

Eduardo J. Nassar* e Osvaldo A. Serra

Departamento de Química - FFCLRP-USP - Av Bandeirantes, 3900 - 14049-901 - Ribeirão Preto - SP

Eduardo F. Souza-Aguiar

EQ/UFRJ - Petrobras/CENPES - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 1/7/96; aceito em 8/10/97

IONIC EXCHANGE OF EUROPIUM³⁺ IN Y ZEOLITE IN THE SOLID STATE: INFLUENCE OF REACTION TIME. Rare earth elements supported in zeolites are the most important catalysts in the fluid cracking of petroleum. The solid state ion exchange of Eu³⁺ in Y zeolite was investigated. First of all, the hydrated EuCl₃ was well mixed in a ball mill and was then heated at 300°C for different times. The quantitative determination of Eu³⁺ showed that the degree of ion exchange depends on the reaction time at constant temperature, being ~95% in 4 h. The X-ray study showed that the crystallinity of the zeolite is little affected by the exchange procedure. The study of spectroscopic properties of Eu³⁺, emission spectra and lifetime, give information about the migration and position of the ion in the zeolite cages.

Keywords: europium; Y zeolites; ion exchange.

1. INTRODUÇÃO

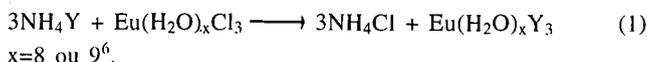
As zeólitas são aluminossilicatos naturais ou sintéticos. Elas possuem uma vasta aplicação, principalmente como catalisadores e em particular como componente ativo dos catalisadores de craqueamento de petróleo (FCC). A zeólita sintética do tipo Y tem em sua estrutura, de acordo com Breck^{1,2}, a unidade fundamental sodalita, que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO₄ e SiO₄. Estes octaedros truncados são interligados através de prismas hexagonais dando origem a vários tipos de cavidades. A rede zeolítica possui uma densidade de carga negativa devido à introdução de Al³⁺ em sítios de silício IV, sendo neutralizada por prótons, cátions metálicos ou complexos catiônicos^{2,3}. A zeólita Y é sintetizada principalmente na forma sódica (NaY) que devido ao fraco campo eletrostático proporcionado pelos íons sódio, torna-a inativa para algumas reações de craqueamento de petróleo. A ativação da zeólita Y se dá através da troca iônica dos íons sódio por íons polivalentes, principalmente íons lantanídeos trivalentes (Ln³⁺). Essa troca iônica é convencionalmente efetuada em solução, onde uma suspensão da zeólita Y é misturada a uma solução de lantanídeos. Os íons hidratados sofrem hidrólise, após o tratamento térmico da zeólita, dando origem aos grupos -OH ácidos ou sítios ácidos de Brønsted, que são os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas. Karge et al⁴ estudaram a troca iônica no estado sólido para vários íons, entre eles o La³⁺, em diferentes zeólitas, utilizando técnicas como: IR, NMR, TG-DTA, MAS, ESR, etc., no sentido de analisar o grau de troca e a eficiência dos catalisadores preparados através de reações no estado sólido.

Este trabalho tem como objetivo estabelecer condições de troca e obter informações sobre a posição dos íons Eu³⁺ na zeólita Y, incorporados através de reação no estado sólido seguida de tratamento térmico com diferentes tempos de reação. A confirmação de que a incorporação de Eu³⁺ ocorreu foi obtida utilizando-se de procedimentos analíticos convencionais. Os espectros de emissão e as medidas de tempo de vida das transições eletrônicas do íon forneceram informações relativas à sua mobilidade através das cavidades zeolíticas e sobre o ambiente estrutural ao seu redor.

2. EXPERIMENTAL

O cloreto de európio III foi preparado a partir do óxido de európio III⁵. A zeólita Y na forma amoniacal (NH₄-Y) foi fornecida pela Petrobras S/A.

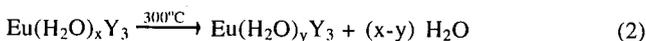
Os sólidos cloreto de európio III (10,0 mg de óxido) e a zeólita Y na forma amoniacal (1000,0 mg), foram misturados em um moinho de uma bola Minutem-MLW-KM1, na mais baixa vibração possível, durante 1 hora, equação (1).



A mistura inicial foi dividida em 5 partes. Estudos preliminares⁵ indicaram ser a temperatura de 300°C a que conduziu a melhores resultados de incorporação do íon lantanídico. Todas as alíquotas foram aquecidas a esta temperatura, sendo variado o tempo de aquecimento. Amostras designadas de 1, 2, 3, 4 e 5, com tempos de aquecimento a 300°C: 1/2, 1, 2, 4, e 8h, respectivamente.

Todas as amostras foram calcinadas na presença de ar em uma mufla EDG FI2.

A reação pode ser descrita pela equação(2):



Os espectros de luminescência foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG II. Nos espectros de excitação variou-se a radiação incidente de 300 a 400 nm, medindo-se a emissão em 612 nm (λ_{em}). Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se o comprimento de onda de excitação de 394 nm (λ_{exc}), sendo registrados de 550 a 750 nm; fendas de excitação (f_{ex}) 2,0 mm (7,0 nm) e emissão (f_{em}) 0,5 mm (1,0 nm) e tensão na fotomultiplicadora (V_{FM}) de 1000 V. As medidas de tempo de vida foram obtidas no mesmo fluorímetro SPEX, através do acessório de fosforimetria 1934D (lâmpada de Xe pulsada), excitação fixada em 394 nm e a emissão em 612 nm. Antes da excitação e após a emissão foram utilizados filtros Corning⁷ C-9863 (0,2% de transmitância entre 400 e 700 nm) e C-3384 (0,2% de transmitância abaixo de 420 nm), respectivamente.

*E-mail: ejnassar@usp.br

A determinação analítica do Eu^{3+} incorporado na zeólita Y foi efetuada utilizando-se o método descrito por Marzenko⁸ (método do Arsenazo III), adaptado em nosso laboratório⁹. A quantidade de Eu^{3+} que não se incorporou foi eliminada, juntamente com o NH_4Cl , mediante a lavagem da zeólita com água destilada por 30 minutos. Os íons de Eu^{3+} localizados nas supercavidades foram retirados em solução através da troca iônica com Na^+ (tratamento com NaCl ~1M). Os íons de Eu^{3+} que migraram para as cavidades mais internas somente foram determinados após a destruição da zeólita com ácido clorídrico concentrado.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Universal Modelo XZG-4C, utilizando-se radiação proveniente do cobre ($\text{K}\alpha$) e filtro de níquel e as condições de 36kV/20mA, varredura em 2θ de $2^\circ/\text{minuto}$. A cristalinidade das amostras foi medida utilizando-se a zeólita Y como padrão¹⁰:

$$\% \text{Cris.} = \frac{I_{1a} + I_{2a}}{I_{1p} + I_{2p}} \times 100$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 está representado o espectro de emissão do íon Eu^{3+} para a amostra 1 (calcificada a 300°C por 1/2 h). Podemos observar os cinco conjuntos de bandas características do Eu^{3+} , correspondente às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).

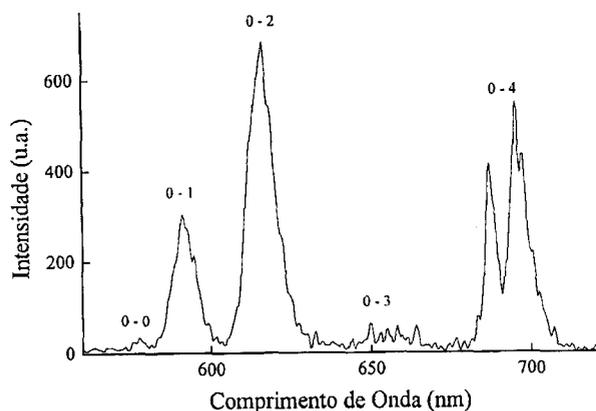


Figura 1. Espectro de emissão do Eu^{3+} na amostra 1 (calcificada a 300°C durante 1/2h $\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$, $f_{\text{ex}} = 2,0 \text{ m:n}$, $f_{\text{cm}} = 0,5 \text{ mm}$ e $V_{\text{FM}} = 1000\text{V}$. Indicados os picos relativos às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é permitida apenas nos grupos de simetria¹¹ C_{nv} , C_n ou C_s ; a presença da banda correspondente a esta transição nos espectros de emissão do Eu^{3+} nas zeólitas indica que o sistema emissor pertence a um destes grupos de simetria. A transição entre dois níveis de $J = 0$, não deve apresentar nenhum

desdobramento devido ao efeito do campo cristalino. Qualquer assimetria no contorno desta banda é atribuída à presença de mais de um sítio de Eu^{3+} emissor. Como podemos observar na figura 1, o contorno da banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\lambda = 580 \text{ nm}$) não é simétrico. Isto é um indicativo de que o Eu^{3+} está ocupando mais de um sítio na estrutura zeolítica. A assimetria desta banda também foi observada para as outras amostras. A banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda = 590 \text{ nm}$) é de natureza puramente dipolo-magnético. A intensidade desta banda é muito pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino ao qual está submetido o Eu^{3+} , podendo ser tomada como um padrão interno para a medida das intensidades relativas das outras bandas do espectro¹¹. As intensidades relativas são calculadas em termos de Áreas Relativas (R) sob os picos. A partir dos espectros de emissão foram determinados os parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 , usando-se as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$, conforme os trabalhos de Malta e colaboradores¹². Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 foram calculados a partir das expressões:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \times \eta^3 \times (\bar{\nu}_{01})^3$$

A_{01} = coeficiente de emissão espontânea para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
 n = índice de refração da zeólita (sodalita = 1,48)⁷
 $\bar{\nu}_{01}$ = média das frequências da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (baricentro)

$$A_{02} = 2,33 \times 10^8 \times (\bar{\nu}_{02})^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_2$$

$$A_{04} = 2,33 \times 10^8 \times (\bar{\nu}_{04})^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_4$$

$$\frac{A_{02}}{A_{01}} = \frac{\bar{\nu}_{02}}{\bar{\nu}_{01}} \times \frac{S_{02}}{S_{01}}; \quad \frac{A_{04}}{A_{01}} = \frac{\bar{\nu}_{04}}{\bar{\nu}_{01}} \times \frac{S_{04}}{S_{01}}$$

S_{01}, S_{02}, S_{04} = Áreas das bandas correspondentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$

Ω_2 = parâmetro de intensidade relativo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
 Ω_4 = parâmetro de intensidade relativo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

A tabela 1 mostra as áreas relativas (R) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, o tempo de vida da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 do Eu^{3+} nas zeólitas em estudo.

Os dados da tabela 1 não apresentaram mudanças significativas, indicando assim ambientes semelhantes para o íon Eu^{3+} nas zeólitas. No entanto, para as amostras 4 e 5 o pequeno decréscimo na R_{21} indica um aumento na simetria ao redor do íon, com a possível migração dos íons para cavidades mais internas, de maior simetria, como por exemplo o sítio I, figura 2¹³.

Os tempos de vida, sem variação significativa (Tabela 1) indicam um mesmo número de moléculas de água e/ou -OH ao redor do Eu^{3+} . Utilizando a fórmula descrita por Horrocks¹⁵, $n = q[k_{(\text{H}_2\text{O})} - k_{(\text{D}_2\text{O})}]$, $q \sim 1$ ou 2 para H_2O e OH respectivamente, $k_{(\text{D}_2\text{O})} \sim 0,3$ ¹⁶, obtivemos um número médio de 2 moléculas de água e/ou -OH. O Eu^{3+} pode estar localizado nos sítios I total-

Tabela 1. Tempos de vida da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{cm}} = 612\text{nm}$), áreas relativas (R) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em relação a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, largura da banda (ΔE) referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 do Eu^{3+} nas amostras em estudo.

Amostra	Tempo(h)	τ (ms)	R_{21}	R_{02}	ΔE (cm^{-1})	$\Omega_2(\text{cm}^2)$	$\Omega_4(\text{cm}^2)$
1	1/2	0,7	3,00	$12,8 \times 10^{-3}$	508,4	$4,9 \times 10^{-20}$	$7,2 \times 10^{-20}$
2	1	0,6	2,94	$4,9 \times 10^{-3}$	471,2	$5,1 \times 10^{-20}$	$6,8 \times 10^{-20}$
3	2	0,7	2,96	$12,5 \times 10^{-3}$	471,2	$4,5 \times 10^{-20}$	$6,7 \times 10^{-20}$
4	4	0,7	2,76	$13,0 \times 10^{-3}$	483,6	$4,9 \times 10^{-20}$	$7,4 \times 10^{-20}$
5	8	0,6	2,58	$16,4 \times 10^{-3}$	434,0	$4,7 \times 10^{-20}$	$7,6 \times 10^{-20}$

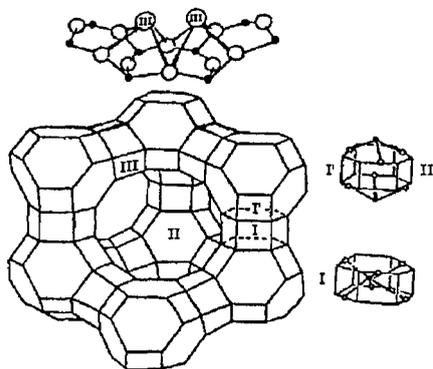


Figura 2. Posição dos sítios catiônicos nas zeólitas fauzasíticas, com as devidas coordenações¹⁴.

mente coordenado aos oxigênios estruturais, nos sítios I', II e II' coordenado a três moléculas de água e/ou -OH; finalmente, nos sítios III, coordenado a quatro oxigênios estruturais e a duas moléculas de água e/ou -OH. Hazenkamp et al¹³ utilizando o mesmo método determinaram para a zeólita A dois sítios emissores coordenados a 4 e 2 moléculas de água e/ou -OH.

A figura 3 mostra os resultados da determinação analítica do Eu^{3+} incorporado na zeólita. Como podemos observar a percentagem de Eu^{3+} que é trocado na zeólita, (representado pelo círculo), aumenta em função do tempo de reação. Isto pode ser atribuído ao fato de que a 300°C o Eu^{3+} possui uma certa mobilidade, e migra para as cavidades mais internas. Com isso, para os tempos de 4 e 8 horas obtivemos uma percentagem de incorporação de 95%. Notamos que a percentagem de Eu^{3+} localizado nas supercavidades (triângulo) aumenta até o tempo de reação de 4 horas e a partir daí sofre um pequeno decréscimo. Isto indica que uma maior quantidade de Eu^{3+} migrou para as cavidades mais internas. Isto é demonstrado quando observamos no gráfico o aumento da quantidade de Eu^{3+} localizado nas cavidades mais internas (quadrado), após o tempo de reação de 4 horas.

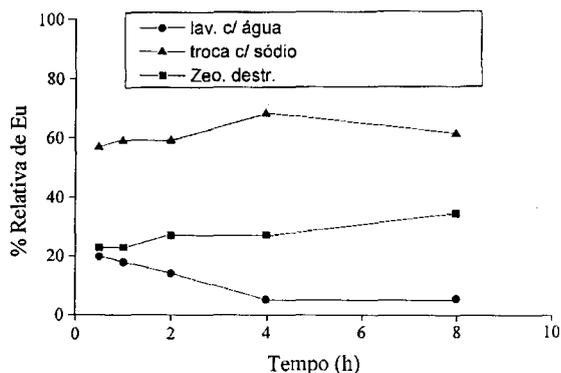


Figura 3. Percentagem relativa de Eu^{3+} incorporado na zeólita em função do tempo de reação à temperatura de 300°C .

A cristalinidade da zeólita foi determinada através da difração de raio-X das amostras sólidas. A zeólita Y na forma amoniacal foi considerada como padrão (100% Cristalina). Os resultados da cristalinidade das amostras são mostrados na tabela 2.

Como podemos observar pelos dados da tabela 2, o fato da mistura dos reagentes ter sido feita em um moimho de bola não afetou a cristalinidade, já que a mistura inicial que não foi submetida a aquecimento, apresentou um valor de 99%. Podemos também notar que não houve uma diferença significativa na cristalinidade das amostras com relação ao tempo de aquecimento.

Tabela 2. Cristalinidade das amostras em relação ao padrão (NH_4Y).

Amostra	Tempo de Reação (h)	Cristalinidade (%)
padrão (NH_4Y)		100
mistrura (inicial)		99
1	1/2	88
2	1	92
3	2	89
4	4	85
5	8	88

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível comprovar a reação no estado sólido, através da utilização das propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} . O íon Eu^{3+} pode estar localizados nos sítios I, I', II, II' III.

A determinação analítica mostrou que as observações feitas através dos espectros de emissão e das medidas de tempo de vida são altamente confiáveis, pois temos íons nas supercavidades (sítios II e III) e cavidades internas (sítios I, I', II').

Concluímos também que a troca iônica no estado sólido possui uma grande eficiência de troca, e que a moagem dos sólidos permitiu uma boa homogeneização dos reagentes sem afetar a cristalinidade da zeólita.

AGRADECIMENTOS

Ao Edson e Ricardo da Faculdade de Odontologia da USP-Ribeirão Preto, pelos difratogramas de raios-X. À Dra. Ieda L. V. Rosa do Departamento de Química da UFSCar e aos Prof. Dr. Gilberto. F. de Sá e Oscar L. Malta do Departamento de Química Fundamental de UFPE, pelas valiosas discussões. A CAPES, CNPq, FINEP, pelas bolsas concedidas e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Breck, D. W.; *J. Chem. Educ.* **1964**, *48*, 678.
- Breck, D. W., *Zeolites Molecular Sieves; Structure Chemistry and Use*, Wiley, New York, 1974.
- Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A.; *Prog. Sol. St. Chem.* **1985**, *16*, 1.
- Karge, H. G.; et al, *Applied Catalysis* **1991**, *75*, 343.
- Nassar, E. J.; Dissertação de Mestrado, FFCL de Ribeirão Preto - USP, 1992.
- Choppin, G. R., in G. R. Choppin and J. -C. G. Bunzli (eds), *Lanthanide Probes in Life Chemical and Earth Sciences*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1989, chapter 1.
- CRC "Handbook of Chemistry and Physics" 50th Edition Chemical Rubber Company, Cleveland 1969 - 70, B216.
- Marczenko, Z., *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, John Willey & Sons Eds., London 1986, 468.
- Rosa, I.L.V. e Serra, O. A.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 85.
- Guerra, S. R., Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.
- Reisfeld, R.; *Struct. Bonding* **1973**, *13*, 53.
- a) de Sá, G. F.; e Silva, F. R. G.; and Malta, O. L.; *J. of Alloys and Compounds* **1994**, *207/208*, 457. b)Malta, O. L., dos Santos, M. C. C., Thompson, L. C. and Ito, N. K., *J. of Luminescence* (no prelo). c) Malta, O. L.; *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1053. d) de Sá, G. F. e Malta, O. L., comunicação particular.
- Hazenkamp, M. F., et al; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 141.

14. a) Rosa, I. L. V.; Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNESP, Araraquara 1995; b) Pastore, H. O.; Tese de Doutorado; I. Q. Unicamp, Campinas 1991; c) Breck, D. W., In: "*Zeolites Molecular Sieves*", Willey, New York, 1974.
15. Horrocks, W. de W. Jr. and Sudnick, D. R.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384.
16. Buzli, J. -C. G., in G. R. Choppin and J. -C. G. Buzli (eds), *Lanthanide Probes in Life Chemical and Earth Sciences*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1989, chapter 7.