

BIBLIOGRAFIA

1. ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras, Série Tecnologia Mineral n. 66, CETEM/CNPq, 1994.
2. *TEMA - Tecnologia e Materiais*, n. 3, outubro de 1994 publicado no CETEM/CNPq.
3. LEE, Jae-chun and DOYLE, Fiona M. , Precipitation of yttrium oxalate from di-2-ethylhexyl phosphonic acid solution. The Minerals, Metals & Materials Society, 1991.
4. AKINC, M. and SORDELET, D. , Preparation of yttrium, lanthanum, cerium and neodymium carbonate particles by homogeneous precipitation. Advanced Ceramic Material, 2 (3A), p. 232-238, 1987.
5. AIKEN, B., HSU, W. P. and MATIJEVIC, E., Preparation and Properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds :III, yttrium(III) and mixed yttrium(III)/ cerium(III) systems. J. Am. Ceram. Soc., 71 (10), p. 8445-853, 1988.
6. SANTOS, R. L. C. dos Santos, Pesquisa básica na extração de terras-raras, CETEM/CNPq, RI 05/92.
7. FLASCHKA, H. A., EDTA titrations., Pergamon Press, 2ª ed., 1964.
8. MENEZES, M. F.; GOES, M. A. de Goes e SANTOS, R. L. C. dos Santos, Avaliação e comparação de dois métodos de titulação complexométrica para determinação de lantânio em soluções clorídricas. 18º Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, novembro de 1993.

PAINEL 7

Estudos Preliminares sobre Propriedades Estruturais de Zeólitas NaY Trocadas com Terras-raras.

Carlos Roberto Thurler Scheidegger

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Fátima Maria Zanon Zotin

Eng^a. Química, D.Sc.

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Eng^o. Químico, M.Sc.

Eduardo Falabella Souza Aguiar

Eng^o. Químico, D.Sc.

DESTAQUE

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas Y são largamente usadas em catalisadores de craqueamento industrial. Sua estrutura corresponde à do mineral faujasita, tendo como unidade fundamental a sodalita (cavidade β), que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 (1). A união das unidades sodalita através de prismas hexagonais conduz a um poliedro que encerra uma grande cavidade denominada supercavidade α , de diâmetro interno de 12,4 Å. A combinação das supercavidades com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita Y, formando um sistema de canais interconectados, a saber: um sistema formado pela união das supercavidades α , ao qual se ingressa por aberturas de 7,8 Å; e um sistema de

canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e supercavidades α , no qual se penetra por aberturas de 2,2 Å (2). Apesar desse segundo sistema de canais apresentar uma abertura relativamente pequena e, em alguns, casos ser inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é suficientemente grande para comportá-las, explicando sua grande utilização industrial em catalisadores de craqueamento(2).

A composição química da célula unitária de uma zeólita Y típica é a seguinte:



A zeólita, em sua forma sódica, é inativa à reação de craqueamento de petróleo. Por isso, deve ser convertida à forma ácida. Esta conversão pode ser feita trocando-se os íons Na^+ por outros cátions, como, por exemplo, os cátions de terras-raras, TR (3,4).

Os íons de terras-raras desempenham um papel importante nas propriedades de zeólitas Y modificadas, promovendo maior atividade, estabilidade térmica e hidrotérmica à estrutura. Não só a presença, mas também a localização dos cátions é importante; a fixação das terras-raras na cavidade sodalítica é necessária à sua permanência na estrutura, após os tratamentos que ultimam os processos de modificação e acabamento do componente zeolítico no catalisador de craqueamento. O teor de terras-raras também é importante na sua fixação. Baixos teores conduzem à localização preferencial do cátion na supercavidade α , mesmo após tratamento térmico, permitindo trocas posteriores. Teores em que a razão TR/célula unitária é superior a unidade permitem a fixação de terras-raras pelo processo térmico, com a maior parte dos cátions localizados nas cavidades sodalíticas e/ou prismas hexagonais, permanecendo na estrutura após troca reversa (2,3).

No que tange a questão econômica, sabe-se que a mudança do cenário mundial de fornecimento de terras-raras tem revelado que os usuários deverão se reestruturar para uma oferta de

misturas de terras-raras mais baratas, mas que apresentam uma composição consideravelmente diferente daquela observada tradicionalmente. Por exemplo, misturas ricas em neodímio e praseodímio vêm sendo oferecidas no mercado a preços bem mais acessíveis, indicando que, para o segmento dos catalisadores, deverá haver incentivo à pesquisa, com o intuito de se analisar a influência desses elementos nas propriedades dos catalisadores de craqueamento.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por meta estudar a influência específica da natureza e do teor de terras-raras em zeólitas Y no que se refere às propriedades físico-químicas e catalíticas desses sólidos. Em primeira instância, visa-se estudar primeiramente as alterações estruturais ocasionadas pela introdução de TR em zeólitas NaY, bem como o efeito do teor de terras-raras nesses catalisadores.

3. METODOLOGIA

Os catalisadores foram preparados por troca iônica a partir de uma zeólita tipo NaY cedida pelo CENPES/Petrobrás. Para esta troca, foram utilizadas várias soluções de terras-raras, a saber, nitratos de lantânio (La), neodímio (Nd), samário (Sm), gadolínio (Gd) e disprósio (Dy), de concentrações definidas (entre 0,1 e 0,8 M) preparadas a partir da abertura de seus respectivos óxidos, utilizando-se HNO_3 a quente. O pH das soluções de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ foi ajustado para 4,0, pois abaixo de 3,0 compromete-se a estrutura da zeólita; esse ajuste foi feito usando-se uma solução 0,1 M de NaOH para não aumentar a diversidade de cátions durante a troca iônica. A padronização das soluções de TR foi feita volumetricamente analisando-se o teor de terras-raras totais a partir de uma alíquota de pH ajustado, tamponada com Urotropina a 10%, usando-se como titulante EDTA e indicador xilenol-orange.

Em cada troca iônica, sempre efetuada em rotavapor por 2h a 80°C, foram utilizadas 20g de NaY seca para 80 ml da solução

de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$. Posteriormente, a mistura resultante foi filtrada, seca em estufa a 105°C por 18 h, e calcinada a 500°C por 1 h. Em alguns casos, após a calcinação, realizavam-se novas trocas a fim de aumentar o percentual de substituição, finalizando-se com nova calcinação nas mesmas condições da anterior (4).

Após a troca iônica, seguiu-se a determinação da composição química dos sólidos por duas técnicas, a saber: (a) análise da zeólita preparada, por espectrometria de emissão em plasma (ICP-AES Perkin Elmer, modelo 2000), após abertura de 1g de amostra utilizando-se 250 ml de HCl concentrado a quente; (b) análise do teor de terras-raras totais da água mãe, oriunda da etapa de filtragem (após a troca iônica), por volumetria de complexação, conforme metodologia já especificada anteriormente.

A área específica BET da zeólita trocada foi determinada num Gemini 2375, sendo a área microporosa obtida pelo método t, empregando-se a equação de Harkins e Jura (5).

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR - Perkin Elmer - modelo 1600) pela técnica do empastilhamento por KBr (1:300), visando-se identificar modificações a nível da estrutura da zeólita.

Os sólidos também foram analisados por difração de raios X (Philips), a fim de determinar possíveis alterações na zeólita original, NaY, ocasionadas pela introdução de terras-raras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela-1 apresenta a composição química dos sólidos obtidos a partir de troca iônica com elementos terras-raras. Inicialmente apresentam-se os sólidos trocados com vários dos elementos terras-raras, onde manteve-se constante a solução da concentração de troca (etapa a). Em seguida encontram-se os sólidos obtidos mantendo-se o precursor $(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3)$, variando-se a concentração da solução de troca (etapa b). As

informações entre parênteses relacionam-se à concentração da solução utilizada na troca, duas trocas subsequentes (seguidas de calcinação) são indicadas pela concentração das soluções usadas em cada troca, separadas pelo sinal +.

Tabela 1 - Composição Química por ICP-AES

SÓLIDO	% de TROCA	% de TR na Zeólita
NaSmY (0,5 M)	50,8	10,9
NaGdY (0,5 M)	48,5	10,9
NaNdY (0,5 M)	51,5	10,6
NaLaY (0,5 M)	54,5	10,8
NaDyY (0,1 M)	16,8	3,9
NaDyY (0,15 M)	22,4	5,2
NaDyY (0,25 M)	49,1	11,4
NaDyY (0,8 M)	41,8	9,7
NaDyY (0,8+0,1 M)	40,5	9,4
NaDyY (0,8+0,1+0,25 M)	58,2	13,5
NaDyY (0,8+0,8 M)	75,9	17,6

Observa-se, pelos resultados da etapa a, que foi possível obter zeólitas com concentração de terras-raras suficientemente próximas para posterior comparação. Na etapa b, conforme indicado pela Figura 1, nota-se que um aumento da concentração da solução de troca (até 0,25 M) aumenta, inicialmente, a percentagem de terras-raras na zeólita. No entanto, a utilização de concentrações mais elevadas ocasionam uma aparente estabilização, com indícios de uma diminuição da % de TR na zeólita. Nessa situação, dois

aspectos devem ser analisados: a estabilização na troca, mesmo aumentando-se a concentração de terras-raras da solução, deve estar relacionada à presença de um cátion trivalente de TR em cada supercavidade α (% de troca entre 40-50%) o que resulta, num sistema mais estável, conforme sugerido por Lemos et al. (6). Por outro lado, a tendência de queda observada possivelmente pode ser atribuída posteriormente a uma modificação no equilíbrio do sistema de troca, devido ao acréscimo do teor de sódio no meio. Isso ocorre pois um aumento da concentração de TR da solução de troca aumenta a acidez e, conseqüentemente, a quantidade de NaOH utilizada para se ajustar o pH.

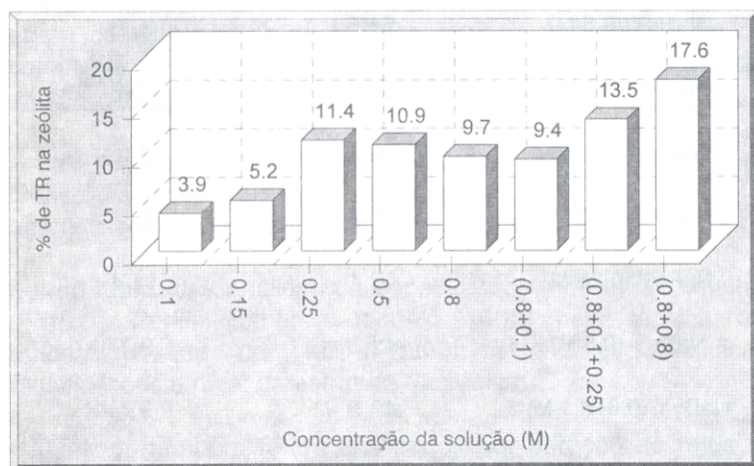


Figura 1 - Análise da composição química por ICP-AES

Os teores de Dy na zeólita só voltam a aumentar quando se realizam trocas sucessivas, cada troca acompanhada por uma etapa de calcinação (Figura 1). Uma explicação possível seria o deslocamento de cátions TR^{3+} para o interior das cavidades menores da zeólita, em consequência do aquecimento a 500°C, facilitando as trocas posteriores.

Os resultados referentes à textura do material são apresentados na Figura 2. Os valores de área foram corrigidos, considerando-se o teor de terras-raras da amostra. Observa-se,

mesmo após correção, que a introdução de TR promove uma ligeira queda na área específica BET. A área microporosa é a mais atingida. Isto se deve provavelmente à formação de complexos de TR hidratada nos poros da zeólita.

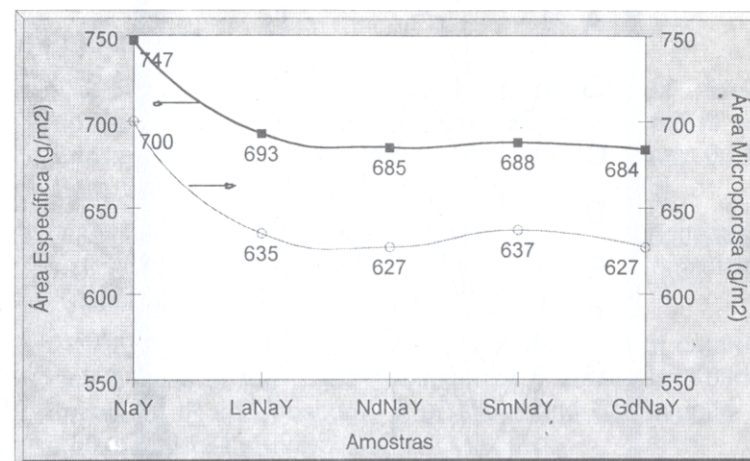


Figura 2 - Área específica BET e área microporosa

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras NaY, NaDyY (0,1 M), NaDyY (0,15 M), NaDyY (0,25 M), NaDyY (0,8 M), NaDyY (0,8+0,1+0,25 M) e NaDyY (0,8+0,8 M) designados por A, B, C, D, E, F e G respectivamente. Nota-se a evolução em algumas bandas dos espectros à medida que se aumenta o teor de terras-raras na zeólita. Segundo Breck (7) e Zinner e Araújo (3), existem bandas que são sensíveis à estrutura, na região do espectro compreendida entre 200-1300 cm^{-1} . Nesse caso, nota-se um decréscimo das bandas, como observado para as localizadas em 1150 e 800 cm^{-1} , aproximadamente. Essas alterações seriam uma evidência de redução do tamanho dos poros, provavelmente causado pela interação do campo eletrostático do complexo de terras-raras hidratada no tetraedro interno da matriz zeolítica (3). Dados da literatura (8), esses complexos hidroxilados do tipo $[RE(OH)^{2+}]$ (sítios ácidos de Bronsted) seriam os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas.

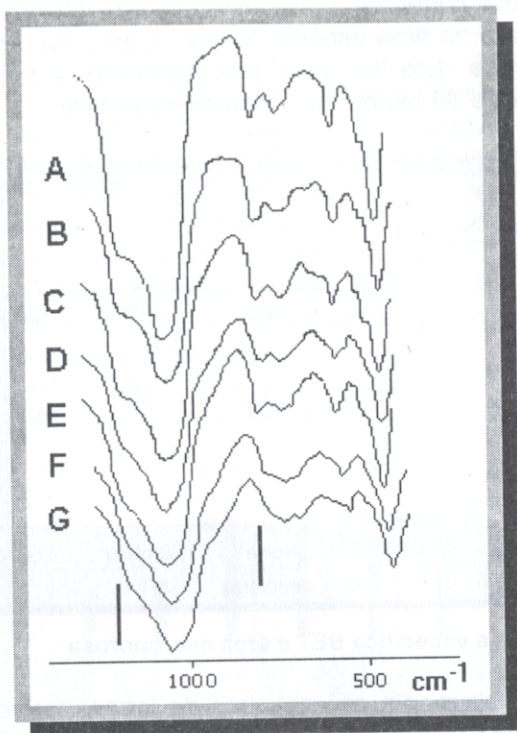


Figura 3 - Espectros FTIR para Dy

As análises de difração de raios X abrangeram as zeólitas com baixo teor de terras-raras. Os resultados obtidos mostraram-se bem atenuados em relação ao difratograma da zeólita pura, o que é esperado uma vez que as TR interferem na análise, absorvendo energia. Não foi verificado, para baixas concentrações, a presença de novas fases cristalinas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicaram que a introdução de terras-raras ocasiona algumas alterações texturais que, aparentemente, independem do cátion de TR envolvido, conforme verifica-se pelos resultados de área

específica. A influência do teor de terras-raras nas propriedades estruturais da zeólita, analisada com base na variação das bandas "estruturais" do espectro de infravermelho, pode ser significativa.

BIBLIOGRAFIA

1. NASSAR, E.J., SERRA, O.A. e SOUZA-AGUIAR, E.F., Efeito do Tempo de Reação na Incorporação de Európio III em Zeólita Y por Meio de Reação no Estado Sólido, Anais do 7^o Sem. Bras. Catal., Gramado-RS, v.1, p.01-10 (1993).
2. GIANNETTO, G. P., Zeólitas: Características, propriedades y aplicaciones industriales, EDIT-Editorial Innovación Tecnológica. p. 52-56 (1989).
3. ZINNER, L. B. e ARAÚJO, A. S., Determination of catalytic active sites in (Ce³⁺, Ca²⁺)-supported Y zeolite by Fourier transform IR spectroscopy, J. of Alloys and Compounds, v. 180, p.289-294 (1992).
4. LEMOS, F., LOPES, J. M., RAMÔA RIBEIRO, F., Influence of Cation Content on the Catalytic Properties of PrHNaY Zeolites in the Cracking of n-Heptane, J. Mol. Catalysis v.53, p. 265-273 (1989).
5. BARRET, E.P. et alii., J. Am. Chem Soc., v. 73, p. 373 (1951).
6. LEMOS, F.; LOPES, J.M., RAMÔA RIBEIRO, F. e GUISET, M.; Influence of Neodymium Content on the Catalytic Properties of Zeolite NdHNaY, Reactions Kinetics Catalysis Letters, v. 41, p. 351 (1990).
7. BRECK, D.W., Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York (1974).
8. ROSA, I.LV., SERRA, O.A. e FALABELLA, E.F., Zeólitas Y Trocadas com Eu³⁺/La³⁺: Troca Reversa com Na⁺ e NH₄⁺, Química Nova, v. 16(2), p 85-88 (1993).