

# ANÁLISE PRELIMINAR DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ZEÓLITAS Y MODIFICADAS COM DIFERENTES ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS

**Daniel Felipe Jimenez Monteiro**

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

**Fátima Maria Zanon Zotin**

Orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química, D. Sc.

**Flávia Elias Trigueiro**

Co-orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química

**Eduardo Falabella Sousa-Aguiar**

Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

## RESUMO

*A estabilidade térmica de zeólitas tipo Y modificadas por troca iônica com cátions de terras-raras (TR), tais como La, Nd, Sm, e Gd foi avaliada. Os estudos foram realizados em um analisador diferencial de temperatura, DTA. Os dados obtidos no DTA indicaram que a introdução de cátions de TR nas zeólitas promove um aumento da temperatura de colapso cristalino, independentemente da*

*natureza da TR. A estabilidade mostrou uma dependência significativa com o teor de TR. Quanto maior o teor, maior foi a temperatura em que o colapso estrutural ocorreu. Em suma, os resultados do trabalho mostraram o grande potencial dos diferentes elementos de TR leves para a fabricação de catalisadores mais duráveis e econômicos.*

## 1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos com uma estrutura de rede definida, incluindo cavidades ocupadas por íons e moléculas de água, ambos os quais possuem uma considerável liberdade de movimento, o que torna possível fenômenos como troca iônica e desidratação. Por possuir propriedades tais como: estrutura cristalina bem definida, grande área específica, alto grau de acidez, facilidade de introdução de diferentes cátions por troca iônica, entre outras, apresentam grande importância industrial <sup>1</sup>.

A zeólita Y, em sua forma ácida, é o principal componente de catalisadores utilizados em craqueamento de petróleo. Em vista disso, vários pesquisadores em todo o mundo têm conduzido seus estudos no sentido de melhorar as propriedades dessas zeólitas. Atualmente, sabe-se que a introdução de íons de terras-raras em zeólitas promove um aumento significativo na atividade catalítica, bem como o aumento das estabilidades térmica e hidrotérmica <sup>2, 3, 4, 5</sup>.

O sucesso da aplicação de zeólitas Y em catálise está intimamente relacionado com o controle dos inúmeros fatores que podem afetar a sua estabilidade. Uma vez que as reações de craqueamento, bem como a possível regeneração do catalisador após a desativação ocasionada pela deposição de coque são ambas realizadas a altas temperaturas, a estabilidade térmica é uma propriedade muito importante para os catalisadores de craqueamento <sup>6</sup>. A estabilidade térmica depende de vários fatores como o grau de troca catiônica, do tipo e valência dos cátions utilizados e, também, da sua distribuição pelos sítios zeolíticos <sup>7, 8</sup>. Sabe-se, no entanto, que a inserção de cátions multivalentes e/ou hidrogênio aumenta a estabilidade térmica de zeólitas <sup>8</sup>.

Uma das metodologias amplamente empregadas para a avaliação da estabilidade térmica de zeólitas é a análise térmica diferencial (DTA). Os métodos de análise térmica são bastante requisitados no estudo da água intracristalina, assim como na separação e identificação de diferentes mudanças estruturais em zeólitas. No entanto, a maior importância dessa análise no ramo da catálise é a possibilidade da determinação da temperatura em que ocorre o colapso cristalino, fenômeno acompanhado de uma liberação de calor, onde a estrutura da zeólita é destruída. Consequentemente, a posição desse pico exotérmico no termograma de um DTA tem sido frequentemente usada como uma medida direta da estabilidade térmica de zeólitas.

## 2. OBJETIVO

Neste trabalho, avaliou-se o papel dos elementos de terras-raras em zeólitas NaY trocadas com lantânio (La), neodímio (Nd), samário (Sm) e gadolínio (Gd) na estabilidade térmica, empregando-se a técnica de DTA. A influência do teor dos diferentes elementos de terras-raras nas zeólitas modificadas também foi estudada.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas foram zeólitas tipo NaY trocadas com soluções de nitrato de terras-raras, tais como La, Nd, Sm, Gd e Dy, com teores variando de 5 a 18%. A metodologia empregada no preparo das zeólitas modificadas foi apresentada em um trabalho anterior <sup>9</sup>.

A área específica BET das zeólitas modificadas foi determinada por um analisador Gemini 2375, sendo a área microporosa obtida pelo método t, empregando-se a equação de Harkins & Jura <sup>10</sup>.

A estabilidade térmica das zeólitas foi avaliada por análise térmica diferencial (DTA) utilizando o aparelho Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer – DTA7, em atmosfera de N<sub>2</sub>. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de 25°C a 1100°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Cerca de 10 mg de amostra foi colocada em um cadinho de platina para a análise. O material empregado como referência foi a  $\alpha$ -alumina.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Áreas BET e Microporosa

A Figura 1 mostra os dados de áreas BET obtidos para as diferentes zeólitas modificadas ou não com diferentes elementos de terras-raras (TR). Observa-se nitidamente que a introdução de cátions de TR promoveu uma diminuição da área microporosa e, conseqüentemente, uma diminuição da área BET, que é a soma das áreas superficial externa e microporosa.

Enquanto a área microporosa da zeólita NaY aproximou-se do valor de 750 m<sup>2</sup>/g, as zeólitas contendo TR apresentaram áreas aproximadas na faixa de 650 m<sup>2</sup>/g, o que sugere uma diminuição de cerca de 100 m<sup>2</sup>/g de área com a adição de 10% de TR à zeólita. Tal efeito pode ser atribuído à presença dos cátions de terras-raras hidratados ([TR(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup>) no interior dos poros e canais da zeólita, causando uma diminuição da área de microporos. Essa queda do valor da área mostrou-se ser relativamente semelhante, independentemente do cátion de TR introduzido.

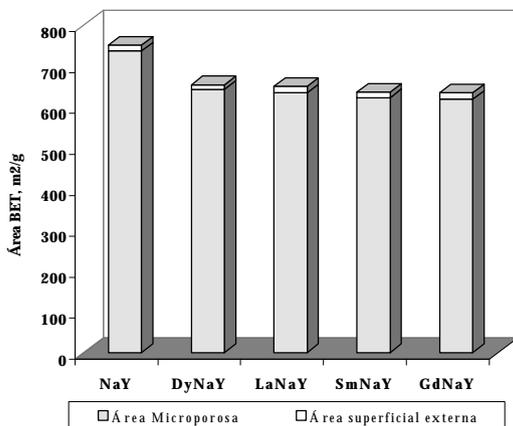


Figura 1 – Influência da introdução de aproximadamente 10% de terras-raras nas áreas BET e microporosa das zeólitas.

Apesar da presença dos elementos de TR ocasionar um certo grau de desativação de alguns sítios ativos da zeólita, vários pesquisadores têm demonstrado que os novos sítios ácidos gerados são mais fortes, proporcionando um aumento da atividade do catalisador.

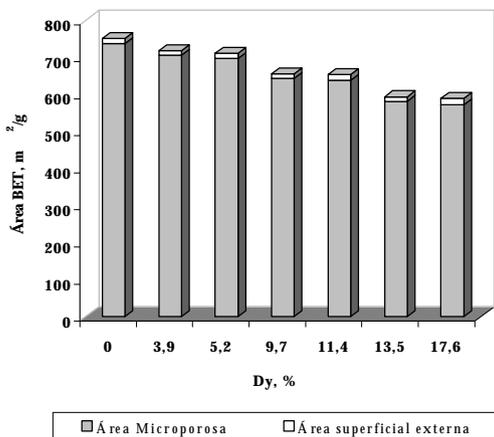


Figura 2 – Influência do teor de Dy nas áreas BET e microporosa das zeólitas.

A diminuição das áreas BET e microporosa é mais sentida com o aumento do teor de TR. Pela Figura 2 observa-se que a introdução de cerca de 3,9% de Dy gerou apenas uma ligeira diminuição de 34 m<sup>2</sup>/g de área BET, aproximadamente, em relação à NaY. Entretanto, o aumento do teor de Dy para cerca de 17,6% na zeólita foi capaz de diminuir a área BET para o valor de 589,3 m<sup>2</sup>/g. Isso é esperado, uma vez que uma maior concentração de cátions de TR é capaz de ocupar uma maior área de poros e canais da zeólita.

#### 4.2. Estabilidade Térmica

As curvas típicas obtidas na análise de DTA para as zeólitas são mostradas na Figura 3. O primeiro pico, endotérmico, corresponde à perda de moléculas de água das cavidades zeolíticas. Um segundo pico endotérmico, porém muito largo e fraco, também pode ser visto na faixa de 550-600°C e corresponde à perda das hidroxilas estruturais das zeólitas. O terceiro pico de alta temperatura, exotérmico, pode ser atribuído ao colapso estrutural da rede zeolítica ou a uma mudança de fase e foi usado como uma medida da estabilidade térmica das zeólitas.

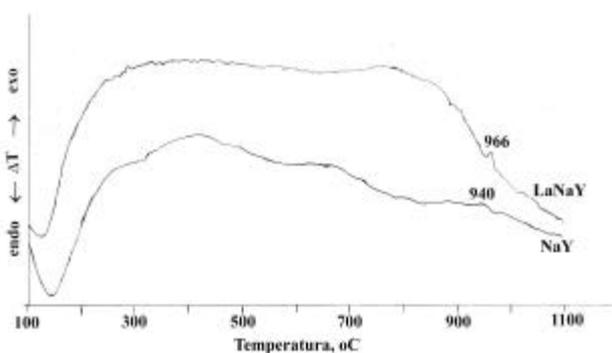


Figura 3 – Curvas típicas de DTA para zeólitas Y.

A influência da natureza dos elementos de TR na estabilidade térmica pode ser observada na Figura 4, onde são apresentados os resultados de análise térmica para zeólitas contendo 10% de TR. Verifica-se que a temperatura de

colapso cristalino aumentou após a introdução dos cátions de TR, indicando que a presença de TR promoveu um aumento da estabilidade térmica das zeólitas. O efeito dos diferentes elementos de TR foi bastante similar. Os colapsos estruturais das zeólitas modificadas ocorreram em temperaturas próximas a 990°C, ou seja, cerca de 50°C acima da temperatura de colapso da NaY (940°C).

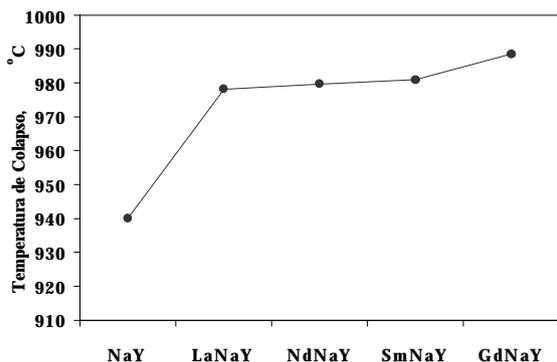
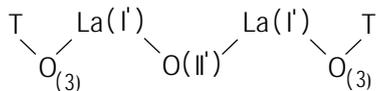
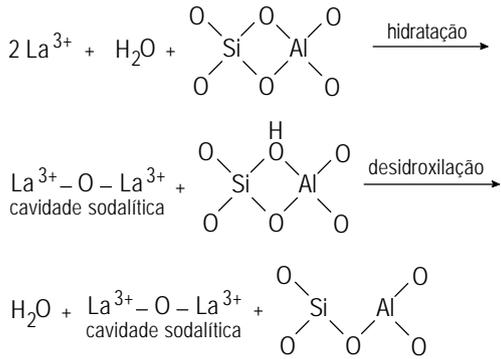


Figura 4 – Influência da introdução de terras-raras (10%) na temperatura de colapso cristalino das zeólitas.

Uma possível explicação para o aumento da estabilidade provocado pela adição de TR à zeólita seria a formação de ligações tipo TR-O-TR no interior das cavidades sodalíticas, as quais estabilizariam a estrutura cristalina ao formar pontes com seus tetraedros estruturais, seguindo o esquema proposto por vários pesquisadores para o La<sup>11</sup>:



Um mecanismo que poderia elucidar a formação dessas ligações na estrutura da zeólita foi proposto por Rabo <sup>5,12</sup>:



De fato, a hipótese de que a formação de ligações La-O-La estabilizariam a rede zeolítica, proposta por Rabo <sup>12</sup>, é plausível, uma vez que essas ligações são muito resistentes a tratamentos térmicos a altas temperaturas. A ruptura das ligações entre os íons La nas estruturas La-O-La dos tetraedros dos prismas hexagonais leva ao colapso da rede cristalina <sup>11</sup>.

A influência do teor dos elementos de TR na estabilidade térmica pode ser observada na Figura 5, onde são apresentados os resultados obtidos com amostras contendo teores variados de lantânio.

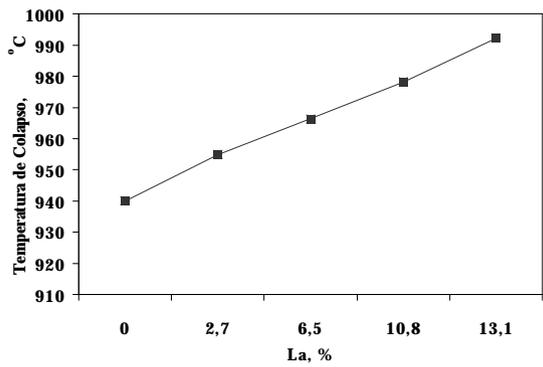


Figura 5 –Influência teor de La na temperatura de colapso cristalino das zeólitas.

Observa-se que a temperatura de colapso estrutural aumenta quase que linearmente com o teor de La. A estabilidade térmica máxima foi atingida com a zeólita LaNaY contendo cerca de 13% de TR, onde a temperatura de colapso ultrapassou o valor de 990°C.

Outro aspecto interessante a se analisar baseando-se nos termogramas obtidos diz respeito à faixa de temperatura onde ocorre a desidratação da zeólita. A Figura 6 apresenta a evolução das temperaturas inicial e final da desidratação das zeólitas contendo La e da zeólita NaY pura. Conforme o esperado, houve um aumento da temperatura de desidratação com o teor de La. Isso ocorre pois a força das ligações das moléculas de água na zeólita tendem a se intensificar com o aumento do teor de TR <sup>13</sup>.

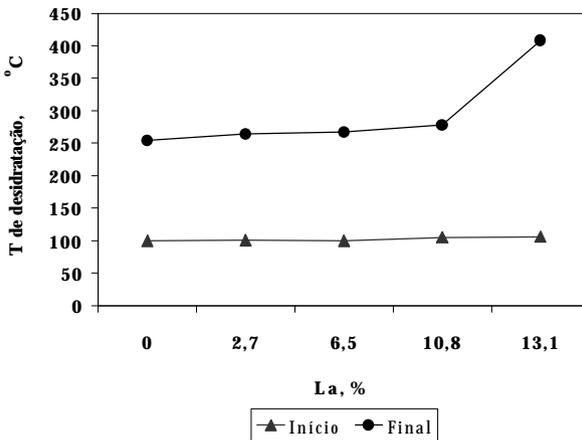


Figura 6 – Temperaturas inicial e final de desidratação das zeólitas Y contendo diferentes teores de La e da zeólita NaY pura.

## 5. CONCLUSÕES

A introdução de cátions de TR em zeólitas Y tende a diminuir a área específica BET, sendo que a área microporosa é mais influenciada do que a área superficial externa. Tal fato deve-se à formação de complexos hidratados de TR nos poros e canais das zeólitas. Naturalmente, a diminuição da área microporosa aumenta com o incremento do teor de TR, os quais ocuparão uma maior área de poros e canais da zeólita.

A análise das curvas de DTA é de grande utilidade na avaliação das mudanças na estabilidade térmica de zeólitas Y modificadas com terras-raras. Os resultados mostraram a nítida influência da presença dos elementos de TR na temperatura de colapso estrutural das zeólitas. A troca iônica das zeólitas Y com esses cátions proporcionou um aumento da estabilidade térmica, independentemente da natureza de TR introduzido. Por outro lado, o teor de TR presente na zeólita mostrou ter um efeito significativo. No caso das zeólitas trocadas com La, a estabilidade das zeólitas foi crescente com o aumento do teor de TR.

Ficou clara a importância do elemento La em catalisadores de craqueamento em termos da maior estabilidade térmica que ele confere à zeólita Y. Em contrapartida, também foi observado que outros elementos como o Sm, Gd e Nd tem o potencial para conferir uma estabilidade térmica semelhante à do La para esses catalisadores.

A continuidade deste trabalho deverá envolver outras medidas de análise térmica, bem como a avaliação catalítica das zeólitas com TR estudadas, de forma a se considerar o aspecto da reatividade das mesmas em comparação com o observado em catalisadores à base de La e Ce, tradicionais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Viviane Menezes (Polo de Xistoquímica/IQ/UFRJ), ao prof. Claudio Motta (IQ/UFRJ) e ao Eng. Plínio Eduardo Praes (CETEM/CNPq).

## BIBLIOGRAFIA

1. Gianneto, G. P. (1989), "Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales", EDIT-Editorial Innovación Tecnológica.
2. Trif, E.; Strugaru, D.; Ivan, I.; Russu, R.; Gheorghe, G. & Nicula, A. (1994), "Thermal properties of Y-type zeolites", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 41, p. 871-880.
3. Li, C. & Rees, L. V. C. (1986), "The thermal stability of faujasites with different Si/Al ratios". *Zeolites*, vol. 6, p. 60-65.

4. McDaniel, C. V. & Maher, P. K. (1976), "Zeolite Chemistry and Catalysis", Rabo, J. A. Ed., ACS Monograph 171, capítulo 4, p. 285.
5. Rabo, J. A.; Angell, C. L. & Schomaker, V. (1968), Proc. 4<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis, Moscow.
6. Scherzer, J.; Edwards, G. C.; Baker, R. W.; Albers, E. A. & Maher, P. K. (1971) German Patent 2 125 980.
7. Venuto, P. B. & Landis, P. S. (1968). "Advan. Catal. and Related Subjects", vol. 18, Eley, D. D.; Pines, H. & Weisz, P. B., Academic Press, New York, p. 284.
8. Breamey, H.; Wörke, W.; Schödel, R. & Vogt, F. (1973), "Molecular Sieves", Adv. Chem. Ser. , vol. 121, (Meier, W. H. & Uytterhoeven, J. B.), Amer. Chem. Soc., Washington D. C., p. 249.
9. Scheidegger, C. R. T.; Zotin, F. M. Z.; Santos, R. L. C. & Sousa-Aguiar, E. F. (1996). "Estudos Preliminares sobre Propriedades Estruturais de Zeólitas NaY trocadas com Terras-raras", Anais da IV Jornada Interna do CETEM, Rio de Janeiro, p. 53-61.
10. Barret, E. P. et al. (1951), J. Am. Chem. Soc., vol. 73, p. 373.
11. Mauge, F. (1984) "Tesis doctoral", Universidad Claude Bernard Lion I, Francia.
12. Ward, J. W. (1976) "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171 (Rabo, J. Ed.), Washington D.C., p. 118.
13. Shiralkar, V. P. & Kulkarni, S. B. (1982) "Thermal and structural properties of rare earth exchanged zeolites", Journal of Thermal Analysis, vol. 25, p. 399-407.