

Estudo das Propriedades Estruturais e Ácidas de Zeólitas NaY Trocadas com Terras-Raras por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Ana Luiza Silva Mattoso Salgado

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Fátima Maria Zanon Zotin

Orientadora, Eng. Química, DSc.

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Co-orientador, Eng. Químico, MSc.

Vera Lúcia Doria Camorim

Colaboradora, Eng. Química, MSc.

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Colaborador, Eng. Químico, DSc.

RESUMO

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada em zeólitas NaY trocadas com elementos de terras-raras (TR), para verificar modificações estruturais e obter informações sobre a acidez desses sólidos. Os espectros revelaram pequenas variações na região estrutural dos catalisadores. Na região do grupamento hidroxila, observou-se a presença da banda entre 3530 a 3498 cm^{-1} , atribuída a grupos OH interagindo com os TR. A força da ligação OH-TR aumentou com o aumento do raio iônico dos TR. Após a adsorção de piridina, o espectro indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted. A banda em 1540 cm^{-1} variou com a natureza dos TR, e a acidez aumentou com crescimento do raio iônico dos TR, podendo explicar a importância do lantânio em catalisadores de craqueamento.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas Y são largamente empregadas em catalisadores de craqueamento. Sua estrutura é formada por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . Como o Al é trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem uma carga negativa à estrutura, que é neutralizada por cátions, normalmente TR, introduzidos na zeólita durante a sua preparação (1). A presença de TR nesses sólidos torna a sua

estrutura mais estável termicamente, e aumenta a acidez, melhorando assim as propriedades catalíticas do material.

Em reações de craqueamento, a atividade catalítica não está relacionada apenas com a quantidade de sítios ácidos presentes na superfície do catalisador, e com a sua natureza, mas também com a força ácida dos mesmos. Quanto à sua natureza, os sítios ácidos podem ser de Brønsted, quando possuem a capacidade de doar prótons; ou de Lewis, quando são aceptores de par de elétrons.

Os sítios ácidos de Brønsted são geralmente formados na superfície da zeólita, devido à hidrólise dos cátions dos TR hidratados, $\text{TR}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$, durante tratamentos térmicos, enquanto os sítios ácidos de Lewis podem ser gerados a partir da desidroxilação de dois sítios ácidos de Brønsted.(1,2)

O aumento da acidez observado após a introdução dos TR na zeólita pode ser decorrente da maior força que os sítios ácidos adquirem. Segundo Lemos *et al.* (3), o aumento da força ácida dos sítios pode ser explicado tanto pelo aumento do campo iônico dentro da zeólita, devido à presença dos TR, o que favoreceria a dissociação das ligações O-H, como pelos novos sítios ácidos formados pela hidrólise da água de solvatação desses cátions.

A técnica FTIR vem sendo muito aplicada na caracterização estrutural de zeólitas e no estudo da acidez das mesmas. Neste caso, os espectros na região da hidroxila e os de bases adsorvidas são analisados. A molécula de piridina é utilizada, pois permite distinguir os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, uma vez que as bandas de adsorção correspondentes à vibração da piridina ligada aos sítios são diferentes.(4)

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo verificar possíveis modificações estruturais nas zeólitas NaY trocadas com TR pela técnica de FTIR, bem como identificar a acidez desses sólidos, por adsorção de piridina, acompanhada por FTIR, visando analisar a influência da natureza dos TR sobre essa propriedade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas foram zeólitas NaY trocadas com lantânio (La), neodímio (Nd), samário (Sm), gadolínio (Gd) e disprósio (Dy), com 10% de TR em média. Esses catalisadores foram preparados pela técnica de troca

iônica, e maiores detalhes sobre a metodologia empregada podem ser obtidos na ref. (5).

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Nicolet 60 SRX, com resolução de 4 cm^{-1} , com 128 varreduras por espectro obtido. A integral da intensidade das bandas foi determinada pelo *software* OMNIC, desenvolvido por Nicolet.

As amostras foram inicialmente trituradas até a obtenção de partículas de tamanho inferior a 325 *mesh*, e em seguida foram diluídas em KBr puro, mantendo uma proporção de 0,7 mg de zeólita para 300 mg de KBr. Posteriormente as mesmas foram compactadas, formando pastilhas, com uma pressão de 1 ton, e analisadas no infravermelho para observação da região estrutural.

Para as análises na região do grupamento hidroxila, o material foi prensado na forma de pastilhas auto-suportadas, pesando de 10 a 15 mg/cm^2 , e pré-tratadas a 480°C , sob vácuo de 10^{-5} Torr, por 12h, e a região entre 4000 e 3000 cm^{-1} foi estudada.

A adsorção da piridina foi feita em 3 etapas. Primeiramente a superfície da pastilha foi limpa a 480°C , sob vácuo de 10^{-4} Torr, por 12h. Em seguida a piridina foi quimissorvida, sendo introduzida a 4 Torr em 15 min, e finalmente foi desorvida a 150°C , 10^{-5} Torr, por 3h. Foram obtidos os espectros na região de interesse, situada entre 1800-1300 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros obtidos na região estrutural, para todas as zeólitas estudadas. Analisando esses espectros observou-se que a banda relacionada à vibração interna do tetraedro TO_4 (T = Si, Al), entre 950 e 1250 cm^{-1} , sofreu pequenos deslocamentos para números de onda maiores. O que pode ser consequência da desaluminização do material.

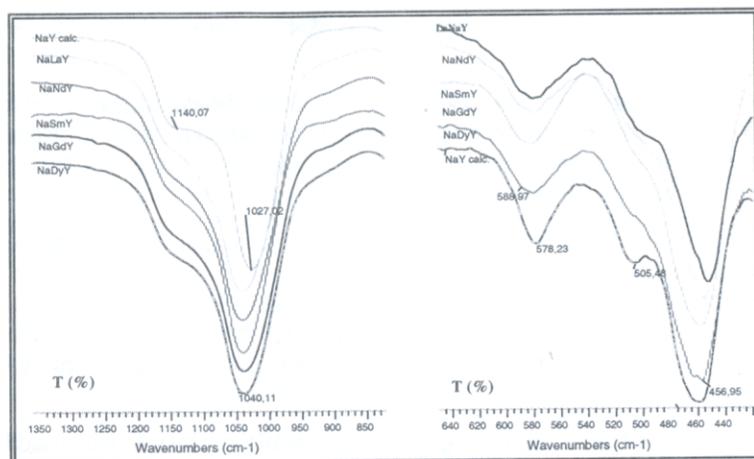


Figura 1 - Espectros da região estrutural das zeólitas NaY e NaY trocadas com TR

Outra banda que apresentou uma ligeira variação foi em 578 cm^{-1} , que é atribuída às ligações externas do anel duplo de seis átomos. Nota-se que com a introdução dos TR a intensidade da banda diminuiu. Esta redução é normalmente interpretada como sendo indicativa da decomposição cristalográfica do material. No entanto, Flanigen *et al.* (6) atribuíram essa perda de cristalinidade à migração dos cátions da cavidade sodalítica para o centro do anel duplo de seis, quando pesquisaram zeólitas Y dopadas com Ca.

Os espectros obtidos na região das hidroxilas estão indicados na Figura 2. A banda em 3745 cm^{-1} é característica dos grupos silanóis. Estes grupos correspondem à sílica alumina amorfa formada pela desaluminização estrutural, após a troca iônica. A segunda banda, situada em 3680 cm^{-1} , pode ser atribuída, segundo alguns autores (7, 8), à interação entre a molécula de água e o íon Na^+ . Por outro lado, Scherzer *et al.* (9) associaram a presença dessa banda a espécies Al-OH, decorrentes do tratamento de troca iônica em meio ácido, o que também ocorre nas zeólitas analisadas durante a sua síntese.

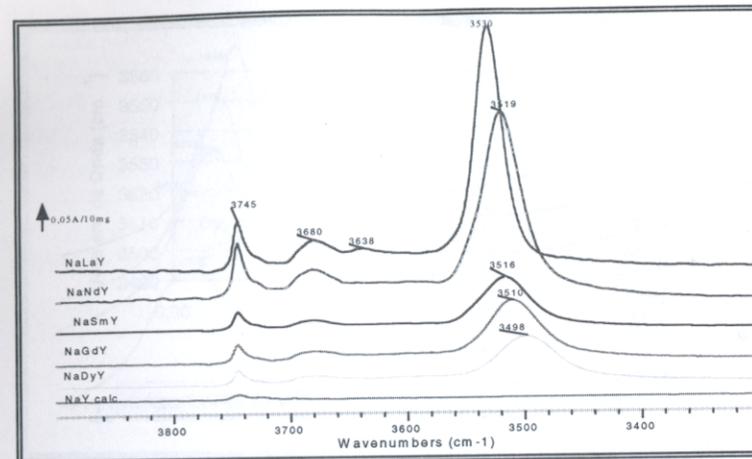


Figura 2 - Espectros da região do grupo hidroxila das zeólitas NaY e NaY trocadas com TR

Outra banda significativa observada nos espectros, localizada entre $3496\text{--}3530\text{ cm}^{-1}$, vem sendo atribuída à presença de grupos hidroxila ligados a cátions de TR, situados dentro da cavidade sodalítica. Analisando os espectros da Figura 2 nota-se um pequeno deslocamento dessa banda, o qual é função da natureza dos TR introduzida.

A Figura 3 apresenta os espectros da região de hidroxilas após a adsorção de piridina. A intensidade da banda a 3745 cm^{-1} sofreu uma redução, possivelmente devido à ligação parcial com a base. As bandas em 3680 e 3638 cm^{-1} não são observadas nesses espectros, indicando a associação com a molécula de piridina.

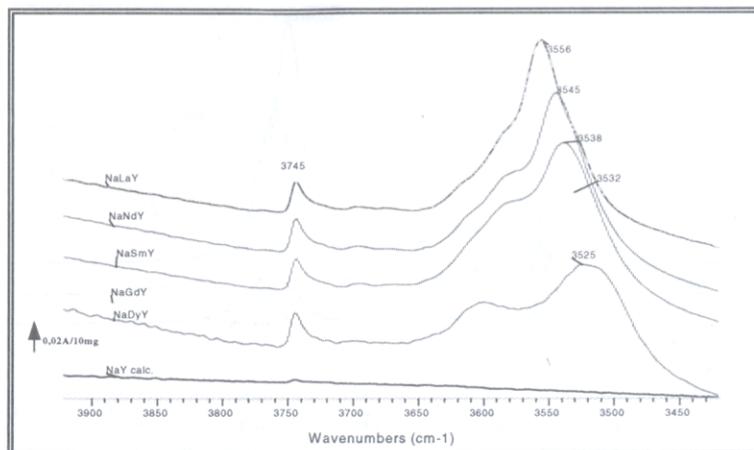


Figura 3 - Espectros da região do grupo hidroxila das zeólitas NaY e NaY trocadas com TR, após adsorção de piridina

Como na Figura 2, foi também observado um deslocamento da banda entre 3496-3530 cm^{-1} , de cerca de 20 a 30 cm^{-1} , para números de onda mais elevados, dependendo do TR relacionado. Segundo a literatura (10), essa variação é decorrente do aumento da força das ligações das hidroxilas ligadas aos TR.

A Figura 4 permite verificar a relação entre o deslocamento da referida banda (entre 3496-3530 cm^{-1}) e a natureza dos TR para as amostras pré-tratadas a 480°C e após a adsorção de piridina a 150°C. Para ambos os casos, uma linha reta foi detectada com coeficiente de correlação de 0,9957 e 0,9723 respectivamente, caracterizando a tendência de aumento na força das ligações OH-TR com o aumento do raio iônico dos TR. Portanto, na zeólita LaNaY a força dessa ligação é mais intensa que nas demais zeólitas.

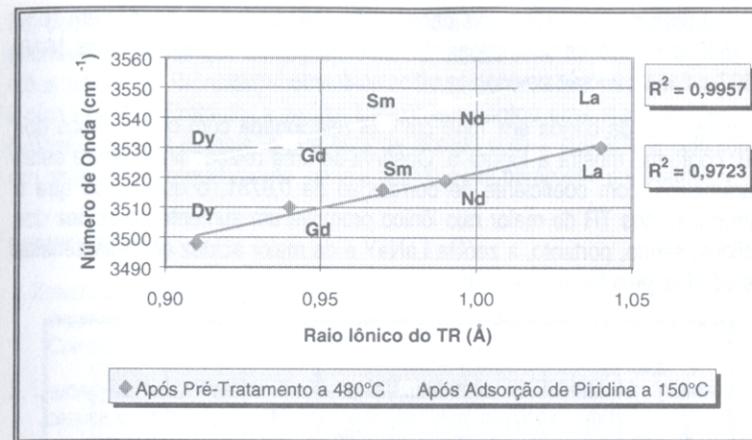


Figura 4 - Relação entre o deslocamento do número de onda e a natureza da TR

A Figura 5 apresenta os espectros na região de vibração do anel piridínico. Verifica-se, para a zeólita NaY, bandas de pequena intensidade em 1598, 1490 e 1444 cm^{-1} , que são indicativas de uma pequena acidez de Lewis.

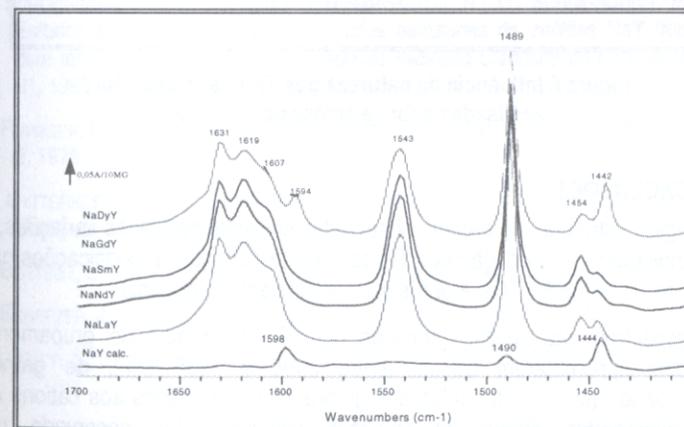


Figura 5 - Espectros das zeólitas NaY e NaY trocadas com TR após a adsorção de piridina.

Com a presença dos TR novas bandas são observadas. As bandas em 1630 e 1540 cm^{-1} são características de sítios ácidos de Brønsted, e em 1618, 1607 e 1454 cm^{-1} são devido aos sítios ácidos de Lewis.

A integração da banda em 1540 cm^{-1} foi relacionada com o raio iônico dos TR, conforme mostra a Figura 6. Observa-se uma relação linear entre estes parâmetros, com coeficiente de correlação de 0,9781, o que indica que a introdução dos TR de maior raio iônico promove um aumento na acidez dos sólidos, sendo, portanto, a zeólita LaNaY a de maior acidez entre as zeólitas estudadas, pela técnica de FTIR.

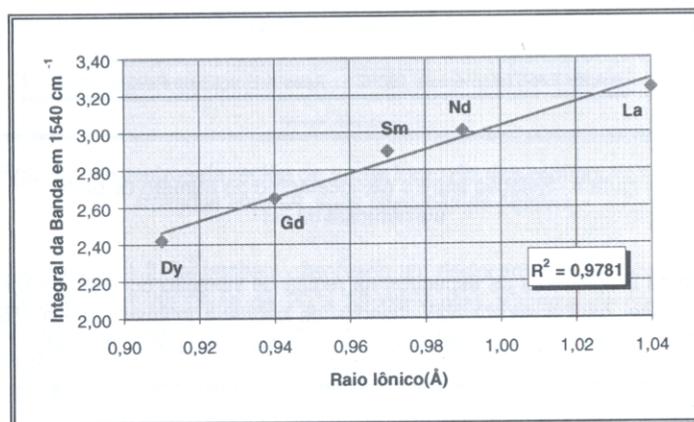


Figura 6 Influência da natureza dos TR nas zeólitas NaY analisadas sobre a acidez de Brønsted

5. CONCLUSÕES

Na região estrutural, as bandas observadas sofreram pequenas variações, o que indica que a introdução dos TR nas zeólitas promoveu modificações nas ligações do tetraedro TO_4 , e perda de cristalinidade do material.

Os espectros das zeólitas trocadas com TR na região do grupamento hidroxila apresentaram bandas entre 3496 e 3530 cm^{-1} , de grande intensidade, que são atribuídas aos grupos hidroxila ligados aos cátions de TR, localizados dentro da cavidade sodalítica. Foi observado um deslocamento para números de onda maiores, proporcional ao raio iônico dos TR, indicando um aumento na força das ligações da hidroxila com os TR, variando do Dy para o La.

Foi observado que a natureza dos TR tem um papel importante na acidez de Brønsted, uma vez que a integração da banda em 1540 cm^{-1} (associada aos sítios ácidos de Brønsted) mostrou estar linearmente relacionada com o raio iônico dos TR. Portanto, a zeólita LaNaY apresentou uma maior acidez de Brønsted que as demais, o que está de acordo com a sua ampla utilização em catálise de craqueamento, onde a acidez é um parâmetro importante.

BIBLIOGRAFIA

- ZINNER, L.B., ARAUJO, A.S., Determination of catalytic active sites in $(\text{Ce}^{+3}, \text{Ca}^{+2})$ -supported Y zeolite by Fourier transform IR Spectroscopy, *Journal of Alloy and Compounds*, 180, p. 289-294, 1992.
- LEMOS, F., RAMÓA RIBEIRO, F., KERN, M., GIANNETTO, G. GUISET, M., Influence of cerium content of Ce HY catalysts on their physico-chemical and catalytic properties, *Applied Catalysis*, 29, p. 43-54, 1987.
- LEMOS, F., RAMÓA RIBEIRO, F., KERN, M., GIANNETTO, G. GUISET, M., Influence of lanthanum content of LaHY catalysts on their physico-chemical and catalytic properties - Comparison with CeHY catalysts, *Applied Catalysis*, 39, p. 227-238, 1988.
- MANUAL de Caracterização de Catalisadores, *Instituto Brasileiro de Petróleo - Comissão de Catálise*, p. 95-105.
- SCHEIDEGGER, C.R.T., ZOTIN, F.M.Z., DOS SANTOS, R.L.C., SOUSA-AGUIAR, E.F.S., Estudos preliminares sobre propriedades estruturais de zeólitas NaY trocadas com terras-raras, *Anais da IV Jornada de Iniciação Científica do CETEM*, p. 53-61, 1996.
- FLANIGEN, E.M., RABO, J., *Zeolites Chemistry and Catalysis*, ACS Washington DC, c. 2, 1976.
- UYTTERHOEVEN, J.B., SCHONHETDAT, R., LIENGME, B.V., HALL, W.R., *Journal of Catalysis*, 13, 425, 1969.
- BERTSCH, L., HABGOOD, H.W., *Journal of Physical Chemistry*, 67, 1621, 1963.
- SCHERZER, J., BASS, J.L., *Journal of Physical Chemistry*, 79, 1200, 1975.
- JOLLY, S., SAUSSEY, J., LOVALLEY, J.C., *Molecular Catalysis*, 86, p. 401-421, 1994.