

## OBTENÇÃO DE ZEÓLITA BETA E REALIZAÇÃO DE TROCA IÔNICA COMPETITIVA COM RUTÊNIO

***Cassandra Lucia Queiroz da Silva<sup>1</sup>, Rucilana Patrícia Bezerra Cabral<sup>1</sup>, Aroldo Félix de Azevedo Júnior<sup>1</sup>, Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho<sup>2</sup>***

1 – Universidade Federal de Campina Grande – Rua: Miguel Vasconcelos – 49 – São José – 58107-595 – Campina Grande – PB – Brasil. [cassandraqueiroz@hotmail.com](mailto:cassandraqueiroz@hotmail.com)

2 - Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Ciências e Tecnologia - Departamento de Engenharia Química - Av. Aprígio Veloso – 882 – Bodocongó – 58109-970 – Campina Grande – PB – Brasil. [wilma@deq.ufpb.br](mailto:wilma@deq.ufpb.br)

**Palavras-chave:** Síntese, Zeólita Beta, Rutênio, Troca Iônica

**Área do Conhecimento:** III - Engenharias

### RESUMO

As zeólitas, definidas como, aluminosilicatos cristalinos, têm encontrado nas últimas décadas diversas e importantes aplicações. Entre os processos que utilizam estes materiais destacam-se: o intercâmbio de íons, utilização como substitutos do fosfato em alguns detergentes, como fertilizantes, como adsorventes industriais, etc. O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado que esta zeólita produz mais olefinas nas frações de GLP e um maior rendimento relativo de isobutano que as zeólitas convencionais. Foram realizadas sínteses de zeólita Beta procurando verificar a influência do cátion TEA<sup>+</sup> sem alterar o pH usando um sal desse cátion substituindo total ou parcialmente o seu hidroxilado. E com a zeólita Beta já preparada foi realizada a troca iônica competitiva do sódio pelo rutênio. Foram realizadas análises de DRX e MEV, as quais confirmaram a cristalinidade e o tamanho de partícula da mesma. Por fotometria de chama conseguiu-se verificar que a quantidade de sódio contida na amostra sódica foi consideravelmente reduzida, quando comparada com as amostras que foram submetidas ao processo de troca iônica com rutênio.

### INTRODUÇÃO

As zeólitas, definidas como, aluminosilicatos cristalinos, têm encontrado nas últimas décadas diversas e importantes aplicações. Entre os processos que utilizam estes materiais destacam-se: o intercâmbio de íons, utilização como substitutos do fosfato em alguns detergentes, como fertilizantes, como adsorventes industriais, etc. No entanto, devido às suas propriedades: seletividade de forma, intercâmbio de íons, capacidade de adsorção e estabilidade térmica, as zeólitas têm encontrado sua mais importante aplicação

como catalisadores (1). A importância desses materiais tem aumentado significativamente nos últimos trinta anos. Elas têm sido extensivamente estudadas, surgindo como resultado a síntese de numerosas espécies estruturais. As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos microporosos, com uma estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de átomos de oxigênio (2,3).

O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado que esta zeólita produz mais olefinas nas frações de GLP e um maior rendimento relativo de iso-butano

que as zeólitas convencionais (4). Foi observado também, que para obter gasolina com elevada octanagem, a partir do craqueamento de hidrocarbonetos, a relação de zeólita Beta/Faujasita deve ser  $\geq 1$ . Quando a zeólita Beta é sintetizada segundo os procedimentos convencionais (5), pequenas partículas  $\leq 0,2\mu\text{m}$  são obtidas, e foi mostrado que zeólita Beta com pequenos tamanhos de partículas é, instável aos convencionais procedimentos de calcinação, usados para a ativação, com perdas substanciais de suas propriedades ocorridas durante esse processo (6). Grande produção de gasolina com alta octanagem tem sido obtida usando a zeólita Beta otimizada, com tamanho de partícula de  $0,4\mu\text{m}$ , como catalisador de FCC (7). Com o intuito de reduzir mais, os custos da zeólita Beta na sua forma ácida, sentiu-se a necessidade de realizar um estudo minucioso sobre influência das diversas condições de troca iônica na zeólita Beta.

O objetivo deste trabalho é sintetizar zeólita Beta com diferentes razões molares  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , procurando substituir o hidróxido de tetraetilamônio por brometo de tetraetilamônio, com tempo de cristalização variando de  $\frac{1}{2}$  a 8 dias com o intuito de se estudar a cristalização em função do tempo de tratamento com a finalidade de reduzir o preço do catalisador.

## METODOLOGIA

### *Síntese da Zeólita Beta*

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CAMBLOR (4), efetuando-se, porém sem agitação das autoclaves, durante o período de cristalização. Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa);

Aluminato de sódio, 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$  em peso, fórmula:  $\text{NaAlO}_2$  0,125  $\text{Na}_2\text{O}$  0,025  $\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen); Hidróxidotetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma); Brometo de tetraetilamônio ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$  -Sigma). As quantidades de reagentes foram variadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com diferentes relações molares  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Na}^+/\text{SiO}_2$ . Zeólita Beta comercial "valfor"  $\text{Si}/\text{Al} = 12,5$  (PQ Corporation).

### *Composição Molar do Gel*

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta, está representada na seguinte equação:



Onde:  $x=3$ ;  $z=12,5,10,0$  ou  $7,5$ ;  $w=50$ ;  $a=1000$ .

### *Preparação do gel de Síntese*

O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o aluminato de sódio em toda a água empregada na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o Brometo de tetraetil amônio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada lentamente, a sílica sob agitação com um bastão de vidro, formando um gel ao final.

Este gel foi colocado em autoclaves com volume de 100ml, em seguida foi colocado na estufa, a qual já se encontrava na temperatura de  $130^\circ\text{C}$  para a cristalização.

### *Separação, Lavagem e Secagem*

Ao término do tempo pré-estabelecido, os autoclaves foram retirados da estufa e resfriados em água corrente. As amostras foram colocadas em cubetas e foi adicionado solução saturada de  $\text{NaNO}_3$  quente para auxiliar a precipitação, tendo em vista que geralmente, o produto se encontrava na forma de um sol. As amostras foram centrifugadas para separar a solução sobrenadante. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8. Os sólidos foram secos em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por um período de, aproximadamente, 3 horas. Ao final deste processo, a zeólita encontrava-se na sua forma sódica ( $\text{Na}-\beta$ ), com o direcionador ocluído em seus poros. Depois de cada experimento, os recipientes de teflon foram lavados com solução de HF para evitar a contaminação com restos de zeólitas em experimentos sucessivos.

### *Troca iônica*

Para a troca iônica do sódio por rutênio, utilizou-se as amostras na forma sódica e não calcinadas (com o direcionador ocluído em seus poros), foi adicionado à 2g da zeólita Beta, 20ml de soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio 0,002M e 0,005M. e sob agitação constante, foram realizadas trocas a 25°C por um período de 24 horas.

Após a troca de cada material ser efetuada, este foi centrifugado, lavado com água destilada e novamente centrifugado, e o material resultante (zeólita  $\beta$ ) foi acondicionado para análise.

#### *Análises Químicas por Fotometria de Chama e caracterizações.*

Para a realização dessa análise, foi utilizado o procedimento o qual pesou-se cerca de 110 mg da zeólita, na forma protônica, sem direcionador, em cadinhos de porcelana. Em seguida, foram levados para calcinar em mufla a 600°C por 2 horas para retirar a água absorvida durante a armazenagem, e posteriormente resfriadas em dessecador. Depois de resfriados, foram transferidos e pesados novamente, em cadinhos de teflon, para se conhecer o peso exato (100 mg).

A solubilização do material foi feita em cadinhos de teflon, num banho de areia a 100-120°C. Para isso, a massa seca foi dispersa em 1ml de água destilada, adicionando-se 1ml de ácido fluorídrico 40%

(HF) e posteriormente, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) para evitar a perda de alumínio na forma de  $AlF_3$ . A eliminação de  $SiF_4$  e o excesso de HF ocorrem rapidamente. Após evaporação total em torno de 12 horas, obteve-se um precipitado branco contendo sulfato de alumínio e sódio. Este pó branco foi dissolvido em água e transferido para um balão de 10ml. Com esta solução foi realizada análise de Na.

Para a análise foi utilizado o fotômetro de chama que operou com combustível butano, oxidante ar, comprimento de onda de 589,6nm e pressão entre 12,5 e 13 lb/pol<sup>2</sup>. O resultado da análise em ppm de sódio, permite saber a quantidade de íon sódio que foi trocado por íon amônio nos poros da zeólita.

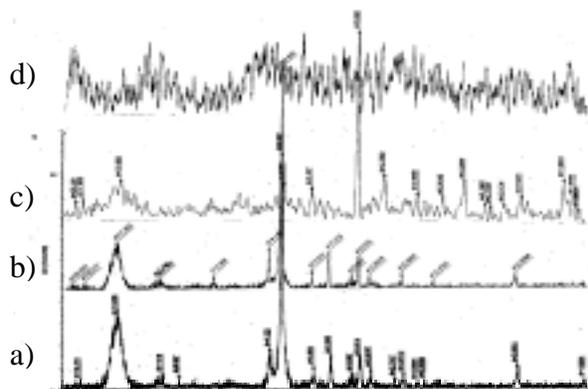
Foram feitas análises de DRX, onde as amostras apresentavam-se na forma sódica e com direcionador ocluído em seus poros. Também foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura operando a 20KV, distância focal de 10mm e amplificação de 10.000 e 20.000 vezes.

Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador.

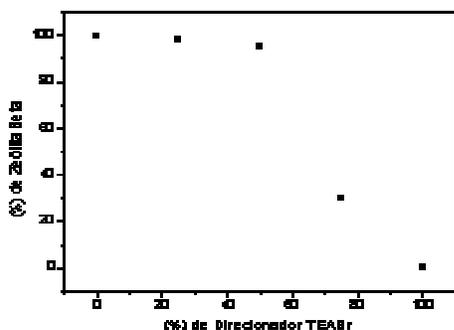
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Difração de raios-X (DRX).*

Comparando os picos dos difratogramas da amostra padrão, com as zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de TEABr, para 4 dias de cristalização,  $Na_2O/Al_2O_3=1,25$  e  $[(TEA)N]_2O/Al_2O_3=12,5$ , conforme Figura 01, observamos que as amostras sintetizadas com 25% e 50% de TEABr, são zeólitas Beta pura com 63 e 80% de cristalinidade respectivamente. Ao analisarmos os difratogramas das zeólitas com 75 e 100% de TEABr, observamos que não foi detectado os picos característicos da zeólita Beta. A síntese foi eficiente para proporções de TEABr até 50% conforme gráfico representado na Figura 02.



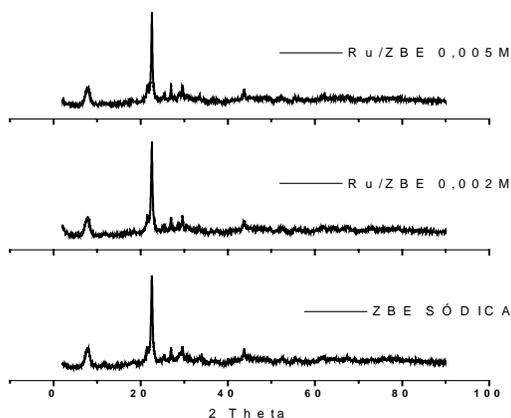
**Figura 01** - DRX com diferentes teores de TEABr, a) 25%, b) 50%, c) 75%, d) 100%



**Figura 02** – Percentagem de BEA em função da percentagem de direcionador TEABr, para 4 dias de cristalização,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,25$  e  $[(\text{TEA})\text{N}]_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$ .

**Figura 04** - MEV da BEA para  $T=150^\circ\text{C}$ ,  $t=4$  dias e  $z=12,5$ .

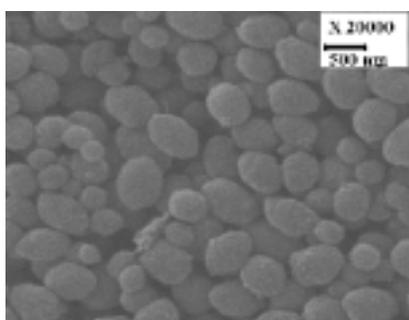
A partir das análises de DRX das amostras antes e após as trocas iônicas, conforme Figura 03, foi observado que não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Este comprova que todo o ferro e todo o rutênio trocados estão compensando a carga deixada pelo sódio e que o mesmo não está na rede cristalina.



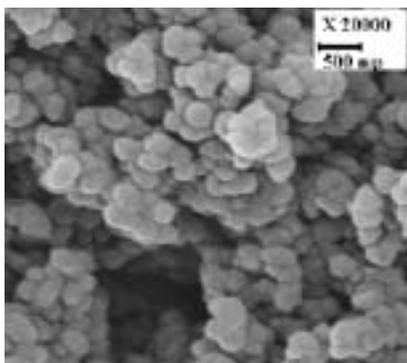
**Figura 03** – Difratomogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada e trocada com soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio a 0,002M e 0,005M.

### Análise de MEV

As Micrografias das BEA para  $z=12,5$  e  $10,0$  com 4 dias de cristalização são apresentadas nas Figuras 04 e 05 respectivamente. Observa-se que o tamanho das partículas tende a aumentar à medida que a quantidade do direcionador diminui. Isso se deve ao fato de uma menor quantidade de direcionador levar à formação de um menor número de núcleos, formando, portanto, partículas com tamanhos maiores.



**Figura 05** - MEV da BEA para  $T=150^{\circ}\text{C}$ ,  $t=4$  dias e  $z=10,0$ .



### Fotometria de chama

Foram realizadas análises por fotometria de chama com o objetivo de verificar a eficiência de troca do sódio por rutênio na zeólita. Observou-se que a amostra original apresentou  $6,6\text{meq-g}$ , enquanto que as amostras trocadas com soluções de cloreto de hexamino rutênio a  $0,002\text{M}$  e  $0,005\text{M}$  apresentaram respectivamente  $0,84$  e  $0,73\text{meq-g}$ . Esse resultado mostra que, a quantidade de sódio

que se encontrava na amostra sódica foi bruscamente reduzida. O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

### CONCLUSÕES

As amostras sintetizadas com 25% e 50% de TEABr, são zeólitas Beta pura com 63 e 80% de cristalinidade respectivamente. Ao analisarmos os difratogramas das zeólitas com 75 e 100% de TEABr, observamos que não foi detectado os picos característicos da zeólita Beta. As amostras sintetizadas em laboratório apresentaram uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

Não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por rutênio, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto comprova, que todo o rutênio trocado está compensando a carga deixada pelo sódio.

Com relação ao tamanho das partículas ocorre uma tendência da mesma a aumentar à medida que a quantidade do direcionador diminui. Isso se deve ao fato de uma menor quantidade de direcionador levar a formação de um menor número de núcleos, formando, portanto, partículas maiores. Constatou-se ainda, que a morfologia das partículas da zeólita Beta apresentou-se de forma ovalada e uniforme, com partículas de tamanho médio de  $0,5\mu\text{m}$ .

Nas análises por fotometria de chama foi possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi bruscamente reduzida, quando comparada com as amostras que foram trocadas com as soluções de Cloreto de Hexamino Rutênio  $0,002\text{M}$  e  $0,005\text{M}$ . O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

### AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao CT-PETRO, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Gianneto, "Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales". *In: Síntese de Zeólitas*, Editorial Innovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.
- [2] F. J. Luna e U. Schuchardt, "Modificação de zeólitas para o uso em catálise", *Química Nova*, Vol. 24, Nº 6, 885-892, 2001.
- [3] A. Corma, V. Fornés, J. B. Montón e A. V. Orchillés, "Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites", *Journal of Catalysis*, 1987, 107, 288 – 295.
- [4] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and Rosinski "Catalytic Composition of a crystalline zeolite", *US Pat.* 3308069, 1967; and reissued *US Pat.* Re 28 341' 1975.
- [5] M.W.N.C, Carvalho, D. Cardoso, "Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta", *Tese de doutorado*, São Carlos, UFSCar, 1996.
- [6] M. B. Ribeiro, M.W.N.C., Carvalho, "Síntese e Troca Iônica da Zeólita Beta", Campina Grande, UFPB, 1999 (Relatório Final do Projeto de Iniciação Científica – PIBIC/UFPB).
- [7] M. A. Silva, , F. Passos e M. Schmal, in *Anais do, 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio*, 2001, 911 - 915.