

CARACTERIZAÇÃO DA K / ZEÓLITA L

Ribeiro, O. M. dos S.¹, **Ribeiro, S. M. dos S.**², **Oliveira, M. D. de**³, **Rodrigues, M. G. F.**⁴

¹ Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/ Departamento de Engenharia Química – DEQ, Bolsista ANP/PRH-25, R. Aprígio Nepomuceno, 296 - Jd. Paulistano- CEP 58100-000 – Campina Grande - PB, Brasil, otavia11@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/ Departamento de Engenharia Química – DEQ, colaborador do projeto (voluntário), R. Aprígio Nepomuceno, 296 - Jd. Paulistano- CEP 58100-000 – Campina Grande - PB, Brasil

³ Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Bolsista ANP/PRH-25, Rua: Lino Gomes Filho, 266 – Santo Antônio - CEP 58100-000 – Campina Grande PB, Brasil, marina_do@ig.com.br

⁴ Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/ Departamento de Engenharia Química - DEQ, Orientadora, Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - CEP 58109-970-Campina Grande- PB, Brasil, meiry@deq.ufcg.edu.br

Palavras-chave: Caracterização, zeólita L.

Área do Conhecimento: III - Engenharias

Resumo- As zeólitas são de grande interesse para a indústria de petróleo e petroquímica devido as suas excepcionais propriedades de estabilidade, atividade e seletividade de forma. O uso mais comum da zeólita L, em catálise, é como suporte para metais com capacidade hidrogenante/desidrogenante como o níquel e a platina. É muito importante que sejam empregadas técnicas para a dispersão do metal que promovam uma boa homogeneidade em sua distribuição. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva, que permite uma distribuição homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional. Assim, este trabalho teve por objetivo caracterizar amostras de K/zeólita L.

Introdução

Um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e a natureza do substrato, possuir uma vida útil longa e ser de fácil regeneração [1].

Dentre os catalisadores industriais empregados existem aqueles que são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica, ou ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro (por exemplo, níquel e platina) sobre grande superfície de um material barato (por exemplo, as zeólitas).

As zeólitas podem ser definidas como sendo silicoaluminatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura. Devido as suas excepcionais propriedades de seletividade de forma, atividade e estabilidade, as zeólitas são muito utilizadas nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica [2].

As zeólitas são de grande interesse para indústria petroquímica, devido a uma combinação de propriedades tais como: o caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as

propriedades de troca iônica, habilidade de desenvolver acidez interna, o que faz com que sejam materiais interessantes para reações orgânicas catalíticas e também suas altas estabilidades térmicas [3].

A zeólita L tem seu nome originado de Linde (pois foi sintetizada originalmente pela *Linde Division* da companhia *Union Carbide*) e o grupo topológico ao qual pertence recebe o código de tipo estrutura LTL.

O uso mais comum da zeólita L, em catálise, é como suporte para metais com capacidade hidrogenante/desidrogenante como a platina. A estrutura porosa desempenha papel de grande importância neste contexto, pois a zeólita L não possui papel catalítico direto em sua forma sintetizada potássica, por não fornecer os sítios ativos, porém influencia de forma marcante o estado eletrônico das partículas metálicas e restringe a formação de determinados produtos devido a sua geometria de poro característica [4].

Portanto, este trabalho objetivou caracterizar amostras de K/zeólita L.

Materiais e Métodos

Os catalisadores foram caracterizados físico-quimicamente de acordo com a necessidade de

obtenção de informações úteis na aplicação de suas atividades catalíticas e estabilidade nas condições de trabalho. Dessa forma, as técnicas empregadas foram Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termogravimétrica (ATG) e Difração de Raios-X (DRX).

É importante conhecer a composição química de um catalisador, após a sua preparação, para confirmar os teores dos metais presentes e detectar a presença de contaminantes ou outros constituintes. Assim, conhecida a composição química dos vários elementos do catalisador é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos.

A técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) consistiu em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semi-quantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não puderam ser detectados por limitação do método.

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Condições de análises

Método:	Qual-Quant
Atmosfera:	He
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Elemento

Para a Difração de Raios-X, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado era da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s.

Os ensaios de Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD) têm o objetivo de verificar a variação da massa da amostra em função da variação da temperatura e a variação de energia da amostra em função da variação da temperatura, respectivamente. Para o ensaio de termogravimetria foi utilizado um *Thermogravimetric Analyzer TGA -51 Shimadzu* acoplado a um computador monitorado pelo software *TA-60 WS Collection Monitor* e para o ensaio de Análise Termodiferencial foi utilizado um *Differential Thermal Analyzer DTA -50 Shimadzu* acoplado a um computador monitorado pelo software *Collection Monitor*.

Resultados

As amostras de catalisador foram submetidas a caracterizações físico-químicas tais como fluorescência de raios-X, com o intuito de se determinar a composição química da zeólita, análise térmica diferencial para analisar mudanças de energia que ocorrem no material durante o seu aquecimento, análise termogravimétrica para se observar a variação de massa em função da temperatura e difração de raios-X para se obter informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes nas amostras.

Dessa forma, a Tabela 2 apresenta a análise química da amostra de zeólita L obtida a partir da fluorescência de raios-X.

Tabela 2 – Fluorescência de Raios – X da zeólita L.

Componentes	Zeólita L (%)
SiO ₂	46,64
K ₂ O	34,33
Al ₂ O ₃	17,92
Na ₂ O	0,66
TiO ₂	0,18
Fe ₂ O ₃	0,15
MnO	0,053
CuO	0,043
ZrO ₂	0,031
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	2,6

A Figura 1 apresenta as análises térmica diferencial e termogravimétrica da zeólita L.

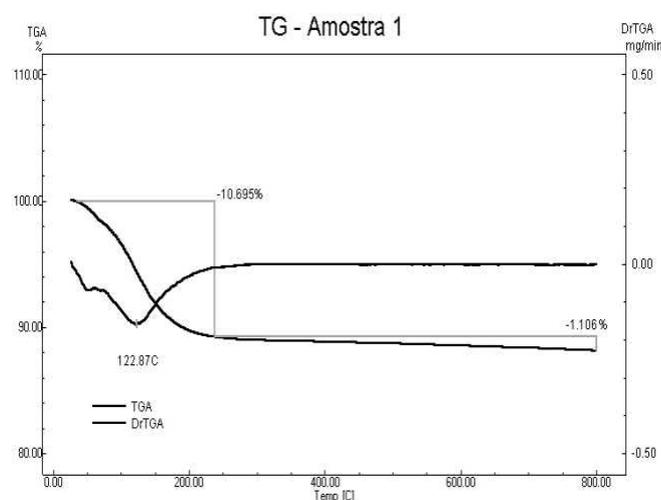


Figura 1: Análises térmica diferencial e termogravimétrica da amostra zeolítica

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de zeólita L.

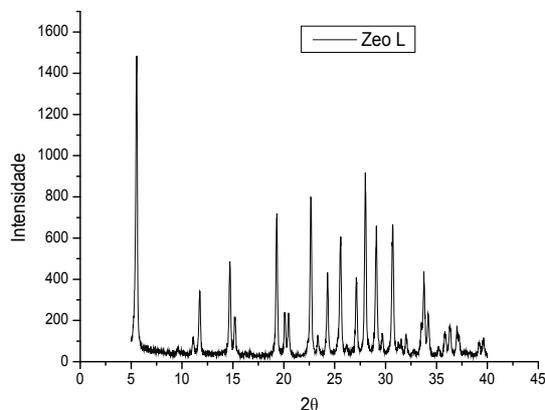


Figura 2: Difratograma Raios-X da amostra de zeólita L.

Discussão

De acordo com os resultados da fluorescência de raios-X mostrados na Tabela 2, verifica-se que a amostra em estudo apresenta um alto teor de óxido de potássio (K_2O) (34,33%), comprovando que a amostra encontra-se na forma potássica. A razão Si/Al global (2,6), comprova a baixa acidez da zeólita. Os outros óxidos com teores abaixo de 1% na composição da zeólita não provocam mudanças significativas em suas propriedades sendo consideradas impurezas.

Analisando a curva de ATD da Figura 1, verifica-se um pico endotérmico em $122,87^\circ C$ correspondente à presença de água adsorvida e outros voláteis, se presentes. Essa perda se dá devido à retenção de água presente nas cavidades zeolíticas e que pode ser removida pelo aquecimento entre 100 e $200^\circ C$. Este pico é precedido por um pico exotérmico, o qual está associado ao colapso de estrutura cristalina, que a rigor deveria corresponder a um pico endotérmico. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente $235^\circ C$, ocorreu uma perda de massa de 10,7%, correspondente à perda de água livre e coordenada; entre 235 e $800^\circ C$, perda de massa de 1,1% correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra da zeólita L foi de 11,8%.

A partir do difratograma apresentado na Figura 2, verifica-se que a amostra cristalina apresentou o pico característico do potássio localizado em $2\theta = 5,5$ caracterizando a zeólita em estudo potássica, sendo do grupo LTL. De acordo com o difratograma padrão, a zeólita L

não apresentou alteração ou variação de seus picos, visto que os picos localizados em $2\theta = 11,8; 14,7; 19,3; 22,6; 24,2; 25,6; 27,1; 28,1; 30,1; 33,2$; não tiveram afastamento.

Conclusão

Os resultados obtidos a partir da Fluorescência de Raios-X indicaram a presença do potássio.

A análise de difração de raios-X permitiu verificar que a amostra (K/zeólita L) é cristalina e contém o potássio.

A análise termogravimétrica (ATG) permitiu determinar que a perda de massa total foi de 11,8%. E a Análise Térmica Diferencial (ATD) permitiu verificar a presença de pico endotérmico.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a ANP/PRH-25/UFMG pela concessão do apoio financeiro e aos demais órgãos financiadores sendo eles PIBIC/CNPq/PPGEQ/UFMG.

Referências

- [1] CIOLA, Remolo. Fundamentos da Catálise. Ed., São Paulo, Moderna, 1981.
- [2] FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [3] SHREEVE, R. N. & BRINK Jr., J. A. Indústrias de Processos Químicos. 4ed. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p.88. 1980.
- [4] VALADARES, C. M. S. Influência do Método de Introdução do Metal em Catalizadores de Platina Suportados em Zeólita L. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO, Rio de Janeiro, 1999.