

# MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA CLINOPTILOLITA NATURAL POR MEIO DE TRATAMENTO COMBINADO (ÁCIDO-ALCALINO)

Modification of natural Clinoptilolite zeolite by combined treatment (acid-alkaline)

Vanessa Castro de Souza<sup>1</sup>; Jhonny Villarroel-Rocha<sup>2</sup>; Maria José Gomes de Araújo<sup>1</sup>; Karim Sapag<sup>2</sup>; Sibeles B. C. Pergher<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte Campus de Lagoa Nova, Natal - RN. *E-mail*: lelessacastro@hotmail.com

<sup>2</sup> Laboratório de Sólidos Porosos (LabSoP) - Universidad Nacional de San Luis Campus de San Luis - CEP: 5700 San Luis - San Luis - Argentina

Data do recebimento: 29/04/2019 - Data do aceite: 01/07/2019

**RESUMO:** As zeólitas são matérias com microporos bastante usadas em adsorção e catálise, porém o pequeno tamanho dos poros limita a aplicação quando se trata de adsorção de moléculas grandes. Nesse sentido, torna-se interessante modificar esses materiais naturais visando a novas aplicações, já que as zeólitas naturais apresentam baixo custo. A clinoptilolita natural foi tratada com ácido e posteriormente com base. Os materiais naturais e tratados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise química por fluorescência de raios X (FRX) e análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. Foi realizada uma análise estatística da influência dos parâmetros de tratamento nas propriedades dos materiais. A concentração de NaOH é o parâmetro de tratamento de maior influência nas propriedades dos materiais. Maior concentração de NaOH gera mais quantidade de aluminossilicatos (diminuindo a quantidade de clinoptilolita), aumenta a remoção de silício e, conseqüentemente, diminui a relação molar Si/Al, porém esse aumento da concentração gera diminuição nas propriedades texturais. Além disso, as regiões microporosas de algumas amostras foram caracterizadas por adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K. As condições de 0,1 mol/L de NaOH, 50 °C e tempos menores a 0,5 h foram determinadas para um maior aumento das propriedades texturais.

**Palavras-chave:** Zeólita Natural. Clinoptilolita. Tratamento Ácido-Básico. Acessibilidade.

**ABSTRACT:** Zeolites are micropore materials widely used in adsorption and catalysis, however, the small pore size limits the application for adsorption of large molecules. In this sense, it becomes interesting to modify these natural materials for new applications, since the natural zeolites present low cost. The natural Clinoptilolite was treated with acid and subsequently with base. Natural and treated materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence chemical analysis (XRF) and N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Analysis. A statistical analysis and the influence of the treatment parameters on the properties of the materials were carried out. The concentration of NaOH is the parameter of greater influence treatment in the properties of the materials. The higher concentration of NaOH gives more aluminosilicates (decreasing the amount of clinoptilolite), increases silicon removal, consequently the Si/Al molar ratio, but this increase in concentration leads to decrease in textural properties. The microporous region of some samples was characterized by CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K. The conditions of 0.1 mol/L of NaOH, 50 °C and times shorter than 0.5 h were determined for a greater increase of textural properties.

**Keywords:** Natural Zeolite. Clinoptilolite. Acid-alkaline Treatment. Accessibility.

## Introdução

Os materiais zeolíticos se encaixam na classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em microporosos (poros menores que 2 nm), com pequeno tamanho de poros, e isso limita as aplicações. Dessa forma, tornam-se interessantes as modificações nesses materiais para se obter, por exemplo, materiais hierárquicos, que nada mais é do que inserir mesoporosidade (poros entre 2 - 50 nm) nos materiais microporosos de forma que haja interconexão entre esses poros, gerando assim uma maior acessibilidade (SU et al., 2003; GROEN et al., 2004; VERBOEKEND et al., 2011; ATES et al., 2016; MORADI et al., 2018).

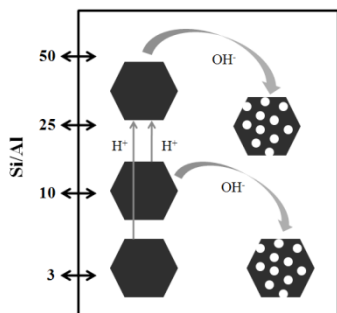
Vários tipos de modificações podem ser realizadas para aumentar as propriedades texturais e remoção de impurezas em zeólitas naturais, e assim gerar materiais com melhores características adsorventes. Dentre os

tratamentos utilizados, podemos mencionar o tratamento ácido (desaluminação) e o tratamento básico (remoção de silício) (KANG et al., 1998; WANG et al., 2009; AKGUL et al., 2011; ATES et al., 2012). Sendo a associação de tratamento ácido e básico favorável à formação de mesoporos em materiais zeolíticos (VERBOEKEND et al., 2011; VALTCHEV et al., 2013).

O tratamento alcalino é bastante eficaz para zeólitas que apresentam pouco alumínio (Si/Al entre 25 - 50), o que facilita a remoção de silício, acarretando a formação de mesoporos (5 a 20 nm) (GROEN et al., 2004; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008). Para materiais com relação Si/Al < 15, o alumínio impede a remoção de silício, limitando a melhoria das propriedades texturais (GROEN et al., 2004). Dessa forma, quando a relação Si/Al do material é baixa, o tratamento alcalino não ocorre com sucesso. Para materiais com relação Si/Al baixas, é mais viável a retirada de alumínio por meio de tratamento ácido (GROEN et al., 2005) que, quando

em baixas concentrações, podem remover impurezas e material amorfo de materiais zeolíticos; porém, quando em concentrações mais elevadas, gera a ruptura da ligação Si-O-Al, por ser eficiente na hidrólise, extrai alumínio e promove defeitos na estrutura, modificando a porosidade do material (CHAL et al., 2011). Além disso, o tratamento ácido pode retirar parte da acidez do material que é fornecida pelo alumínio da estrutura. Por isso, a relação molar Si/Al é fator importante para a escolha e aplicação de tratamentos ácidos e/ou básicos (TIAN et al., 2013). A Figura 1 apresenta um esquema de aumento/abertura de porosidade por meio de tratamentos ácidos, básicos e sequencial (ácidos e básicos), de acordo com a relação molar Si/Al.

**Figura 1** - Abertura/aumento de porosidade de acordo com a relação Si/Al (adaptada, VERBOEKEND et al., 2011)



A zeólita clinoptilolita apresenta razão molar Si/Al baixa ( $\sim 4$ ), o que acarreta em ineficácia para abertura de poros em condições de tratamento básico comumente usadas. A união de tratamentos (ácido-básico) pode ser uma alternativa, com o tratamento ácido gerando remoção de alumínio (aumento da relação Si/Al), e em seguida o tratamento básico removendo silício, gerando aumento do tamanho dos poros (Li et al., 2009; Huang et al., 2014). Dessa forma o trabalho tem como objetivo modificar uma zeólita natural a partir de um tratamento combinado para au-

mentar a acessibilidade do material visando ampliar o campo de aplicação das zeólitas naturais. As condições de tratamento serão avaliadas por planejamento experimental estatístico para analisar a função de cada uma nas propriedades finais do material.

## Material e Métodos

Foi usada a Zeólita Clinoptilolita proveniente de cuba, fornecida pela empresa Celta Brasil, com composição química de  $Al_2O_3 = 13,13\%$ ,  $SiO_2 = 73\%$ ,  $MnO = 0,03\%$ ,  $CaO = 4,38\%$ ,  $Fe_2O_3 = 2,45\%$ ,  $MgO = 1,3\%$ ,  $K_2O = 4,6\%$ ,  $TiO_2 = 0,32\%$ ,  $SrO = 0,05\%$ ,  $ZrO_2 = 0,03\%$ ,  $SO_3 = 0,06\%$  e  $Na_2O = 0,4\%$ .

Usou-se 2g de zeólita natural tratada com ácido nítrico a 4 mol/L, 90°C durante 4h (amostra denominada ZNac). Condições obtidas a partir do resultado do planejamento experimental ácido aplicado por Souza et al. (Under Review). Pesou-se a ZNac em balão de reação de fundo redondo de uma boca de 250 mL e adicionou 40 mL de hidróxido de sódio (0,1 a 3 mol/L) sob agitação (0,5 a 4 h) e temperatura (50 a 90°C). Realizou-se filtragem com bomba a vácuo e o sólido foi lavado com água destilada até alcançar  $pH \sim 7$ . Posteriormente, secou-se a 100°C durante 12 h (SOUZA et al., 2018). A Tabela I apresenta os experimentos realizados no tratamento básico com as devidas condições experimentais de cada ensaio. Realizou-se o planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  para 3 variáveis independentes (tempo, temperatura e concentração da base) com 3 pontos centrais gerando o total de 11 ensaios experimentais e as análises estatísticas foram realizadas pelo erro puro.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-2100F<sup>®</sup> com mapeamento por imagem de campo escuro anular (HAADF), operando a 200 kV, e as amostras

foram preparadas por meio da suspensão por ultrassonicação e decantadas em um *grid* de cobre revestido de carbono. A análise de Difrátograma de raios X foi realizada em um difractômetro Bruker D2 Phaser de 5° a 45° utilizando radiação Cu ( $\lambda = 0,154$  nm), um detector de Lynxeye (192 canais) e fenda divergente 0,02 mm. Os dados interpretados com auxílio do banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). A Fluorescência de raios X foi realizada em um equipamento Bruker S2 Ranger com radiação Pd or Ag anode Max. power 50 W, max. voltage 50 kV, max. current 2 mA, XFlash® Silicon Drift Detector.

As análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K foram realizadas em um Autosorb-1MP, Quantachrome Instruments (massa ~ 0,3g) e degaseificação a temperatura de 80°C durante 48h atingindo uma pressão final de 0,5Pa. O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) foi empregado para calcular a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) das amostras, por meio dos dados obtidos na adsorção de N<sub>2</sub> e os critérios propostos por Rouquerol et al. (1999) foram levados em consideração. O método  $\alpha_s$ -plot utilizando a sílica macroporosa LiChrospher

Si-1000 como material de referência (JARONIEC et al., 1999; VILLARROEL-ROCHA et al., 2013) foi utilizado para o cálculo do volume de microporos ( $V_{\mu p}$ ). A regra de Gurvich (ROUQUEROL et al., 2014) a uma pressão relativa de 0,98 obtido na adsorção de N<sub>2</sub> foi usado para mensurar o volume total de poros ( $V_{TP}$ ). A distribuição de tamanho de mesoporos foi obtida pelo método VBS (Villarroel-Barrera-Sapag) (VILLARROEL-ROCHA et al., 2011) para poros de geometria cilíndrica utilizando dados da dessorção de N<sub>2</sub>.

As análises de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K foram realizadas em um ASAP-2050, Micromeritics, e degaseificação a temperatura de 80 °C durante 10 h. O método Dubinin-Radushkevich (DR) (ROUQUEROL et al., 2014) foi utilizado para o cálculo do volume de microporos ( $V_{\mu p}(CO_2)$ ). O método Horvath-Kawazoe (HK) (HORVATH et al., 1983) foi usado para determinar a distribuição do tamanho de microporos.

## Resultados e Discussão

Na Figura 2.a) são observadas as principais reflexões da fase clinoptilolita ( $2\theta =$

**Tabela I** - Planejamento experimental sequencial realizado com hidróxido de sódio, com as zeólitas pré-tratadas com ácido nítrico

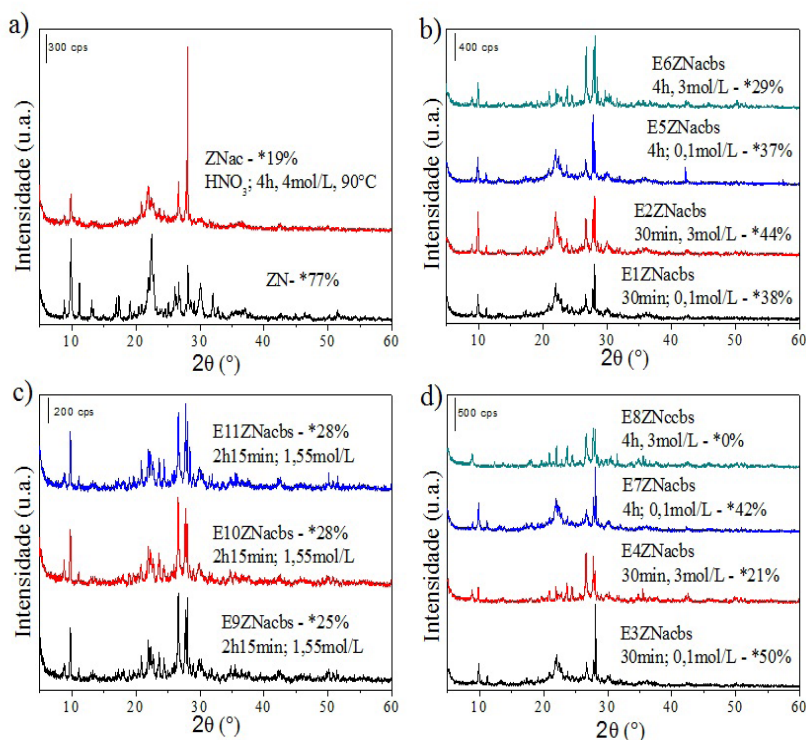
Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração (mol/L)
E1ZNacbs	0,50	50	0,10
E2ZNacbs	0,50	50	3,00
E3ZNacbs	0,50	90	0,10
E4ZNacbs	0,50	90	3,00
E5ZNacbs	4,00	50	0,10
E6ZNacbs	4,00	50	3,00
E7ZNacbs	4,00	90	0,10
E8ZNacbs	4,00	90	3,00
E9ZNacbs	2,25	70	1,55
E10ZNacbs	2,25	70	1,55
E11ZNacbs	2,25	70	1,55

9,9 °, 22,5 ° e 30 °) com 77% de clinoptilolita na zeólita natural. Quando se realiza o tratamento ácido há uma diminuição da quantidade de clinoptilolita (19 %) presente no material e formação de outras fases de aluminossilicatos de potássio, cálcio, sódio e magnésio devido à destruição da estrutura da clinoptilolita (ATES et al., 2016; DZIEDZICKA et al., 2015, LIU et al., 2014). Seguindo com o tratamento básico, há um aumento da quantidade de clinoptilolita para condições de tratamento que não apresenta todos os parâmetros severos; já para a amostra E8ZNacbs, que apresenta todos os parâmetros de tratamento a condições severas (3 mol/L, 90 °C, 4 h), há uma destruição completa da estrutura de clinoptilolita. Isso acontece porque a clinoptilolita é mais estável

(apresenta grande quantidade de silício) e só é destruída com tratamentos mais severos. O conteúdo de fases de aluminossilicatos de potássio, cálcio, sódio e magnésio nos materiais finais foram entre 50 e 79 %, exceto na amostra E8ZNacbs.

Na Figura 3 a) observa-se que a concentração e a interação da concentração com o tempo são os parâmetros que mais influenciam (efeito negativo) no percentual de clinoptilolita da amostra. Apenas a interação de concentração com tempo não é parâmetro significativo a 95% de confiança. Na Figura 3 b), c) e d) temos as superfícies de resposta, onde se nota que, para tempos de tratamento baixo (0,5h), a quantidade de clinoptilolita máxima no material é obtida quando temos temperaturas baixas e concentrações altas ou

**Figura 2** - Difratogramas da zeólita a) natural sem tratamento (ZN) e a clinoptilolita padrão; após o tratamento sequencial ácido-básico b) 50°C, c) 70°C e d) 90°C



\*Percentual de clinoptilolita na amostra.

temperaturas altas e concentrações baixas. Para tempos de tratamento altos, os valores máximos de clinoptilolita são obtidos a baixa concentração de base (independente da temperatura) e a baixa temperatura (independente da concentração de base). Finalmente, com condições de alta temperatura e concentração combinadas há uma diminuição na quantidade de clinoptilolita na amostra.

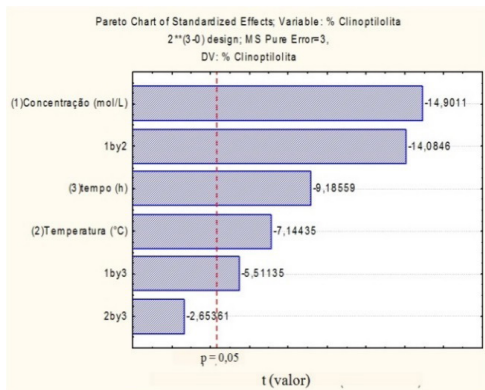
Na Tabela II nota-se que a zeólita natural sem tratamento (ZN) apresenta relação Si/Al = 4,7; após o tratamento ácido há um aumento da relação Si/Al até ~ 10, devido a uma desaluminação (aumento da relação

Si/Al por remoção de alumínio). Após os diferentes tratamentos básicos, a relação Si/Al diminui (até um valor entre 2,58 e 9,13), devido à dessilicalização. Apesar de ambos os tratamentos (ácido e básico) individualmente serem eficientes para desmetalização, com o tratamento sequencial (primeiro ácido e depois básico) se obtém um material com maior conteúdo de zeólita (mais puro), sendo o tratamento básico essencial para a remoção de outras fases obtidas com a desaluminação.

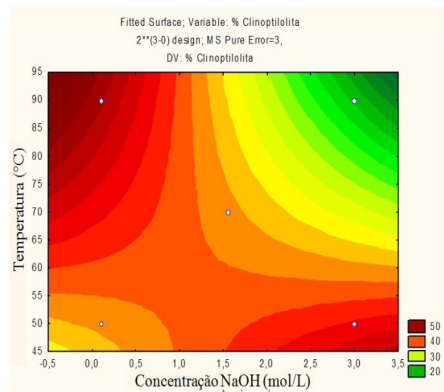
A concentração de NaOH é o único parâmetro estatisticamente significativo para a resposta da relação Si/Al (Figura 4), de

**Figura 3** - Planejamento estatístico para % clinoptilolita presente nas amostras, a) Gráfico de Pareto a 95% de confiança, b) Superfície de resposta a temperatura de 50°C

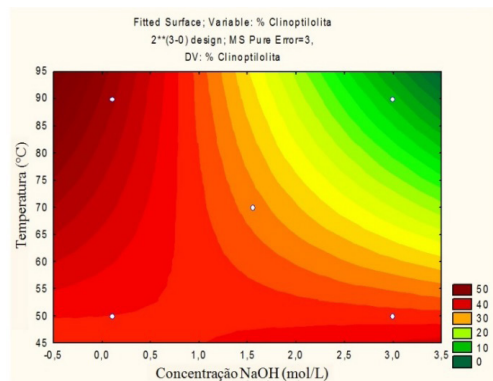
a) Gráfico de Pareto



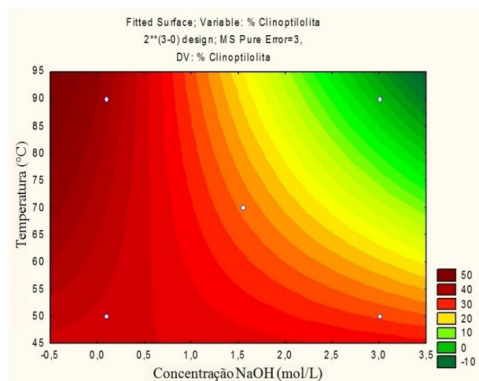
b) t = 0,5h



c) t = 2,25h



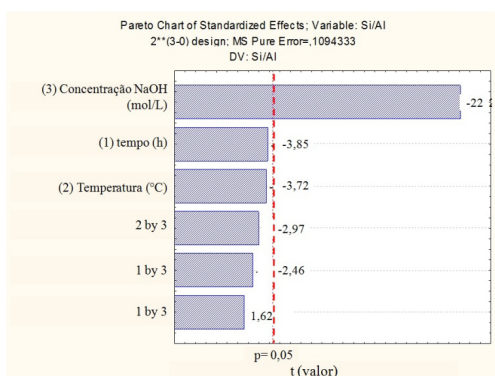
d) t = 4h



**Tabela II** - Relação Si/Al e composição química das amostras após tratamento ácido-básico

Amostras	Si/Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SrO	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
ZN	4,7	13,23	73,00	0,03	4,38	2,45	1,3	4,60	0,32	0,05	0,03	0,06	0,4
ZNac	10,06	7,38	87,33	-	1,02	1,34	0,6	1,51	0,26	-	0,03	0,06	0,3
E1ZNacbs	9,13	7,91	84,98	-	1,34	1,33	0,8	1,7	0,30	0,01	0,03	0,10	1,4
E2ZNacbs	5,62	11,92	78,79	0,01	2,75	2,31	-	3,37	0,64	0,01	0,02	-	-
E3ZNacbs	8,97	8,00	84,48	-	1,24	1,44	0,8	1,61	0,31	-	0,03	0,10	1,8
E4ZNacbs	3,28	16,24	62,64	0,02	4,83	5,26	1,8	5,66	1,19	0,03	0,05	0,13	2,0
E5ZNacbs	8,82	8,15	84,6	-	1,33	1,23	0,7	1,57	0,27	-	0,02	0,08	1,8
E6ZNacbs	3,37	16,34	64,85	0,01	4,47	4,12	1,6	4,86	0,94	0,03	0,05	0,12	2,4
E7ZNacbs	8,63	8,31	84,39	-	1,37	1,26	0,8	1,57	0,27	-	0,03	0,09	1,8
E8ZNacbs	2,58	19,05	57,89	0,02	5,62	5,34	1,8	5,77	1,23	0,03	0,05	0,11	2,8
E9ZNacbs	3,58	15,68	66,09	0,02	4,00	4,31	1,6	4,42	0,9	0,02	0,04	0,11	2,6
E10ZNacbs	4,20	15,72	65,65	0,01	4,01	4,29	1,8	4,62	0,92	0,03	0,05	0,17	2,6
E11ZNacbs	3,69	15,49	67,24	0,01	4,03	3,92	1,5	4,15	0,82	0,02	0,04	0,11	2,5

modo que, quanto mais alta a concentração do tratamento, menor a relação Si/Al e maior a remoção de silício do material.

**Figura 4** - Gráfico de Pareto no intervalo de 95% de confiança para a relação Si/Al

Na isotermia de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da zeólita natural (Figura 5 a) observa-se baixa adsorção a pressões relativas baixas, caracterizando ausência de microporos

(não vistos por análise adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>), e uma adsorção brusca a  $p/p^0$  altas, caracterizando a presença de mesoporos grandes e/ou macroporos pequenos (porosidade interpartícula). Após o tratamento ácido (ZNac), a amostra apresenta um aumento de adsorção de N<sub>2</sub> a baixas pressões relativas, caracterizando a presença de microporos e uma adsorção brusca a  $p/p^0$  altas, caracterizando também porosidade interpartícula. Após o tratamento básico, há uma diminuição na quantidade adsorvida a baixas pressões, caracterizando uma diminuição do volume de microporos, tal como se pode observar na Tabela III, em que todas as amostras têm ausência de microporos, determinado com adsorção de N<sub>2</sub> ( $V_{up}$ ); por esta razão, a área superficial específica também diminui. Isso pode acontecer provavelmente devido à degradação da estrutura da clinoptilolita e/ou ao tamponamento dos poros com os aluminossilicatos presentes no material produto da degradação.

Após o tratamento ácido da amostra natural (ZN), **há um aumento da área superficial específica (de 27 a 165 m<sup>2</sup>/g)** e no volume de microporos (de 0,05 a 0,09 cm<sup>3</sup>/g) gerados pela desaluminação (ZNaC). Já com o tratamento básico para condições brandas de tratamento (E1ZNaCbs), há uma diminuição da  $S_{\text{BET}}$  (62 m<sup>2</sup>/g) e dessa microporosidade ( $V_{\text{mp}}(\text{CO}_2)$ ) adquirida, acarretando na formação de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) (Tabela III). Por isso, o tratamento sequencial a condições brandas de tratamento favorece a formação de mesoporos (Valtchev et al., 2013). Quando as condições de tratamento básico são severas, **há uma maior diminuição da  $S_{\text{BET}}$**  e de volume de microporos, e também da porosidade interpartícula (mesoporosidade), **já que o tratamento agressivo**, apesar de gerar mesoporos, também lixivia os aluminossilicatos responsáveis por essa porosidade (Tabela III).

Na Figura 5 b) observa-se a distribuição de tamanho de mesoporos para ZN, ZNaC e E1ZNaCbs e nota-se que, após o tratamento ácido, **há um aumento no tamanho dos mesoporos (de 17 nm a 20 nm)**, e após o **tratamento básico**, o tamanho dos mesoporos permanece o mesmo (20 nm).

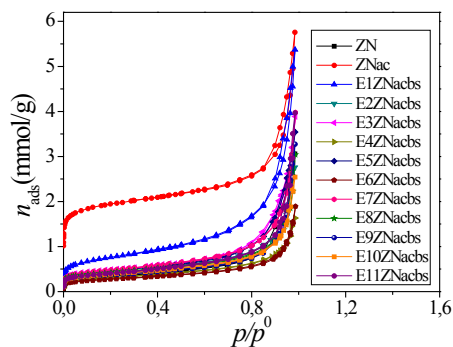
O efeito dos parâmetros na resposta ( $S_{\text{BET}}$ ) é avaliado por meio do gráfico de Pareto (Fi-

gura 6 a)) e observa-se que todas as variáveis estudadas são significativas. A concentração é a variável mais significativa (com efeito negativo), deixando claro que, quanto maior a concentração de NaOH, mais baixos são os valores de área superficial específica, porém há uma sinergia positiva entre o tempo e a temperatura, sendo que a interação desses dois parâmetros gera um efeito positivo no valor de  $S_{\text{BET}}$  quando a concentração de NaOH é baixa (0,1 mol/L). Isso explica os maiores valores de área superficial específica obtidos para as amostras E3ZNaCbs, E5ZNaCbs e E7ZNaCbs.

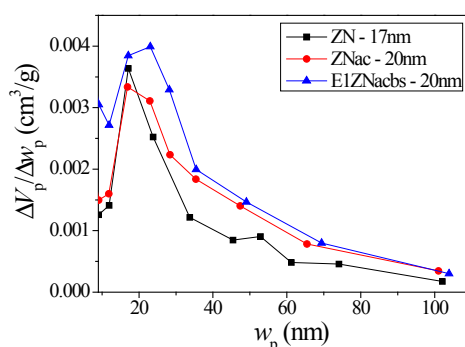
A partir da análise de variância, temos que o  $F_{\text{calculado}}$  (60,61) da regressão é maior que quatro vezes o  $F_{\text{tabelado}}$  (4,46) e o  $F_{\text{calculado}}$  (11,03) da falta de ajuste <  $F_{\text{tabelado}}$  (19,33), o que valida o modelo obtido. Na Figura 6 b) se observa a superfície de resposta onde os maiores valores de  $S_{\text{BET}}$  estão em valores baixos de concentração de NaOH e de tempo, isso porque elevadas concentrações facilitam a remoção de silício, podendo levar ao colapso da estrutura e destruição de poros e/ou tamponamento de poros por alumínio fora da rede que pode servir como direcionador de poros. Já quando se analisa amostras que foram submetidas a altos tempos (4 h), a amostra E6ZNaCbs tratada

Figura 5 - a) Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, b) distribuição de tamanho de mesoporos

a)



b)





**Tabela III** - Propriedades texturais para amostra natural e amostras tratadas

Amostra	Propriedades texturais				
	<sup>a</sup> S <sub>BET</sub>	<sup>b</sup> V <sub>TP</sub>	<sup>c</sup> V <sub>μP</sub>	<sup>d</sup> V <sub>meso</sub>	<sup>e</sup> V <sub>mp</sub> (CO <sub>2</sub> )
	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
<b>ZN</b>	27	0,10	0	0,10	0,05
<b>ZNac</b>	165	0,19	0,04	0,15	0,09
<b>E1ZNacbs</b>	62	0,18	0	0,18	0,06
<b>E2ZNacbs</b>	33	0,09	0	0,09	-
<b>E3ZNacbs</b>	40	0,12	0	0,12	-
<b>E4ZNacbs</b>	25	0,05	0	0,05	-
<b>E5ZNacbs</b>	37	0,12	0	0,12	-
<b>E6ZNacbs</b>	22	0,06	0	0,06	0,02
<b>E7ZNacbs</b>	39	0,13	0	0,13	-
<b>E8ZNacbs</b>	33	0,10	0	0,10	-
<b>E9ZNacbs</b>	30	0,10	0	0,10	-
<b>E10ZNacbs</b>	31	0,08	0	0,08	-
<b>E11ZNacbs</b>	32	0,13	0	0,13	-

<sup>a</sup>Modelo de Brunauer, Emmett e Teller, <sup>b</sup>α<sub>s</sub>-plot, <sup>c</sup>Gurvich, <sup>d</sup>V<sub>TP</sub>-V<sub>μP</sub>, <sup>e</sup>DR.

a condições mais brandas de temperatura (50 °C) que a E8ZNacbs, observa-se um menor valor de S<sub>BET</sub>, isso pode ser explicado quando analisamos os efeitos das variáveis, onde a interação do tempo (4 h) com a temperatura tem efeito positivo e sendo a amostra E8ZNacbs tratada a uma maior temperatura (90 °C), se observa esse efeito na área maior para essa amostra. As amostras E2ZNacbs e E4ZNacbs, que são tratadas a mais baixos tempos (0,5 h), apresentam efeito oposto ao descrito anteriormente, porque para baixos tempos o efeito positivo da interação do tempo com a temperatura é muito pequeno, de modo que o efeito negativo da concentração predomina.

Da superfície de resposta da S<sub>BET</sub> (Figura 6 b)), podemos observar que se pode obter um material com melhor área superficial específica quando as condições do tratamento sequencial (ácido seguido de básico) são brandas, com temperatura de 50 °C, con-

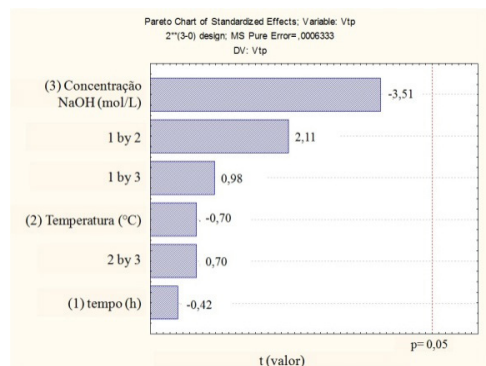
centração de 0,1 mol/L de NaOH e tempo menores a 0,5 h (por exemplo, 0,1 h).

Quando se avalia o volume de mesoporos (Figura 6. c)), vemos que não apresenta nenhum parâmetro significativo estatisticamente a 95% de confiança, porém a concentração de NaOH é o fator que mais influencia, e negativamente, nessas propriedades.

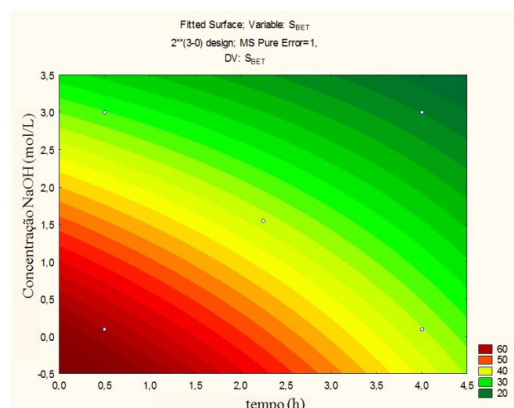
Com objetivo de caracterizar bem a região microporosa das amostras que apresentaram maiores (melhores) (E1ZNacbs) e menores (piores) (E6ZNacbs) propriedades texturais do tratamento sequencial (após o tratamento básico), foram realizadas análise de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K. Quando analisamos a Figura 7, observamos que a amostra tratada com ácido apresenta um aumento no volume e tamanho de microporos (de 0,4 para 0,5 nm), o qual indica que o tratamento aumentou a acessibilidade dos microporos. Após o tratamento básico há uma diminuição de volume

**Figura 6.** a) Gráfico de Pareto ( $S_{BET}$ ), b) Superfície de resposta ( $S_{BET}$ ), c) Gráfico de Pareto (Volume de mesoporos)

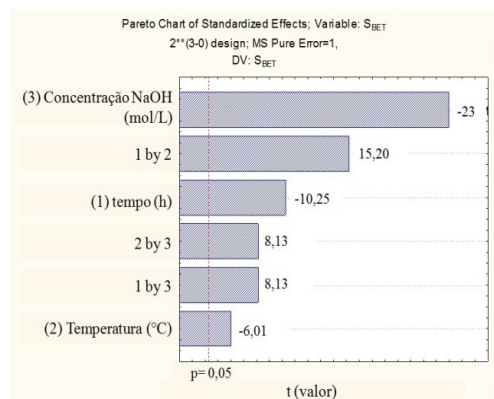
a) Gráfico de Pareto



b)  $T=50^{\circ}\text{C}$



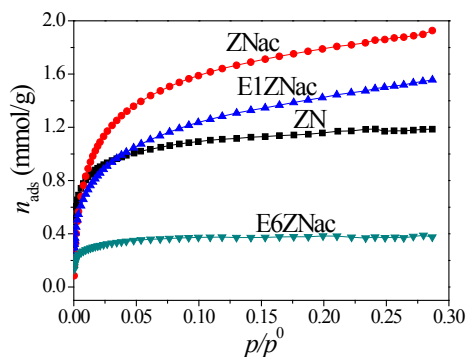
c)  $V_{\text{meso}}$



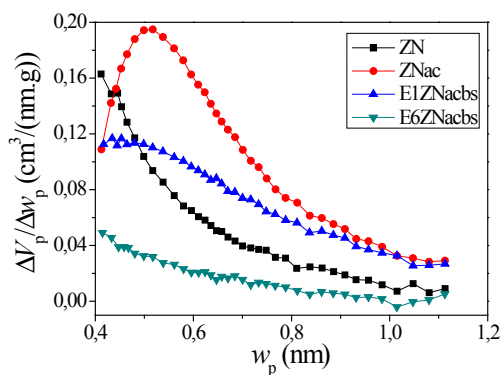
e tamanho de microporos com a severidade do tratamento, apesar disso a amostra E1Z-Nacbs ainda apresenta um maior volume de microporos (Tabela III) do que a amostra natural (passa de 0,05 para 0,06  $\text{cm}^3/\text{g}$ ), porém apresenta uma distribuição de tamanho de microporos mais larga e não apresenta um tamanho de poro bem definido.

**Figura 7 - Análise de microporosidade,** a) Adsorção  $\text{CO}_2$  273 K e b) distribuição do tamanho de microporos

a) Adsorção  $\text{CO}_2$  273 K



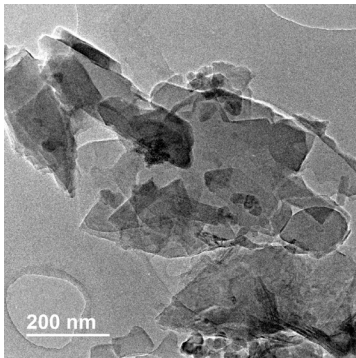
b) Distribuição de tamanho de microporos (HK)



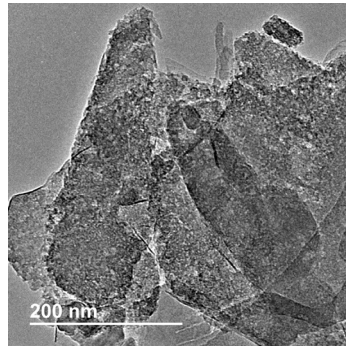
Foi realizada análise de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 8, da amostra natural (ZN) e a que apresentou maior área superficial específica após o tratamento básico (E1ZNaCbs). O tratamento básico a condições mais brandas não modifica a es-

**Figura 8.** Microscopia eletrônica de transmissão para zeólita antes e depois do tratamento sequencial

a) ZN



b) EIZNacbs



trutura da zeólita, mantendo a mesma forma de cristal que apresenta a ZN, mas nota-se uma mudança na rugosidade do material. Este resultado poderia estar relacionado com o feito de que depois do tratamento sequencial (em condições brandas) favorece a acessibilidade no material com o aumento no volume de mesoporos (como foi mencionado anteriormente).

## Conclusão

Com as caracterizações realizadas após os tratamentos, concluímos que o tratamento ácido gera um material com melhores propriedades texturais, mas, em contrapartida,

destrói a estrutura da clinoptilolita, deixando o material pobre em zeólita e gerando uma grande quantidade de aluminossilicatos. Já com tratamento sequencial (ácido seguido do básico), com condições brandas de NaOH, há uma diminuição da área superficial específica e volume de microporos quando comparados com a amostra tratada só com ácido, mas há um aumento no volume de mesoporos, gerando uma maior acessibilidade com maiores volumes de mesoporos, além de lixiviar os aluminossilicatos e deixar a amostra com um maior percentual de clinoptilolita. Essa maior acessibilidade gerada torna o material modificado apto ao emprego em aplicações em adsorção de moléculas maiores que antes não era possível.

## REFERÊNCIAS

- AKGUL, M.; KARABAKAN A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 145, p. 157-164, 2011.
- ATES, A.; AKGÜL, G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. **Powder Technology**, v. 287, p. 285-291, 2016.
- ATES, A.; HARDACREC. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 372, p. 130-140, 2012.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.
- CHAL, R.; GÉRARDINC; BULUT, M.; VAN DONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **Chem Cat Chem**, v. 3, p. 67-81, 2011.
- DZIEDZICKA, A.; SULIKOWSKI, B.; RUGGIERO-MIKOŁAJCZYK, M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. **Catalysis Today**, v. 259, p. 50-58, 2015.
- GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 13062-13065, 2004.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of hierarchical Porosity Development in MFI Zeolite by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. **Chemistry A European Journal**, v.11, p. 4983-4994, 2005.
- HORVATH, G.; KAWAZOE, K. Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **J. Chem. Eng. Jpn.** v. 16, p. 470-475, 1983.
- HUANG, S.; LIU, X.; YU, L.; MIAO, S.; LIU, Z.; ZHANG, S.; XIE, S.; XU, L. Preparation of hierarchical mordenite zeolites by sequential steaming-acid leaching-alkaline treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 18-26, 2014.
- JARONIEC, M.; KRUK, M.; OLIVIER, J. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. **Langmuir**, v. 15, p. 5410-5413, 1999.
- KANG, S.J.; EGASHIRA, K.; YOSHIDA, A. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. **Appl. Clay Sci.**, v. 13, p. 117-135, 1998.
- LI, X.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 257-265, 2009.
- LIU, S.; DING, Y.; LI, P.; DIAO, K.; TAN, X.; LEI, F.; ZHAN, Y.; LI, Q.; HUANG, B.; HUANG, Z. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 135-144, 2014.
- MORADI, M.; KARIMZADEH, R.; MOOSAVI, E. S. Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization.

**Fuel**, v. 217, p. 467-477, 2018.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chem. Soc. Rev.**, v.37, p. 2530-2542, 2008.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. AND SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids, **Academic Press**, San Diego, CA, U.S.A., 1999.

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K.S.W., LLEWELLYN P., MAURIN G. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. **Academic Press**, San Diego, 2014

SOUZA, V.C; VILLARROEL-ROCHA J.; ARAUJO, M. J. G.; SAPAG, K.; PERGHER, S. B. C. Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physiochemical Properties. **Minerals**, v.12, p. 595, 2018.

SOUZA, V. C.; VILLARROEL-ROCHA, J.; ARAÚJO, M. J. G.; SAPAG, K.; PERGHER, S. B. C. **Modified natural clinoptilolite by acid treatment**: application in CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> storage. (under review)

SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XU, Y.; BAO, X. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 3-4, p. 155, 2003.

TIAN, F.; WU, Y.; SHEN, Q.; LI, X.; CHEN, Y.; MENG, C. Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in  $\alpha$ -pinene isomerization and benzylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 173, p. 129-138, 2013.

VALTCHEV, V.; MAJANO, G.; MINTOVA, S; PÉREZ-RAMÍREZ. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 263-290, 2013.

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.P.; JAVIER, P. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3408-3416, 2011.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, v.1, p. 879-890, 2011.

VILLARROEL-ROCHA, J.; BARRERA, D.; SAPAG, K. Improvement in the pore size distribution for ordered mesoporous materials with cylindrical and spherical pores using the Kelvin equation. **Top. Catal.**, v. 54, p. 121-134, 2011.

VILLARROEL-ROCHA, J. ; BARRERA, D. ; GARCIA BLANCO, A.A. ; ROCA JALIL, M. A. E.; SAPAG, K. Importance of the  $\alpha$ s-plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, p. 165, 2013.

WANG Y.F.; LIN F. Synthesis of high capacity cation exchangers from a low-grade Chinese natural zeolite, **J. Hazard. Mater.**, v. 166, p. 1014-1019, 2009.

