

Efeito do tempo de troca iônica de metais alcalinos na acidez/basicidade de zeólitas

Classius Ferreira da Silva^{1*}, Carla Kazumi Carrascoza Yoshida², Nádia Regina Camargo Fernandes Machado² e Francisco Maugeri Filho³

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 2550, 85903-003, Toledo-Paraná, Brazil. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil. ³Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Professor Zeferino Vaz, Campinas-São Paulo, Brazil. *Author for correspondence.

RESUMO. A reação de decomposição do isopropanol é utilizada como reação modelo para determinar o caráter ácido ou básico de zeólitas, particularmente da zeólita Y, pela facilidade de decompor em ambos os sítios. Sítios ácidos produzem água e propeno, já os sítios básicos produzem acetona e hidrogênio. Os metais alcalinos terrosos, por serem bivalentes, quando introduzidos na zeólita, provocam a formação de ambos os sítios. Neste trabalho, dois tipos de zeólitas (A e Y) foram submetidos à troca iônica segundo um planejamento fatorial cujas variáveis foram o cátion introduzido na zeólita (cálcio ou bário) e o tempo de troca iônica (5 minutos ou 24 horas). As zeólitas trocadas foram caracterizadas por fluorescência de raio X, área superficial e pela reação modelo de decomposição do isopropanol. Verificou-se que a troca iônica provocou um aumento na acidez e na basicidade das zeólitas.

Palavras-chave: troca iônica, zeólitas, desidrogenação, desidratação.

ABSTRACT. Ion exchange with alkaline earth in zeolites: effects of exchanging time on acid and basic characteristics. The isopropanol decomposition is used as a model reaction for determining the acid or basic characteristics of zeolites, specially zeolites of the type Y due to the facility of decomposition in both sites. The acid sites produce water and propene, while the basic sites produce acetone and hydrogen. Zeolites exchanged with alkaline earth may carry out both sites due to their bivalent charges. In this research paper two types of zeolites (A and Y) underwent ion exchange according to an experimental design with the following parameters: cation introduction (Ca^{+2} or Ba^{+2}) and exchanging time (5 minutes or 24 hours). The zeolites obtained were characterized by X-ray fluorescence, superficial area, and acidity/basicity by the model reaction of isopropanol decomposition. It was verified that ion exchange modified acidity/basicity in zeolites.

Key words: ion exchange, zeolites, dehydrogenation, dehydration.

Zeólitas modificadas por troca iônica podem apresentar sítios ácidos e básicos, mais ou menos intensos, dependendo da natureza do sítio e do cátion de troca. Devido à probabilidade de possuírem ambos os sítios, a medida de acidez/basicidade por reação modelo torna-se interessante. A reação mais comum nesse caso é a decomposição do isopropanol. Yashima *et al.* (1974) estudaram esta decomposição sobre zeólitas X e Y trocadas com cátions alcalinos. Verificaram que sobre zeólitas com Li e Na, a maior parte do isopropanol foi decomposto em propeno e água, evidenciando sítios ácidos. Com zeólitas trocadas

com K, Rb e Cs, tanto a desidratação quanto a desidrogenação ocorrem.

Hathaway *et al.* (1989) analisaram a reação de isopropanol em zeólitas modificadas por troca iônica com cátions alcalinos, na presença e ausência de oclusão de sais de troca. Foi verificado que ocorre seletividade à acetona acima de 97% em catalisadores trocados com céσιο e ocluídos com o sal de troca; sem a oclusão, a seletividade é menor.

Jacobs *et al.* (1977) verificaram a desidratação de isopropanol e 2-butanol sobre zeólitas X e Y, trocadas com metais alcalinos. Trabalhando com reator diferencial, contínuo ou com reciclo, foi

possível determinar dados cinéticos. Na desidratação com isopropanol foi observada a formação de propileno e éter diisopropílico, tendo sido comprovado que os sítios que transformam isopropanol em éter diisopropílico são mais suscetíveis ao envenenamento.

Segundo Silva (1998), o tempo de realização da troca iônica mostrou-se importante na capacidade de adsorção de frutose nas zeólitas trocadas com cálcio e bário. Foi verificado que as zeólitas trocadas por um tempo extremamente grande (24 horas) apresentaram maior capacidade de adsorção de frutose se comparado com zeólitas trocadas por apenas 5 minutos. As diferentes capacidades de adsorção foram explicadas pela organização dos cátions nos canais e cavidades zeolíticas que nas zeólitas trocadas por 24 horas, nas quais estes estariam dispostos de forma mais organizada, porém em 5 minutos a distribuição destes cátions é mais caótica. Esta distribuição mais organizada, ou mais caótica, explicariam as diferentes capacidades de adsorção de frutose. Por outro lado, as diferentes capacidades de adsorção também poderiam estar ligadas à precipitação de sais de cálcio ou de bário nos canais e cavidades zeolíticas; em tempos relativamente grandes, esta precipitação torna-se possível.

O objetivo deste trabalho é verificar os efeitos da troca iônica com cálcio e bário na acidez/basicidade em zeólitas Y e A. Mais especificamente, verificar a influência do tempo de troca nas propriedades ácidas de zeólitas do tipo Y e A, trocadas com metais alcalinos terrosos.

Métodos

A zeólita Y (razão Si/Al determinada por fluorescência de raio-X igual a 2,59) utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Cenpes/Petrobrás e a zeólita A (razão Si/Al determinada por fluorescência de raio-X igual a 1,27), cujo nome comercial é BAYLITH SV133, foi fornecida pela Bayer. A zeólita A apresentava como cátion de compensação o Na^+ e o K^+ e, por esta razão, foi submetida a 3 trocas iônicas sucessivas com soluções de NaCl 2N na razão de 1 mL de zeólita/5 mL de solução de NaCl para que apresentasse o mesmo cátion de compensação que a zeólita Y de partida. Antes deste tratamento com o NaCl, foi necessário fazer a redução do tamanho de partícula por trituração, já que a zeólita A comercial apresentava-se na forma de pequenas esferas de 2 mm de diâmetro.

Sendo a troca iônica um processo rápido, escolheu-se o tempo de 5 minutos ou 24 horas como tempo de troca iônica para garantir que as

zeólitas apresentassem características bastante diferentes após a troca iônica. Soluções de CaCl_2 ou BaCl_2 foram utilizadas para fornecer o cátion à zeólita.

O método de troca iônica foi o mesmo utilizado por Silva e Machado (1994). A troca iônica foi realizada em reator tipo batelada. A quantidade de íon utilizada na troca foi baseada no número de equivalentes-grama em Na_2O presente na zeólita, tomando-se uma razão de $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ (ou $\text{Ba}^{+2}/\text{Na}^+$) de 2. Após a adição da solução de CaCl_2 (ou BaCl_2) à zeólita, a suspensão foi deixada sob agitação por 5 minutos (ou 24 horas) e filtrada logo em seguida. Após sua secagem em estufa a 373 K por 24 horas, as zeólitas trocadas foram caracterizadas, assim como as zeólitas de partida.

A composição das zeólitas trocadas e de partida foram determinadas por Fluorescência de Raio-X (FRX) e suas áreas superficiais pelo método B.E.T. por adsorção de nitrogênio.

Os testes de determinação de acidez/basicidade foram realizados em micro-reator tubular vertical ($D = 6,35$ mm, massa de catalisador = 200 mg) com temperatura de reação 723 K ou 623K, utilizando N_2 como gás de arraste e vazão de isopropanol igual a 2,9 g/h. Os produtos líquidos e gasosos foram analisados por cromatografia gasosa com coluna Carbowax 20M/Chromossorb B. Sítios ácidos produzem água na fase líquida e propeno na fase gasosa; já os sítios básicos produzem acetona na fase líquida e hidrogênio na fase gasosa.

Resultados

A partir dos resultados de FRX foi possível calcular a Porcentagem de Sódio Trocada (PST), definida pela seguinte equação:

$$PST = \frac{C^{INICIAL} - C^{FINAL}}{C^{INICIAL}} \times 100 \quad (1)$$

onde $C^{INICIAL}$ e C^{FINAL} são as concentrações de sódio inicial (antes da troca) e final (depois da troca), respectivamente. A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para a Porcentagem de Sódio Trocada (PST) e para área superficial (Sg).

Para quantificar a acidez/basicidade das zeólitas foram utilizadas as seguintes equações:

$$Acidez = \frac{M_1}{m \times Sg} \quad (2)$$

$$\text{Basicidade} = \frac{M_2}{m \times Sg} \quad (3)$$

onde, M_1 é o número de moles de propeno formado por hora, M_2 é o número moles de acetona formada por hora, m é a massa de catalisador utilizada no teste e Sg é a área superficial da zeólita. Os valores obtidos para a acidez, basicidade e conversões (total, em água e em acetona) estão mostrados a seguir na Tabela 2.

Tabela 1. Caracterização dos catalisadores: Porcentagem de Sódio Trocado (PST) e Área Superficial Específica (Sg)

Catalisador	Cátion	Tempo de troca	Tipo de zeólita	Sg (m ² /g)	PST
CaY5	Ca	5 min	Y	650,0	70,92
BaY5	Ba	5 min	Y	645,0	68,10
CaY24	Ca	24 h	Y	861,0	73,28
BaY24	Ba	24 h	Y	704,0	69,58
CaA5	Ca	5 min	A	421,5	71,61
BaA5	Ba	5 min	A	16,0	81,00
CaA24	Ca	24 h	A	430,6	77,43
BaA24	Ba	24 h	A	57,4	86,40
Zeólita de partida Y (NaY)				856	-
Zeólita de partida A (NaA)				72	-

Tabela 2. Teste de Decomposição do Isopropanol: Temperatura = 723 K; Vazão molar de isopropanol = 8,042 x 10⁻⁴ mol/min; Massa de catalisador = 0,2 g

Catalisador	Conversão Total (%)	Conversão em Água (%)	Conversão em Acetona (%)	Acidez*	Basicidade**
CaY5	100,0	98,9	1,1	2,85	9,30
BaY5	80,2	78,9	1,3	6,95	33,50
CaY24	100,0	98,8	1,2	3,54	12,80
BaY24	97,8	97,2	0,6	3,04	5,10
CaA5	99,6	98,6	1,0	5,30	12,00
BaA5	89,5	87,7	1,8	113,0	691,00
CaA24	100,0	100,0	0,0	4,04	0
BaA24	80,4	75,9	4,5	28,00	510,00
NaY	46,0	0,0	46	0	1220,0
NaA	57,4	55,1	2,3	2,80	355

* Acidez em moles de propeno x 10⁻⁷ (h . m²); ** Basicidade em moles de acetona x 10⁻⁷ (h . m²)

Uma vez que as conversões obtidas para os testes catalíticos foram muito próximas de 100%, foram realizados alguns testes catalíticos numa temperatura menor, igual a 623K, para que fossem obtidos menores valores de conversão, e com isso, uma melhor visualização da influência do tempo de troca. Os resultados destes testes catalíticos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teste de Decomposição do Isopropanol: Temperatura = 623 K; Vazão molar de isopropanol = 8,042 x 10⁻⁴ mol/min; Massa de catalisador = 0,2 g

Catalisador	Conversão Total (%)	Conversão em Água (%)	Acidez*	Conversão em Acetona (%)	Basicidade**
CaY24	97,7	97,2	2,41	0,5	37,2
CaY5	58,3	57,9	9,60	0,4	19,1
NaY	16,9	15,9	0,59	1,0	15,7

* Acidez em moles de propeno x 10⁻⁷ (h . m²); ** Basicidade em moles de acetona x 10⁻⁷ (h . m²)

Discussão

Com relação à PST, observou-se pela Tabela 1 que a zeólita A apresentou maior PST, o que já era esperado, uma vez que estas apresentam menor razão Si/Al, e conseqüentemente, maior facilidade de troca iônica. Pode-se notar que não há grande diferença entre os valores de PST alcançados nos tempos de troca estudados. Já com relação à área superficial, ocorreram variações com tempo de troca. Nas amostras de zeólita Y trocadas por 5min, houve uma redução na área; isso deve-se a um bloqueio dos canais zeolíticos pelos cátions Ba⁺² e Ca⁺², mas como podemos notar, a redução não foi acentuada pelo efeito compensador do alargamento dos poros provocado pela entrada de cátions grandes em poros pequenos. Quando o tempo de troca é maior, ocorre um aumento da área em relação às trocadas por 5min. Isso deve-se ao fato dos cátions migrarem para sítios mais internos, desbloqueando os mesmos. Outro fato a ser observado é quanto ao aumento da área superficial específica quando a zeólita A foi trocada com cálcio. Quando a troca foi com o bário, houve uma redução na área superficial da zeólita A. Vale ressaltar que o valor da área superficial da zeólita A está muito abaixo do esperado, e que, por isso, essa redução não pode ser considerada como alguma alteração na estrutura zeolítica. Isso deve ser decorrente do processo de síntese ou aglomeração, de alguma forma foi anulado durante a troca com cálcio.

Nas condições de operação utilizadas nos testes de decomposição do isopropanol, alguns testes atingiram 100% (ou próximo) de conversão de isopropanol (Tabela 2). Isto aconteceu nos catalisadores com cálcio como cátion de compensação, mostrando a grande atividade desses catalisadores nas condições de operação utilizadas. Já as amostras trocadas com bário apresentam-se menos ativas. Somente a zeólita BaY24, dentre as básicas, apresenta 97% de conversão de isopropanol.

Pelos valores de conversão relativa, nota-se sempre uma baixa conversão em acetona, mostrando uma quantidade praticamente constante de sítios básicos (muito poucos), que não é afetada pela modificação sofrida pela zeólita. A única exceção é a zeólita NaY, eminentemente básica, que torna-se ácida com a introdução dos cátions Ba ou Ca independente do tempo de troca. A diferença em conversão total encontrada ocorreu entre as zeólitas CaY e BaY; a 5 minutos foi anulada, quando o tempo passou para 24 horas, mostrando que houve uma melhor acomodação dos íons Ba⁺² nos canais zeolíticos, passando a ocupar sítios mais internos, e que isso resultou numa maior atividade da zeólita.

Nas zeólitas CaY5 e CaY24 não encontramos esse efeito, pois ambas as conversões estão em 100%. Mas ao se trabalhar em temperaturas mais baixas (623K, Tabela 3) notamos o mesmo efeito de acomodação dos cátions. A zeólita CaY5 teve uma conversão de 58,3%, contra 97,7% da CaY24.

Analisando-se os valores de acidez relativa, notamos que a zeólita BaA5 foi o catalisador com maior acidez. Isto porque a sua área superficial é substancialmente menor que os demais, aumentando o número de sítios ácidos por área de reação (massa de catalisador x área superficial específica). O catalisador BaA24 também apresentou uma alta acidez específica devido à sua baixa área específica. Nos catalisadores CaA5 e CaA24, os valores de acidez mantiveram-se na ordem de grandeza dos catalisadores com zeólitas Y, independente do cátion, porque a troca do sódio pelo cálcio provocou um grande aumento na área superficial dos catalisadores, levando a valores próximos aos dos demais catalisadores a base de zeólita Y.

Os testes de decomposição do isopropanol comprovam as diferenças em atividades catalíticas das zeólitas A e Y modificadas por troca iônica de cálcio e bário, com tempo de contato de 5 minutos ou 24 horas. A incorporação de bário nos canais zeolíticos por troca iônica provocou uma redução da área superficial específica da zeólita A e Y. O íon cálcio teve comportamento diferente com relação à zeólita A, houve uma grande aumento na área superficial específica. Por outro lado, o aumento do tempo de troca também provocou um aumento na área superficial específica. O tempo de troca iônica provoca migração dos cátions nos canais zeolíticos, e essa migração gera alterações na área superficial

específica e no comportamento catalítico. Essas alterações foram evidenciadas pelos testes de decomposição do isopropanol. As zeólitas BaY são menos ativas que as zeólitas CaY. As diferenças provocadas no tempo de contato de troca foram mais acentuadas nas zeólitas trocadas com bário. Nas zeólitas CaY, o efeito do tempo só foi evidenciado em teste catalítico realizado em temperatura mais baixa (623 K contra 723 K), devido a sua alta atividade.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado, à Fábrica Carioca de Catalisadores pelas análises de FRX, à Bayer pela amostra de zeólita A.

Referências bibliográficas

- Hathaway, P.E.; Davis, M.E. Base Catalysis by Alkali-Modified Zeolites. I. Catalytic Activity. *J. Catal.*, 116:263-278, 1989.
- Jacobs, P.A.; Tielen, M.; Uytterhoeven, J.B. Active Sites in Zeolites. Part 6. Alcohol Dehydration Over Alkali Cation-Exchanged X and Y Zeolites. *J. Catal.*, 50:98-108, 1977.
- Silva, C.F. *Efeitos da Troca Iônica em Zeólitas na Adsorção de Frutose*. Campinas, 1998. (Master's Thesis) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Silva, C.F.; Machado, N. R. C. F. Estudo da Troca Iônica em Zeólitas. *Rev. Unimar*, 16(3):463-479, 1994.
- Yashima, T.; Suzuki, H.; Hara, N. Decomposition of 2-Propanol Over Alkali Cation Exchanged Zeolites. *J. Catal.*, 33:486-492, 1974.

Received on October 15, 1999.

Accepted on November 30, 1999.