Influência do Método e do Tempo de Síntese no Processo de Cristalização do Precursor Lamelar da Zeólita MCM-22. XXII CICAT Congresso Iberoamericano de Catálisis. Viña del Mar. Chile, 2010.

BARBOSA, A.S., LIMA, L.A.; SOUSA, B.V.; SANTOS, E.R.F.; RODRIGUES, M.G.F. Influence of Crystallization Time on Structural and Morphological Characteristics the Precursor of Zeolite MCM-22. Materials Science Forum, 660-661, 567-572, 2010.

BARBOSA, A.S., R.C.N. LEITE, SANTOS, E.R.F., RODRIGUES, M. G. Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 7.3, 180–184, 2012.

- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R.; TAVARES, L.M.M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement & Concrete Composites*, 30, 410-418, 2008.
- DELITALA C., CADONI E., DELPIANO D., MELONI D., MELIS S., FERINO I., Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 1-10, 2008.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. *Química Nova*. v. 24, p. 778, 2001.
- 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., Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 3788-3798, 1996.
- LEITE, R.C.N.; SOUSA, B.V.; RODRIGUES, M.G.F. 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, 2009.
- PETKOWICZ, D.I.; RIGO, R.T.; RADTKE, C.; PERGHER, S.B.; SANTOS, J.H.Z. Zeólita NaA da casca de arroz e crisotila brasileiras *Materiais Microporosos e Mesoporosos*, 116, 548-554, 2008.
- RAVISHANKAR, R.; LI, M. M.; BORGNA, A. Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the fischer–tropsch synthesis. *Catalysis today*, V.106, P.149-153, 2005.
- RODRIGUES, M. G., BARBOSA, A.S., CORIOLANO, A.C.F.; SILVA, E.F.B.; ARAÚJO, A. Evaluation of the acid properties of aluminosilicate MCM-22 material synthesized under static conditions, *Materials Science-Poland*, 33(1), 131-136, 2015.
- SANTOS, E.R.F.; SOUSA, A.B.; LEITE, R.C.N.; LABORDE, H.M.; MENEZES, R.R.; RODRIGUES, M.G.F. Preparation of Zeolite MCM-22 Using the Rice Husk Ash as Silica Source, *Materials Science Forum*, 805, 646-650, 2015.
- SILVA, V.J.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite using Kaolin as Si and Al source, *Materials Science Forum*, 805, 651-656, 2015.
- SINGER, F.; SINGER, S. S. *Industrial Ceramic*, Chapman & Hall, Londres (1971) 1223.
- YANG, J., YANG, J. Y., ZHOU, Y., WEI, F., LIN, W. G., ZHU, J. H. Hierarchical functionalized MCM-22 zeolite for trapping tobacco specific nitrosamines (TSNAs) in solution. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1031-1036, 2010.