

Comparação das Técnicas de Determinação da Razão Si/Al para Zeólitas NaY Trocadas com Terras-Raras

Ana Luiza Silva Mattoso Salgado
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFF

Fátima Maria Zanon Zotin
Orientadora, Engenharia Química, D.Sc.

Ronaldo Luis Correa dos Santos
Co-orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.

Eduardo Falabella Souza-Aguiar
Co-orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

RESUMO

Zeólitas NaY, trocadas com diferentes elementos e com teores variados de terras-raras (TR), têm sua razão Si/Al determinada por três técnicas distintas, cujas vantagens e limitações foram discutidas. Análise das razões Si/Al permite obter informações sobre a influência da natureza, e do teor de TR neste parâmetro, e ainda identificar modificações estruturais nestes sólidos.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminos-silicatos de grande importância industrial devido as suas inúmeras propriedades, tais como, estrutura cristalina bem definida, acidez elevada, alta área específica, facilidade de introdução de outros cátions por troca iônica etc.

A zeólita Y na forma ácida é o componente chave de catalisadores usados no craqueamento do petróleo para a produção de combustível. A presença de elementos de terras-raras (TR) neste material torna a estrutura mais estável. A estabilidade térmica assim obtida é um fator importante porque os catalisadores de craqueamento de petróleo são desativados rapidamente pela deposição de coque nos poros, sendo regenerados em processos a alta temperatura. Além de uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica, a introdução de TR nas

zeólitas aumenta a acidez e, conseqüentemente, melhora a atividade desses catalisadores.

Na caracterização de zeólitas, a determinação da razão Si/Al da rede cristalina tem um papel de destaque. Esse parâmetro mostrou estar associado a características importantes da zeólita, como a sua acidez. Além disso, pode indicar possíveis modificações estruturais durante tratamento térmico ou de troca iônica; por exemplo, a ocorrência de uma desaluminização do material.

Entre os métodos que permitem determinar a razão Si/Al em zeólitas, estão: ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si em estado sólido, espectroscopia de infravermelho (IR) e difração de raios X (DRX).

Os recentes avanços na espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido tornaram possível uma determinação precisa do conteúdo de alumínio estrutural nas zeólitas Y. Assumindo a regra de Loewenstein, a qual diz que as ligações Al-O-Al não ocorrem em zeólitas, a relação Si/Al pode ser calculada a partir do espectro de ^{29}Si através da integração das áreas dos cinco picos presentes, de acordo com a equação abaixo(3):

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 n [I_{\text{Si}(n\text{Al})}]} \quad [1]$$

O aumento da frequência de vibração da ligação O-T-O (T=Si, Al), ocasionado pelas variações na razão Si/Al da zeólita faujasita, torna possível o uso da espectroscopia de IR. Foi demonstrado por Pichat *et al.* (2) que a absorção das bandas de IR na região de 800 e 1050 cm^{-1} mudam de maneira linear com o número de átomos de Al por célula unitária, baseado na análise de uma série de zeólitas Y deficientes em alumínio. Sohn *et al.* (2) propôs correlações associando dados de RMN de ^{29}Si aos resultados de IR, que são as seguintes:

$$\text{NAI} = 0.766 (1086.7 - \nu_1) \quad [2]$$

$$\text{NAI} = 1.007 (838.8 - \nu_2) \quad [3]$$

onde ν_1 e ν_2 referem-se ao número de onda (cm^{-1}) assimétrico e simétrico das bandas T-O respectivamente.

No caso de zeólitas faujasitas, a técnica de DRX permite determinar a constante da célula unitária a_0 (1). Segundo a literatura, nas zeólitas do tipo Y a constante da célula unitária diminui com o aumento da razão Si/Al, e vários autores (2, 4, 5) já propuseram correlações empíricas para expressar esse comportamento, tais como:

$$N_{Al} = 115.2 (a_0 - 24.191), \text{ por Breck e Flanigen;} \quad [4]$$

$$N_{Al} = 112.1 (a_0 - 24.222), \text{ por Kerr et al.;} \quad [5]$$

$$N_{Al} = 107.1 (a_0 - 24.238), \text{ por Sohn et al.;} \quad [6]$$

$$N_{Al} = 112.4 (a_0 - 24.233), \text{ por Fichtner et al.} \quad [7]$$

Das técnicas apresentadas na determinação da razão Si/Al, a técnica de RMN de ^{29}Si é a mais precisa, pois permite determinar diretamente a razão Si/Al intrarreticular, sabendo o tipo de coordenação entre os átomos de Al e os de Si na estrutura da zeólita. Os métodos envolvendo análises de IR e DRX baseiam-se em correlações empíricas, muitas vezes associadas a dados de RMN ou a resultados de zeólitas de composição definida. No caso específico de zeólitas trocadas com TR, há poucas informações com respeito à aplicabilidade desses métodos. Sabe-se, no entanto, que existem limitações importantes, relacionadas tanto à natureza como ao teor da TR envolvida.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é acompanhar eventuais modificações estruturais na zeólita NaY após a troca com TR, através da monitoração da razão Si/Al, bem como verificar a influência da natureza e do teor de TR nesse parâmetro.

Além disso, visa-se comparar as vantagens e limitações das técnicas utilizadas na determinação de Si/Al (RMN, IR, DRX), nesse caso específico.

3. METODOLOGIA

As amostras analisadas foram zeólitas NaY trocadas com soluções de nitrato de TR (La, Nd, Sm, Gd e Dy), de concentrações variadas (de 3 a 18% TR, aproximadamente), de acordo com o método descrito anteriormente (6).

As análises de RMN de ^{29}Si no estado sólido foram realizadas no CENPES/ Petrobrás, em um espectrômetro Varian VRX-300 equipado com sonda Varian RT CP/MAS, específica para amostras sólidas.

Na caracterização por IR, feita em espectrômetro Perkin Elmer modelo 1600, empregou-se a técnica de empastilhamento com KBr, usando a relação de 1:300 mg. Foram analisadas as bandas na região de 800 e 1050 cm^{-1} dos espectros obtidos. O número de átomos de Al foi determinado utilizando a correlação que envolve o número de onda simétrico ν_2 das bandas T-O. A correlação relativa a ν_1 não foi usada, pela imprecisão da posição da referida banda.

A determinação do parâmetro da rede, a_0 , seguiu o procedimento descrito por Giannetto *et al.* (1), que é uma variação do método ASTM D3942-80. As análises de difração de raios X foram feitas com radiação $\text{CuK}\alpha$, com padrão interno de sílica. Para cada teste empregou-se 30 mg de sólido e 3 mg de sílica. Ambos foram secos em estufa a 110°C durante 1 h. Posteriormente homogeneizou-se o material, em um gral de ágata, por 15 min. A mistura assim obtida foi mantida por 16 h em um meio hidratante, no caso o nitrato de amônio. Os espectros de difração foram obtidos em um difratômetro Phillips modelo PW-1390, na faixa de 20° e 37°, com uma velocidade de 0,5°/min e velocidade de registro de 1 cm/min. Os ângulos de reflexão da zeólita próximos de 20,50°, 23,75°, 27,15° e 31,50°, e da sílica a cerca de 26,66° foram medidos. Após a determinação dos parâmetros de rede, seus valores foram utilizados nas expressões empíricas [4], [5], [6] e [7] para calcular o número de átomos de Al presentes na zeólita.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da razão Si/Al, empregando-se o método de RMN-MAS de ^{29}Si . A princípio, observa-se que a introdução dos TR na zeólita NaY geralmente promove um aumento na razão Si/Al, indicando uma ligeira desaluminização do sistema, provavelmente devido à calcinação sofrida pelos sólidos após a troca em meio ácido, durante a fase de preparação. No entanto, é importante salientar que deparou-se com problemas nas análises de RMN de algumas zeólitas trocadas com TR. A maioria das amostras contendo Dy não apresentou nenhum sinal nas condições experimentais utilizadas (idênticas para todos os sólidos estudados). Na análise das amostras com Gd, foram obtidos espectros, porém, com picos muito pouco definidos, não se podendo calcular a razão Si/Al. As zeólitas trocadas com Nd também apresentaram resultados um tanto comprometidos, principalmente para o catalisador com alto teor de TR. Sabe-se que as propriedades nucleares da maioria das TR são desfavoráveis para análise de RMN (8). O paramagnetismo atua desfavoravelmente interferindo no método.

Dessa forma, retomando os resultados obtidos com Sm e La, elementos que apresentaram espectros de RMN bem definidos, concluiu-se que a introdução de TR na zeólita NaY pouco alterou a razão Si/Al.

Tabela 1 - Análise por RMN-MAS de ^{29}Si

Sólido	Teor de TR (%)	Razão Si/Al
NaY	0.00	2.7
LaNaY	10.80	2.6
NdNaY	10.90	3.2
SmNaY	10.90	3.0
GdNaY	10.90	—
*NdNaY	17.85	3.7
DyNaY	17.61	—
SmNaY	17.64	2.9

* o espectro não apresentou boa resolução

As razões de Si/Al determinadas via IR para os sólidos analisados apresentam-se na Figura 1. Os espectros obtidos para algumas zeólitas trocadas com TR também apresentaram uma certa interferência. A banda analisada, próximo a 800 cm^{-1} , não se encontrava bem definida, o que tornou a determinação do número de onda ν_2 pouco sensível. Mesmo assim, observou-se a tendência nítida de diminuição da razão Si/Al com o aumento do teor de TR na zeólita. Esse comportamento foge do esperado, devido às condições de acidez usadas durante a troca iônica e ao tratamento térmico de calcinação. Seguindo um procedimento desse tipo, a tendência seria observar uma desaluminização do material e, portanto, um aumento da razão Si/Al.

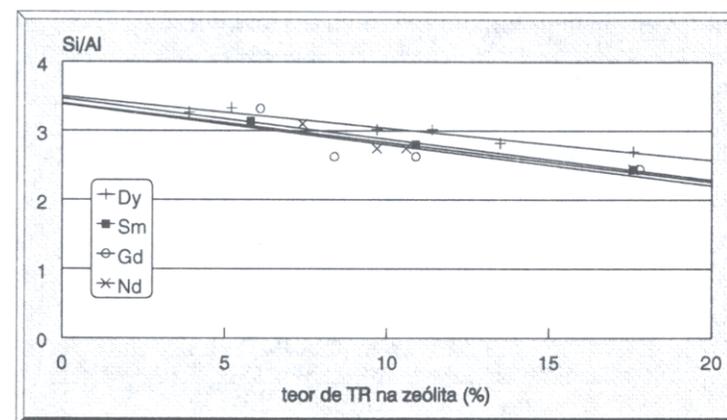


Figura 1 - Influência do teor de TR das zeólita na razão Si/Al, determinada por IR

Sabe-se, no entanto, que a introdução de cátions na zeólita pode provocar o deslocamento de espécies para números de onda menores. Uma provável explicação seria a modificação, pela presença do cátion, do ambiente químico nas vizinhanças dessas espécies, ocasionando um deslocamento na frequência de absorção das mesmas (10).

Essa justificativa parece razoável, uma vez que as maiores perturbações (maiores quedas) são observadas para zeólitas com alto teor de TR, enfatizando a influência da presença do cátion.

Os resultados da razão Si/Al obtidos através de DRX, empregando a correlação de Kerr [5], encontram-se na Figura 2. Essa correlação foi selecionada por proporcionar estimativas mais próximas aos valores obtidos por RMN das amostras com TR (erro relativo inferior a 11%).

Por este método, a razão de Si/Al das zeólitas mostrou-se praticamente constante em torno de 3,0, com um ligeiro aumento observado nas amostras com alto teor de TR. Este comportamento também foi observado por Roeløfsen *et al.*(7), demonstrando que as zeólitas do tipo Y, trocadas e calcinadas, conforme as amostras em estudo, praticamente não têm a razão Si/Al influenciada pelo conteúdo de TR presente nas mesmas, observando-se apenas uma ligeira desaluminização da zeólita após a introdução da TR.

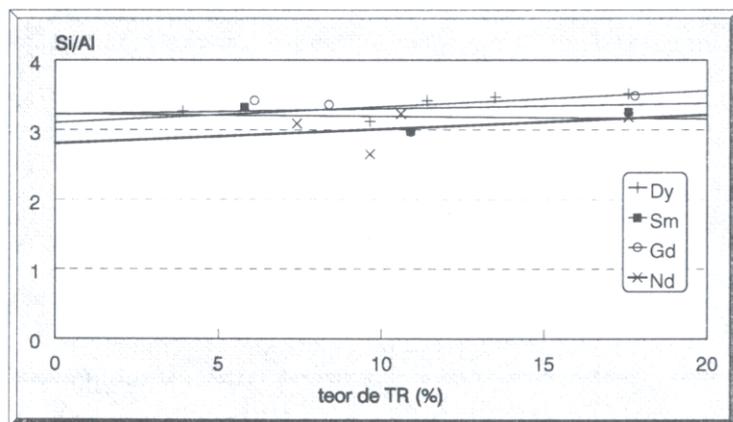
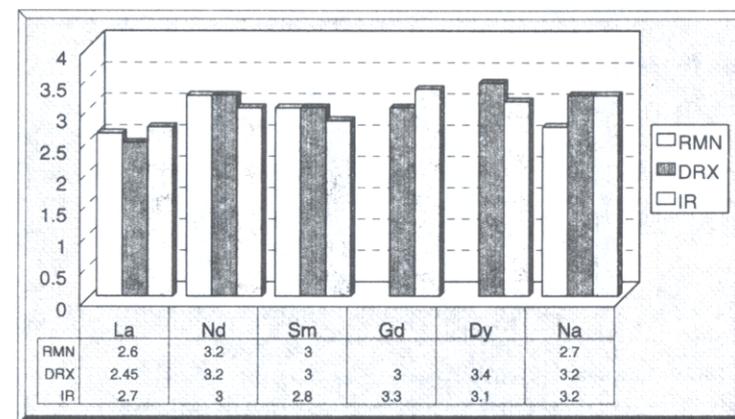


Figura 2 - Influência do teor de TR das zeólita na razão Si/Al, determinada por DRX

Por outro lado, Nery *et al.* (8), também usando a técnica de DRX em zeólitas trocadas com TR, observaram uma queda na razão Si/Al após a calcinação das amostras, devido a um aumento no parâmetro da rede da zeólita. Os resultados de RMN não indicaram essa tendência. Provavelmente, o procedimento de preparo das zeólitas deve ter contribuído para essa evolução da dimensão do parâmetro da rede observada por DRX.

Os resultados comparativos das três técnicas empregadas na determinação da relação Si/Al encontram-se nas Figuras 3 e 4. A Figura 3 mostra a razão Si/Al obtida para as amostras com aproximadamente 10% de TR na zeólita. Nota-se que os valores de Si/Al dessas zeólitas, obtidos pelas técnicas estudadas, são muito semelhantes. O maior erro percentual relativo foi observado para a zeólita pura. A utilização da equação de Breck-Flanigen [4] em substituição à de Kerr [5], na técnica de DRX, leva a um resultado mais próximo (Si/Al = 2,8) do observado por RMN (Si/Al = 2,7).



calculada segundo a correlação de Breck-Flanigen

Figura 3 - Comparação das técnicas de determinação de Si/Al para zeólitas com 10% de TR

Quanto à influência da natureza das TR, observou-se que a zeólita contendo La apresentou a menor razão Si/Al ($\approx 2,6$). A presença dos outros elementos na zeólita aparentemente aumentou a razão Si/Al, comparada ao valor da zeólita original, provavelmente resultado de uma desaluminização do sistema. Esse aumento mostrou ser relativamente semelhante, independente do cátion de TR introduzido.

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para as amostras com cerca de 18% de TR na zeólita. Nesse caso observam-se diferenças significativas entre as previsões segundo as técnicas de DRX e de IR e os valores obtidos por RMN. Uma explicação

plausível está nas limitações de cada método empregado, que tendem a se acentuar com o aumento do teor de TR. É o caso da técnica de IR que tem a posição da banda ν_2 comprometida pela presença e pelo teor de TR. No caso do RMN, os resultados para a amostra contendo 18% de TR também apresentaram problemas de definição do espectro. A técnica de DRX, por outro lado, mostrou valores coerentes com os de RMN, tanto para amostras com teor de 10% como para as de alto teor de TR, nesse último caso indicando uma ligeira desaluminização do sistema, principalmente para aquelas contendo Gd e Dy.

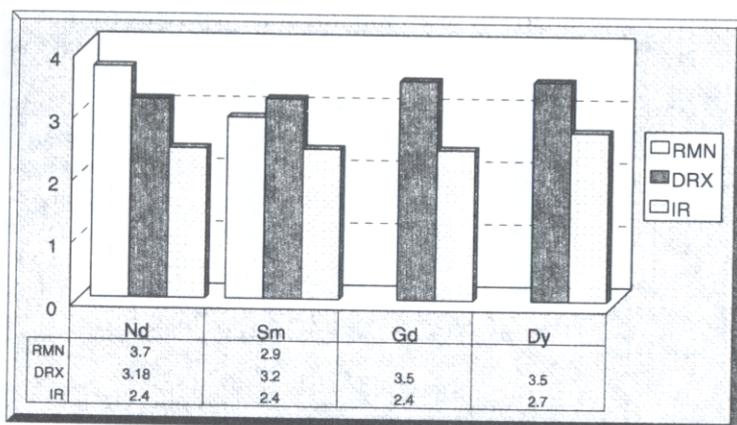


Figura 4 - Comparação das técnicas de determinação de Si/Al para zeólitas com 18% de TR

Assim, para as zeólitas estudadas neste trabalho, a técnica de DRX (seguindo-se a norma ASTM D3942-80) mostrou ser a técnica mais adequada na determinação da razão Si/Al em face das limitações da técnica de IR e das interações magnéticas de algumas TR na análise de RMN.

5. CONCLUSÃO

No estudo da técnica mais adequada para a determinação da razão Si/Al em zeólitas contendo TR, os resultados obtidos indicaram que, para sólidos com baixos teores de TR (inferior a 15%), a técnica de DRX associada à correlação de Kerr, bem como a de IR, podem ser utilizadas, uma vez que concordam satisfatoriamente com a técnica de RMN-MAS ^{29}Si . Para catalisadores com alto teor em TR (superior a 15%), a técnica de DRX parece ser a mais promissora nos casos onde a técnica de RMN não se aplica. Sobre a influência da natureza das TR na razão Si/Al, observa-se, para catalisadores com um teor médio de 10% de TR, que o sólido contendo La apresentou a menor razão Si/Al. Os outros apresentaram um valor superior a esse e maior que o obtido para a zeólita NaY, indicando uma ligeira desaluminização do sistema.

Quanto ao efeito do teor de TR sobre a razão Si/Al, os resultados mostraram que, aparentemente, esta influência é relativamente pequena, o que está de acordo com dados já relatados em outros trabalhos.

BIBLIOGRAFIA

1. GIANNETTO, G. P. *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, p.44-57, 1989.
2. SOHN, J.R., O'DONNELL, D.J. Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands, *Zeolites*, v.6, p.225-227, 1986.
3. QUANZHI, L., LINSEN, D. ^{29}Si MAS n.m.r. studies of the distribution of Si and Al in the framework of zeolite LaHY, *Zeolites*, v.14, p.367-373, 1994.
4. KERR, G.T. Determination of framework aluminium content in zeolites X, Y, and dealuminated Y using unit cell size, *Zeolites*, v. 9, p. 350-351, 1989.
5. FICHTNER-SCHMITTLER, H. et al. Unit cell constants of zeolites stabilized by dealumination, *Crystal Research and Technology*, v. 19, k1-k3, 1984.

6. SCHEIDEGGER, C. R. T., ZOTIN, F. M. Z., SANTOS, R. L. C et al. Estudos preliminares sobre propriedades estruturais da zeólita NaY trocadas com terras-raras, *Anais da IV Jornada Interna do CETEM*, Rio de Janeiro: p.53-61, 1996.
7. ROELOFSEN, J.W. et al. Effect of rare earth loading in Y-zeolites on its dealumination during thermal treatment, *Studies in Surface Science and Catalytic*. v.28, p.337-343, 1986.
8. NERY, J.G., SOUZA-AGUIAR, E.F. Location of cerium and lanthanum cations in CeNaY and LaNaY after calcination, *Zeolites*, v.18, p.44-49, 1997.
9. MASON, J. (ed) *Multinuclear NMR*, New York: Plenum Press, 1987.
10. CAMORIM, V.L.D.L., Interação de terras-raras com zeólitas Y ultraestabilizadas química e hidrotermicamente. *Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise*, Gramado-RS, v.1, p.50-60, 1993.

PROGRAMA: Qualidade e Produtividade

