Análise Estrutural de Zeólitas Y Desaluminizadas no Estado Sólido

Luciana Diniz Borges[1,*] (PG), Julio L. de Macedo[1,*] (PQ), Kamila da S. Pereira[1] (IC), Danielle Y. T. Hosaka[1], Sílvia C. L. Dias[1] (PQ), José A. Dias[1] (PQ).

[1]Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Brasília, Brasil. CEP 70910-900, (61)3799-4547, http://www.unb.br/iq/labcatalise [*]E-mail: ludinizb@gmail.com ou julio@unb.br.

Palavras Chave: *Zeólita Y,desaluminização, DRX.*

Introdução

A desaluminização é um importante método de pós-síntese que permite modificar a estabilidade e a acidez de zeólitas. Assim, zeólitas desaluminizadas tendem a apresentar melhor atividade catalítica e seletividade quando comparadas com aquelas sem tratamento. Em 1994, uma técnica modificada foi reportada, em que zeólitas eram eficazmente desaluminizadas no estado sólido com o hexaflúor silicato de amônio por tratamento térmico em temperaturas pouco abaixo daquela de decomposição desse complexo salino [1].

O presente trabalho visa analisar, por meio da técnica de DRX, as modificações ocorridas na estrutura da zeólita Y depois de feita a desaluminização no estado sólido, variando-se a razão Si/Al da rede e a temperatura de reação.

Resultados e Discussão

Diversos estudos vêm indicando que o processo de desaluminização obtido mediante tratamento com $(NH_4)_2SiF_6$ leva a uma substituição eficaz sem grandes perdas de cristalinidade [1]. Para a determinação da porcentagem de cristalinidade relativa, foi utilizada a equação abaixo [2]:

$$\%C = \left[\frac{intensidades\ da\ amostra}{intensidades\ do\ padrão} \right] x\ 100 \qquad \textbf{(1)}$$

Assim, o grau de cristalinidade da amostras desaluminizadas foi determinado comparando-se a soma das alturas dos picos das reflexões [220], [311], [331], [511,333], [440], [533], [642], [822,660], [555,751] e [664] com a soma das alturas dessas mesmas reflexões da zeólita de partida NH_4Y [2]. A determinação do parâmetro de cela unitária, a_0, foi feita utilizando-se a média dos valores encontrados para as reflexões [440], [533], [642] e [555] na equação 2 [2]: $\boldsymbol{a_0 = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2}}$ **(2)**
onde, $d_{hkl} = (\lambda/2sen\theta)$ em Å (Lei de Bragg, em que λ=1,5418 Á). Silício elementar, 15% em massa, foi misturado às amostras e usado como padrão interno (reflexão [111] em 2θ = 28,568). Dessa forma, a razão Si/Al da rede pôde ser calculada de acordo com a equação 3: $\boldsymbol{N_{Al} = 107{,}1(a_o - 24{,}238)}$ **(3)**
onde N_{Al} é o número de átomos de Al por cela unitária e a_o é o tamanho de cela unitária em Å.

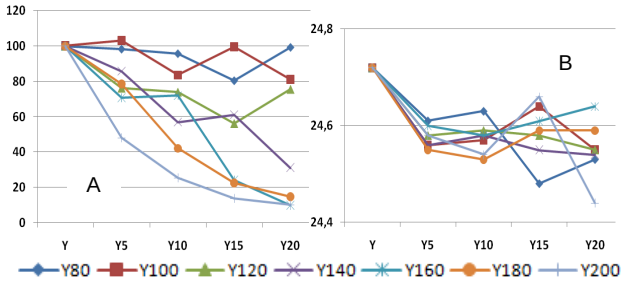

Figura 1. Cristalinidade (A) e parâmetro de cela (B) das amostras desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 ºC, nas razões Si/Al 5,10,15 e 20%.

A Fig.1-A mostra que, para desaluminizações feitas a 5%, a cristalinidade das amostras não diminuiu significativamente, com exceção da temperatura de 200ºC, em que todos os materiais mostram uma diminuição na intensidade dos picos de DRX. Para temperaturas na região de decomposição do sal $(NH_4)_2SiF_6$ (80 e 100 ºC), a cristalinidade se manteve acima de 80% em todas as amostras. Segundo cálculos feitos, as razões Si/Al aumentaram, como esperado, já que átomos de Al foram retirados para dar lugar aos de Si. O parâmetro cúbico de cela (Fig.1-B) pouco variou (máximo de 0,28u.) e diminuiu em relação à zeólita de partida. Como o Al possui raio atômico maior que o Si, era de se esperar essa diminuição do parâmetro. Além disso, o cálculo de "a_0" por DRX para a zeólita Y padrão apresentou valor muito semelhante àquele indicado pelo fabricante.

Conclusões

A desaluminização no estado sólido utilizando o complexo $(NH_4)_2SiF_6$ como agente desaluminizante mostrou ser um bom método para desaluminizar zeólitas Y, preservando a estrutura do material de partida. A técnica DRX também foi eficaz para os cálculos propostos, o que pôde ser verificado com os resultados coerentes encontrados para as razões SI/Al e parâmetros de cela.

Agradecimentos

UNB-IQ(FUNPE), FINATEC, FINEP, CAPES, CNPq.

[1] Pál-Borbély, G. e Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2145.
[2] Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1ª ed., Editorial Innovación Tecnológica:Caracas, 1990.