

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

REATIVIDADE EM MEIO BÁSICO DE ALUMINA
FORA DA REDE EM ZEÓLITAS ULTRA-ESTÁVEIS

VALMIR CALSAVARA

Eng^o Químico, UEM, 1984

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Prof. Adjunto da Escola de Química/UFRJ

Co-orientadora: Prof^a Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes
Machado
Prof. Adjunto, FUEM

Dissertação de Mestrado submetida à
Fundação Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química, área
de Desenvolvimento de Processos.

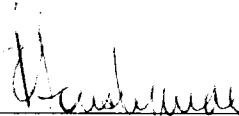
Maringá, PR - Brasil

1995

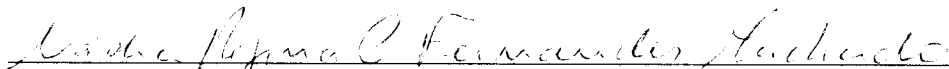
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Valmir Calsavara, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 10 de novembro de 1995.

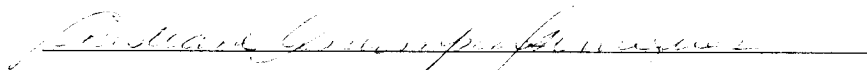
COMISSÃO JULGADORA



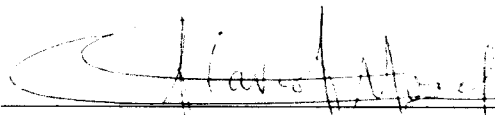
Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Orientador



Prof^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, D.Sc.
Co-orientadora



Prof^a Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.
Membro



Prof. Flávio Faria de Moraes, Ph.D.
Membro

Esta Tese é dedicada:

A Deus, fonte de toda inspiração.

Aos meus pais, Gerson e Izaura, que tornaram
tudo possível.

À minha esposa, Luiza, pelo amor infinito
traduzido em compreensão e estímulo.

Aos meus filhos, Larissa e Nicolas, razão de
qualquer esforço e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Eduardo Falabella Sousa-Aguiar e Nádía Regina Camargo Fernandes Machado, pela excelente orientação, pela disponibilidade incondicional e acima de tudo pela amizade.

A todos os professores do DEQ e do PEQ/UEM, que tanto na graduação como no mestrado contribuíram para a minha formação.

Ao PEQ/UEM na pessoa dos coordenadores Gisella Maria Zanin e Nehemias Curvelo Pereira, pelo suporte no decorrer deste trabalho.

A todos os funcionários do DEQ e do PEQ/UEM, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas da pós-graduação, pela amizade e incentivo, especialmente a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, de cuja companhia desfrutei durante o trabalho em laboratório.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro concedido para a realização do curso no período de 1993 a 1995.

Ao pessoal do CENPES/PETROBRÁS que colaborou na execução deste trabalho, em especial:

Ao pessoal do DICAT/GEAPRO, especialmente a Iza de Barros Furriel pela ajuda na preparação dos materiais de partida.

A Sônia Maria Cabral de Menezes, pelas análises de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al e importantes discussões a respeito.

A Vera Lúcia Camorim, pelas análises de infra-vermelho.

A Míriam Sueli de Souza e Mauri Baldini Cardoso pelas análises de XPS.

A Denise Costa e Maria Alice Ibañez Duarte pelas análises de adsorção de nitrogênio.

A Waldeci Gomes de Oliveira, Najla Maroun Estrada e Maria Barbosa Dunlop pelas análises de FRX e análise química dos filtrados.

A todas as pessoas que tornaram minhas idas ao CENPES mais agradáveis e produtivas.

Enfim, a todos os que, mesmo não citados aqui, contribuíram para a realização deste trabalho, de forma direta ou indireta desde que começou a minha formação como pessoa humana.

RESUMO**REATIVIDADE EM MEIO BÁSICO DE ALUMINA
FORA DA REDE EM ZEÓLITAS ULTRA-ESTÁVEIS**

Este trabalho relata estudos sobre a reinserção de alumínio não-estrutural por meio do tratamento alcalino de zeólitas Y ultra-estabilizadas. Para tanto, foram preparadas duas zeólitas de partida oriundas de uma NaY, por meio de troca com amônio e tratamento hidrotérmico a temperaturas diferentes, 823 e 923 K, gerando zeólitas com SAR (razão sílica/alumina) estrutural de 8,4 e 12,1, respectivamente.

Estas zeólitas foram tratadas com solução de NaOH, variando-se o tempo e a temperatura de tratamento. A fase sólida foi separada por filtração e seca, sendo caracterizada por diversas técnicas. A análise dos filtrados por espectroscopia de absorção atômica mostrou a rápida solubilização das espécies alumínicas não-estruturais e seu subsequente retorno à fase sólida, numa taxa que aumenta conforme crescem a temperatura e o grau de desaluminização da zeólita de partida.

A reinserção desse alumínio na estrutura cristalina foi confirmada pela redução da SAR estrutural determinada por infra-vermelho e por RMN de ^{29}Si . A redução de mesoporosidade, determinada por adsorção de nitrogênio, aponta para uma reinserção nos defeitos estruturais. Nos tempos mais longos, o aumento da solubilização de silício sugere a possibilidade da inserção por substituição isomórfica.

O ajuste dos dados a um modelo básico de cristalização de zeólitas permitiu uma estimativa da energia de ativação para o processo de reinserção. A comparação dos resultados com os fenômenos de cristalização e desaluminização indicou uma maior facilidade de ocorrência do processo de reinserção em relação a esses outros fenômenos.

ABSTRACT**BASIC MEDIUM REACTIVITY OF NON-FRAMEWORK
ALUMINA IN ULTRA-STABLE ZEOLITES**

This work reports studies upon the reinsertion of non-framework aluminium in ultra-stable Y zeolites by means of alkaline treatment. Two starting zeolites were prepared by ammonium-exchange of a NaY, with subsequent hydrothermal treatment at different temperatures, 823 and 923 K, generating zeolites with structural silica-to-alumina ratios (SAR) respectively equal to 8.4 and 12.1.

These zeolites were treated with NaOH solution at various temperatures and contact times. The solid phase was separated by filtration and dried, being characterized by several techniques. Filtrate analysis by atomic absorption spectroscopy showed the fast solubilization of the non-framework aluminium species and their subsequent transference to the solid phase, at a rate that increases with both increasing temperature and dealumination degree of the starting zeolite.

The reduction in the structural SAR determined by ^{29}Si RMN and FTIR confirmed the reinsertion of this aluminium in the crystalline structure. The mesoporosity reduction as seen by nitrogen adsorption points to a reinsertion in the structural defects. However, the increasing silicon solubilization after longer times of treatment raises the possibility of isomorphic substitution.

The data fitting to a basic zeolite crystallization model made it possible to estimate the activation energy for the reinsertion process. The comparison of the results to the crystallization and dealumination phenomena indicated that the reinsertion is a more easily-occurring process than those ones.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Zeólitas: Fundamentos.....	4
II.1.1. Estrutura das zeólitas	4
II.1.2. Modificações em zeólitas	7
II.2. Desaluminização de zeólitas.....	8
II.2.1. A Ultra-estabilização	9
II.2.2. Número de Al pelo parâmetro de cela unitária	13
II.2.3. O sistema de poros secundários	14
II.2.4. O alumínio não-estrutural	16
II.2.5. As bandas de I.V. na região de OH	18
II.3. A inserção de alumínio na estrutura zeolítica....	20
II.3.1. A inserção de Al em zeólitas Y	21
II.3.2. A inserção de Al em outras zeólitas	33
III. MATERIAIS E MÉTODOS	38
III.1. Material de partida.....	38
III.2. Preparo da solução de álcali.....	39
III.3. Procedimento experimental.....	39
III.4. Caracterização.....	41
III.4.1. Absorção atômica (AA)	41
III.4.2. Fluorescência de raios X (FRX)	42
III.4.3. Difração de raios X (DRX)	42
III.4.4. Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS)	43
III.4.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	43
III.4.6. Espectroscopia de infra-vermelho (IV)	45
III.4.7. Propriedades texturais	46
IV. RESULTADOS	47
IV.1. Composição global e balanços de massa.....	47
IV.2. Parâmetros de cela unitária, cristalinidade e razões estruturais e superficiais	52
IV.3. Região de hidroxila no infra-vermelho.....	55
IV.4. Propriedades texturais.....	57
IV.5. Variação do pH.....	60
IV.6. Amostras com tempos de tratamento mais curtos....	60

V. ANÁLISE DOS RESULTADOS	63
V.1. Análise dos filtrados.....	63
V.2. Composições globais e superficiais.....	68
V.3. Alterações na estrutura cristalina.....	70
V.3.1. A razão sílica/alumina estrutural	70
V.3.2. Cristalinidade	72
V.3.3. A expansão da cela unitária	73
V.4. A região de hidroxila no infra-vermelho.....	75
V.5. Alumínio não-estrutural.....	76
V.6. Propriedades texturais.....	81
V.7. O início da reação.....	85
V.8. O mecanismo de reinserção.....	86
V.9. Modelagem.....	87
VI. CONCLUSÕES	96
VII. BIBLIOGRAFIA	99
APÊNDICES	110
Apêndice A - Composição Química.....	110
Apêndice B - Cálculos.....	113
B.1. Notação	113
B.2. Massa dos elementos nas amostras sólidas	113
B.3. Massa dos elementos nos filtrados	113
B.4. SAR e NAR molares globais	113
B.5. SAR global das séries R1CM e R2CM	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Processos de desaluminização de zeólitas (SCHERZER, 1984).	9
Tabela II.2 - Parâmetros A e B (equação II.1) segundo várias fontes.	13
Tabela III.1 - Características das zeólitas de partida.	38
Tabela III.2 - Condições de análise por AA.	41
Tabela III.3 - Condições de análise por RMN	44
Tabela IV.1 - Massas dos elementos na formação do meio reacional	47
Tabela IV.2 - Balanço de massa em sódio (Na)	48
Tabela IV.3 - Balanço de massa em alumínio (Al)	49
Tabela IV.4 - Balanço de massa em silício (Si)	50
Tabela IV.5 - SAR e NAR molares globais	51
Tabela IV.6 - SAR e NAR molares superficiais (XPS), com as correspondentes SAR globais (FRX) e estruturais (IV)	52
Tabela IV.7 - Cristalinidade (%Y), parâmetro de cela unitária (a_0) e SAR estrutural por I.V. e RMN de ^{29}Si	53
Tabela IV.8 - Teores de alumínio não-estrutural (%Al) por RMN de ^{27}Al antes e depois da impregnação com acetilacetona (acac).	54
Tabela IV.9 - Área BET (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}) e área de mesoporos (S_{meso}).	58
Tabela IV.10 - Volume total de poros (V_p), volume de mesoporos (V_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}).	59
Tabela IV.11 - Variação do pH.	60
Tabela IV.12 - Massa de cada elemento nos filtrados.	61
Tabela IV.13 - SAR estrutural (IV), SAR global e Al não-estrutural (NFA).	61
Tabela IV.14 - Área BET (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}) e área de mesoporos (S_{meso}).	62

Tabela IV.15 - Volume total de poros (V_p), volume de mesoporos (V_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}).	62
Tabela V.1 - Parâmetros de cela unitária (a_0).	74
Tabela V.2 - Teores de alumínio não-estrutural por RMN de ^{27}Al e determinados por meio da SAR estrutural.	79
Tabela V.3 - Comparação dos modos de início da reação. . .	86
Tabela V.4 - Número de átomos de Al por cela unitária (N_{Al}) e "conversão" (XA) a partir da SAR estrutural por infra-vermelho.	88
Tabela V.5 - Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de cristalização. Parâmetros k e n conforme equação V.5.	92
Tabela A.1 - Composição das amostras sólidas.	110
Tabela A.2 - Composição dos filtrados.	111
Tabela A.3 - Composição das zeólitas de partida.	112
Tabela A.4 - Composição dos filtrados com tempos de tratamento mais curtos.	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. - Poliedros característicos das zeólitas faujasíticas. Cada vértice corresponde a um tetraedro de Al ou Si.	6
Figura II.2. - Estrutura da zeólita Y mostrando as aberturas de 12 membros formadas pela combinação de D6R e octaedros truncados (com aberturas de 6 membros). ...	6
Figura IV.1 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: USY1 e USY2.	55
Figura IV.2 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: Zeólita de partida USY1. O tempo de tratamento em horas é indicado sobre os espectros.	56
Figura IV.3 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: Zeólita de partida USY2. O tempo de tratamento em horas é indicado sobre os espectros.	57
Figura V.1 - Variação do teor de alumínio nos filtrados com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.	63
Figura V.2 - Variação do teor de alumínio nos filtrados com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.	64
Figura V.3 - Variação dos teores de Al, Si e Na nos filtrados com o tempo de tratamento a 353 K: Zeólita de partida USY1.	66
Figura V.4 - Variação dos teores de Al, Si e Na nos filtrados com o tempo de tratamento a 353 K: Zeólita de partida USY2.	67
Figura V.5 - Variações da SAR superficial (por XPS) e da SAR global (por FRX) com o tempo de tratamento a 353 K.	69
Figura V.6 - Variação da SAR estrutural com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento.	70
Figura V.7 - Variação da SAR estrutural nas zeólitas tratadas a 353 K.	72

Figura V.8 - Teores de alumínio estrutural (tetraédrico) e não-estrutural (octaédrico e penta-coordenado) antes e depois da impregnação por acac. Zeólita de partida USY1, tratada a 323 K.	77
Figura V.9 - Teores de alumínio estrutural (tetraédrico) e não-estrutural (octaédrico e penta-coordenado) antes e depois da impregnação por acac. Zeólita de partida USY2, tratada a 353 K.	78
Figura V.10 - Teores de alumínio não-estrutural. Zeólita de partida USY1.	80
Figura V.11 - Teores de alumínio não-estrutural. Zeólita de partida USY2.	80
Figura V.12 - Variação da área de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.	81
Figura V.13 - Variação da área de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.	82
Figura V.14 - Variação do volume de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.	82
Figura V.15 - Variação do volume de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.	83
Figura V.16 - Variação da área de mesoporos a 353 K.	84
Figura V.17 - Variação do volume de mesoporos a 353 K. ...	84
Figura V.18 - Variação do volume de microporos a 353 K. ..	85
Figura V.19 - Teste de cinética de primeira ordem para o processo de reinserção. Tratamento a 353 K.	89
Figura V.20 - Teste de cinética de primeira ordem para o processo de reinserção. Tratamento a 353 K.	90
Figura V.21 - Ajuste dos dados ao modelo na forma linearizada (equação V.6).	91

Figura V.22 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo, zeólita de partida USY1. Valores de k na tabela V.5. ...	92
Figura V.23 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo, zeólita de partida USY2. Valores de k na tabela V.5. ...	93
Figura V.24 - Gráfico de Arrhenius para a variação de k (equação V.5) com a temperatura.	94

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A primeira descoberta de material zeolítico data de 1756, quando o mineralogista sueco A. F. Cronstedt descobriu a stilbita. O nome zeólita, derivado do grego, significa "pedra que ferve", devido à propriedade que o material apresentava, de intumescer-se quando aquecido. Desde então tem sido descoberta uma grande variedade de zeólitas naturais, em rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares.

Os fenômenos de desidratação-hidratação reversíveis de minerais zeolíticos atraíram a atenção de muitos investigadores nos primórdios da evolução do estudo das zeólitas, o que levou a muitos estudos a respeito da adsorção de gases em minerais zeolíticos. A verificação de que as zeólitas podiam adsorver moléculas seletivamente lhes rendeu o nome de "peneiras moleculares".

Na década de 50 começou a produção industrial de zeólitas sintéticas, desenvolvendo-se enormemente este campo de pesquisa. Dentre as aplicações das zeólitas se destacam o uso na indústria de detergentes e na petroquímica e como adsorventes em processos de purificação ou separação. A principal aplicação comercial das zeólitas faujasíticas sintéticas é na forma de catalisadores de craqueamento na indústria do petróleo.

A partir de 1976, zeólitas denominadas ultra-estáveis foram introduzidas no mercado. Estas zeólitas são obtidas, principalmente, por tratamento hidrotérmico da zeólita Y. A desaluminização provocada pelo processo de ultra-estabilização

leva à formação de espécies alumínicas não-estruturais e de um sistema poroso secundário devido à destruição de partes da rede cristalina.

Na década de 80 foi proposta a reinserção do alumínio não-estrutural na rede por tratamento alcalino (BRECK & SKEELS, 1980). O assunto se tornou bastante controverso, com alguns autores contrários à idéia (ENGELHARDT & LOHSE (1984), AOUALI et alii (1988)). Entretanto, diversos trabalhos vieram a confirmar o fenômeno, com a sugestão de que os materiais obtidos, com características físico-químicas e catalíticas diferentes, poderiam vir a ter novas aplicações (LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986), HAMDAN, SULIKOWSKI & KLINOWSKI (1989)).

O presente trabalho tem como finalidade estudar a reinserção de alumínio não-estrutural por meio do tratamento com solução fortemente alcalina de zeólitas Y ultra-estabilizadas. Para tanto, foram preparadas duas zeólitas com diferentes graus de desaluminização, através do tratamento hidrotérmico em duas temperaturas diferentes (823 e 923 K) de zeólita NaY trocada com amônio. Estes materiais de partida foram então tratados com solução de NaOH, com pH em torno de 13,5, em três temperaturas diferentes (323, 338 e 353 K) com o tempo variando de 1 a 24 horas. Por filtração foram então separadas a fase líquida (cuja composição em Na, Al e Si foi determinada por espectroscopia de absorção atômica) e as amostras sólidas, que foram caracterizadas por diversas técnicas, tais como:

- Fluorescência de raios X (FRX) para análise da composição química global.
- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear para obtenção da SAR estrutural (por RMN de ^{29}Si) e análise da proporção de

espécies alumínicas estruturais e não-estruturais (por RMN de ^{27}Al).

- Espectroscopia de infra-vermelho (IV) para determinação da SAR (razão sílica/alumina) da fase cristalina e estudo da região de hidroxila.
- Difração de raios X (DRX) para determinação da cristalinidade e do parâmetro de cela unitária.
- Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS) para análise da composição superficial.
- Adsorção de nitrogênio para determinação das propriedades texturais, como área BET, área de mesoporos, volume de microporos, etc.

Além disso, face à não existência de trabalhos na literatura enfocando a cinética do processo de reinserção de alumínio, o presente trabalho faz uma tentativa de modelagem simplificada do processo, comparando a reinserção aos fenômenos de cristalização e desaluminização de zeólitas.

CAPÍTULO II

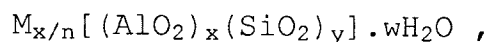
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Zeólitas: Fundamentos

II.1.1. Estrutura das zeólitas

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos cujas unidades estruturais primárias são tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . O tetraedro representa a coordenação do Si^{+4} ou do Al^{+3} com quatro átomos de oxigênio. No caso do Al^{+3} , ocorre então um desequilíbrio nas cargas elétricas, que deve ser neutralizado pela presença de íons positivos adicionais nos interstícios da estrutura. Cátions típicos são metais alcalinos (Na^+ , K^+), alcalino-terrosos (Ca^{+2} , Ba^{+2}) e H^+ (DAVIS, 1991). Segundo SMITH (1976) uma zeólita seria um alumino-silicato com uma estrutura englobando cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversíveis.

A fórmula estrutural de uma zeólita, representando a cela unitária cristalográfica (BRECK, 1974), pode ser dada por:



onde M é o cátion de valência n, w é o número de moléculas de água e a razão y/x é normalmente maior ou igual a 1, já que dois tetraedros de alumínio não podem ser adjacentes, de acordo com a regra de Loewenstein (LOEWENSTEIN, 1954).

A proporção de átomos de Si e Al nas zeólitas pode ser indicada pela razão atômica Si/Al ou pela razão de óxidos sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), também denominada SAR. É evidente

que, em se tratando de razões molares, a SAR representa sempre o dobro da razão Si/Al. De modo semelhante define-se a NAR como sendo a razão de óxidos $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A maneira como as unidades primárias (tetraedros) se conectam dá origem a diversas sub-unidades que BRECK (1974), de acordo com a nomenclatura de Meier, chamou de SBU (*secondary building units*, ou unidades de construção secundárias). As SBU são:

- 1 - Anel simples de 4 membros (S4R)
- 2 - Anel simples de 6 membros (S6R)
- 3 - Anel duplo de 4 membros (D4R)
- 4 - Anel duplo de 6 membros (D6R)
- 5 - Unidade complexa 4-1
- 6 - Unidade complexa 5-1
- 7 - Unidade complexa 4-4-1

A combinação das SBU dá origem a diversos poliedros, que representam cavidades características das estruturas zeolíticas. Segundo OLSON et alii (1981), a união de duas unidades 5-1 gera uma SBU de 12 tetraedros que é a unidade fundamental do grupo de zeólitas conhecido como pentasil, do qual faz parte a zeólita ZSM-5, de alto teor de silício. No caso das zeólitas faujasíticas são importantes o prisma hexagonal (D6R) e o octaedro truncado (ou cavidade β , ou sodalita), representados na figura II.1.

A cela unitária da zeólita Y é cúbica e formada por oito octaedros truncados, ligados tetraedricamente através de prismas hexagonais D6R, como átomos de carbono num diamante. A disposição desta cela unitária é mostrada na figura II.2.

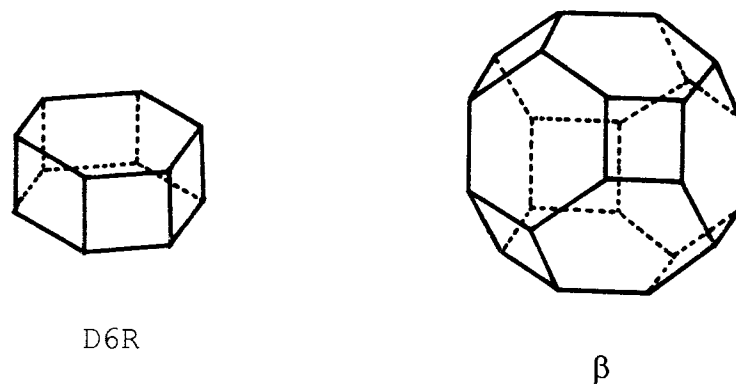


Figura II.1. - Poliedros característicos das zeólitas faujasíticas. Cada vértice corresponde a um tetraedro de Al ou Si.

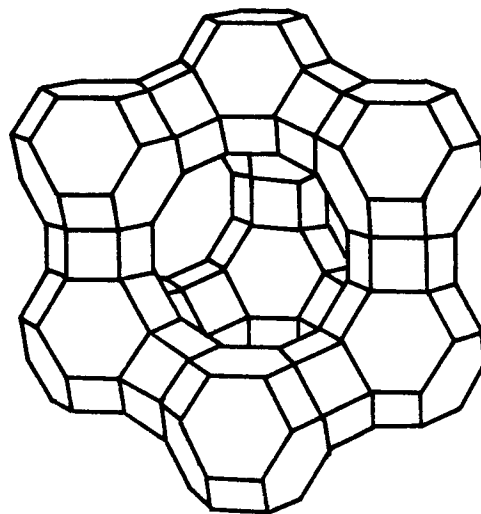
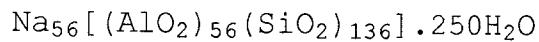


Figura II.2. - Estrutura da zeólita Y mostrando as aberturas de 12 membros formadas pela combinação de D6R e octaedros truncados (com aberturas de 6 membros).

Cada cavidade β tem um diâmetro de cerca de $6,2 \text{ \AA}$, porém, como suas aberturas são anéis de 4 ou 6 membros, com dimensão livre de $1,6$ e $2,8 \text{ \AA}$, respectivamente, a sodalita não permite a entrada da maioria das moléculas orgânicas. Entretanto, o arranjo dos oito octaedros que formam a cela unitária dá origem a uma supercavidade (ou cavidade α), com diâmetro de cerca de $13,7 \text{ \AA}$, cuja abertura, formada por 12 tetraedros, atinge cerca de $7,4 \text{ \AA}$.

A superposição das aberturas da estrutura dá origem ao sistema tridimensional de canais eqüidimensionais, presente nas zeólitas Y. Isotermas de adsorção do Tipo I (SING et alii, 1985) são características das zeólitas Y, devido à sua estrutura microporosa.

Esta configuração da cela unitária da zeólita Y envolve 192 tetraedros AlO_4 ou SiO_4 , com a seguinte composição típica (BRECK, 1974):



A razão Si/Al pode variar de 1,5 a cerca de 3, com a constante de cela unitária variando proporcionalmente de 24,9 a 24,6 Å.

No caso da zeólita ZSM-5, também com uma cela unitária de 192 tetraedros (ortorrômbica), a razão Si/Al é dada por: $Si/Al = (96-n)/n$, onde n pode variar de zero (caso da silicalita, isomorfa da ZSM-5), até oito átomos de alumínio por cela unitária. A disposição espacial leva a uma estrutura tridimensional de canais (OLSON et alii, 1981) cujas aberturas consistem de anéis de 10 membros. Esta estrutura contém dois sistemas de canais interconectantes, um de canais retos (abertura 5,4 x 5,6 Å) e outro sinusoidal (abertura 5,1 x 5,5 Å).

II.1.2. Modificações em zeólitas

A capacidade de hidratação-desidratação reversíveis das zeólitas, unida a reações de transformação específicas e à troca iônica, levou à vasta utilização das mesmas como catalisadores, adsorventes e trocadores de íons. As reações de transformação de zeólitas podem envolver desidratação e

hidrólise, reação com espécies iônicas em solução, recristalização e desaluminização, entre outras.

II.2. Desaluminização de zeólitas

As propriedades físico-químicas e catalíticas das zeólitas estão estreitamente ligadas à razão Si/Al de sua estrutura. Nas últimas décadas foram sintetizadas zeólitas com altas razões Si/Al (ZSM-5, por exemplo), apresentando grande estabilidade térmica e propriedades catalíticas de grande interesse industrial. As faujasitas, entretanto, são sintetizadas com razões Si/Al entre 2,0 e 6,0, segundo SZOSTAK (1989). Valores mais altos implicam tempos de cristalização economicamente inviáveis, além do possível surgimento de fases indesejáveis.

As zeólitas faujasíticas sintéticas surgiram como ótimos catalisadores para o craqueamento de petróleo. Contudo se mostraram inadequadas para o hidro-craqueamento, na forma recém-sintetizada, principalmente devido à sua excessiva acidez. Foi portanto uma revolução a demonstração por McDANIEL & MAHER (1976) de que o tratamento térmico de zeólita Y trocada com amônia gerava catalisadores ultra-estáveis, resistentes a temperaturas de cerca de 1000°C. Estes catalisadores retinham suas áreas superficiais internas e exibiam a desejada atividade para o hidro-craqueamento. O aumento da razão Si/Al provocava a melhoria da estabilidade e a diminuição da densidade de sítios ácidos.

Foram desenvolvidos diversos processos para efetuar a desaluminização de zeólitas, sem afetar consideravelmente a

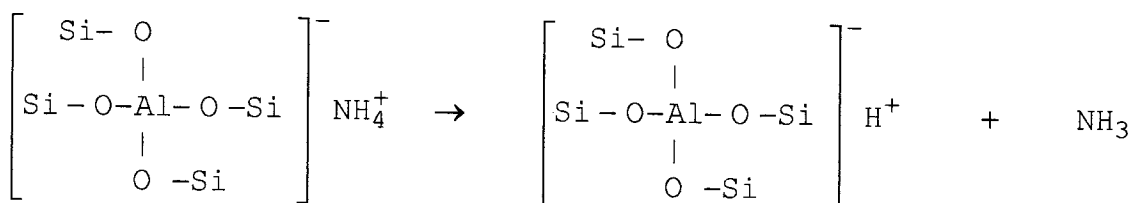
estrutura cristalina, conforme resume a tabela II.1 (SCHERZER, 1984).

Tabela II.1 - Processos de desaluminização de zeólitas (SCHERZER, 1984).

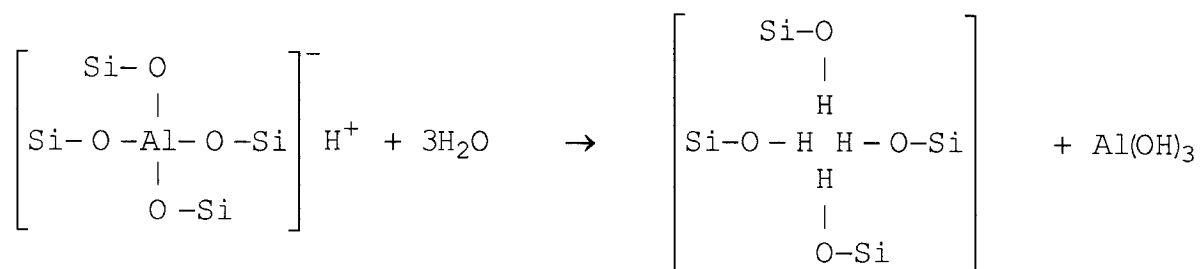
A. Tratamento hidrotérmico de NH_4NaY . Formação de zeólitas Y ultra-estáveis (USY)
B. Tratamento químico direto. Reação com: <ul style="list-style-type: none"> • EDTA, acetil-acetona e outros agentes quelantes. • CrCl_3 em solução. • $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em solução. • Vapores de SiCl_4 ou outros haletos. • F_2 gasoso.
C. Tratamento hidrotérmico e químico combinados. Reação de zeólitas ultra-estáveis com: <ul style="list-style-type: none"> • Ácidos minerais (HCl, HNO_3, etc.). • Bases (NaOH, KOH). • Sais (como KF). • Agentes quelantes (como EDTA).

II.2.1. A Ultra-estabilização

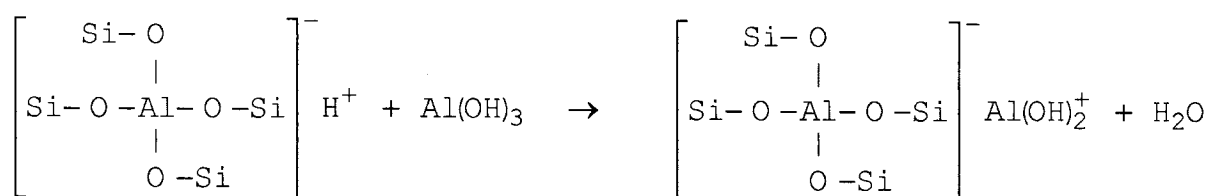
Segundo McDANIEL & MAHER (1976) o fenômeno da ultra-estabilização de zeólitas Y envolveria três etapas. Inicialmente, seria necessário a zeólita estar na forma protônica (HY). A zeólita tendo sofrido troca com amônio (NH_4NaY) passaria portanto por uma desamoniação:



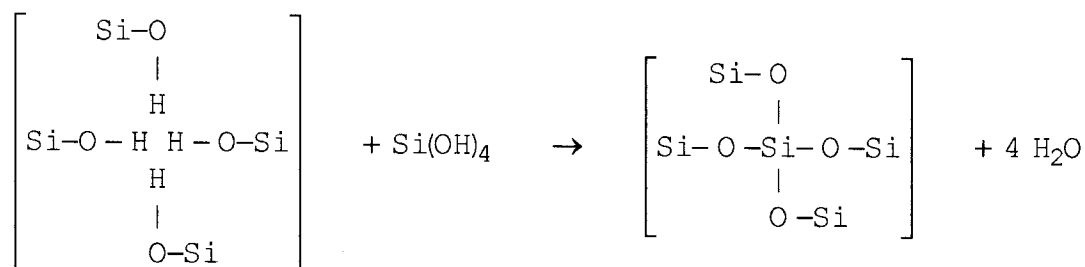
A segunda etapa seria a extração de alumínio da rede, deixando vazios estruturais na forma de ninhos de hidroxila (quatro oxigênios vizinhos ligados a hidrogênio). KERR (1969) indica as seguintes reações:



A seguir, espécies básicas de alumínio, como Al(OH)_3 , poderiam reagir com H^{+} da rede, gerando espécies de alumínio não-estrutural (catiônicas):



A etapa final da ultra-estabilização seria a contração da estrutura, em virtude da ocupação dos vazios criados na desaluminização por átomos de silício. A diferença nas distâncias interatômicas das ligações Si-O e Al-O ($1,60\text{\AA}$ e $1,78\text{\AA}$, respectivamente) levaria a uma contração de 1 a 1,5% na cela unitária. O silício necessário poderia vir, por exemplo, de partes da estrutura que sofreram colapso durante o tratamento hidrotérmico, dando origem a um sistema secundário de poros. Segundo SCHERZER (1984) o silício migraria para os vazios, preenchendo-os. Uma representação seria:



Normalmente a ultra-estabilização é feita em presença de vapor d'água, para dar mobilidade às espécies envolvidas. Entretanto, ela também pode ocorrer em condições de vapor autógeno (*self steaming*), por meio da própria água de hidratação da zeólita, desde que em condições adequadas. Isto significa a utilização de um leito catalítico espesso (*deep bed*), conforme descrito por KERR (1969).

A retirada de átomos de alumínio da estrutura leva à formação de espécies alumínicas não-estruturais. SCHERZER (1984) cita por exemplo Al^{+3} , AlO^+ , $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , entre outras. Estas espécies estariam depositadas em diferentes cavidades ou mesmo na superfície dos cristalitos. Após o tratamento hidrotérmico, tem sido utilizada uma etapa de lixiviação ácida quando o interesse é a eliminação deste alumínio não-estrutural. Temos como exemplo o trabalho de ENGELHARDT et alii (1982), mostrando o tratamento hidrotérmico a $540^\circ C$ de uma zeólita NaY que havia sofrido 50% de troca com amônio. Foram estimados três átomos de alumínio não-estrutural por cavidade sodalita. Detectaram-se grupos $(SiO)_3SiOH$ devido aos defeitos não preenchidos por silício e devido ao aumento dos grupos SiOH terminais na superfície dos poros secundários criados. O subsequente tratamento com HCl retirou o alumínio não-estrutural e também parte do estrutural, formando-se novos grupos $(SiO)_3SiOH$.

ENGELHARDT et alii (1983) mostraram que a extensão da desaluminização aumenta com o grau de troca com amônio da zeólita NaY de partida e também com a temperatura e pressão de vapor usadas no tratamento termoquímico. Foram levantados os seguintes pontos:

- A remoção de átomos de alumínio tetraédricos seria seqüencial, transformando-se unidades $\text{Si}(n\text{Al})$ em unidades $\text{Si}[(n-1)\text{Al}]$. A variação das intensidades relativas nos picos foi facilmente observada nos espectros de RMN de ^{29}Si .
- A desaluminização envolveria todo o cristalito, e não apenas a superfície.
- O número de átomos de alumínio removíveis seria limitado pelo número de cátions NH_4^+ presentes, que após a calcinação geram sítios com ligação Al-O enfraquecida, de onde o alumínio pode ser extraído. Não seriam removidos átomos de alumínio de sítios contendo Na^+ . (O efeito negativo dos íons Na^+ na desaluminização já havia sido levantado por McDANIEL & MAHER (1976)).

Ao estudarem a desaluminização de zeólita NH_4NaY por tratamento hidrotérmico, WANG et alii (1991) observaram que durante a etapa de aquecimento das amostras (sem adição de vapor) já havia desaluminização por água fisicamente adsorvida (vapor autógeno), com colapso parcial da estrutura. A reocupação dos vazios por átomos de silício seria mais lenta que a desaluminização nesta fase de vapor autógeno, pois com pouca água presente a migração de silício proveniente da destruição de partes da estrutura seria dificultada.

Na fase de adição de vapor, WANG et alii (1991) observaram um período de 2 a 3 horas de desaluminização rápida, com um certo aumento de cristalinidade, pois a formação de espécies hidroxiladas de silício, sua migração e preenchimento dos defeitos seria mais rápida que a extração de alumínio. Após este período, notaram que a desaluminização se tornava mais lenta. A proposta dos autores foi que a zeólita sofreria troca com espécies alumínicas não-estruturais catiônicas. A

desaluminização da zeólita trocada seria então mais lenta que a da zeólita protônica.

II.2.2. Número de Al pelo parâmetro de cela unitária

A contração da estrutura da zeólita Y, como vimos, seria a etapa final de sua ultra-estabilização, de acordo com McDANIEL & MAHER (1976). Diversos pesquisadores obtiveram correlações lineares entre o número de átomos de alumínio presentes na cela unitária da zeólita (N_{Al}) e o seu parâmetro de cela unitária (a_0) determinado por difração de raios X. Os resultados são parecidos, mesmo com diferentes tratamentos. Assim, podemos escrever uma correlação generalizada a dois parâmetros, na forma:

$$N_{Al} = B(a_0 - A), \quad a_0 \text{ e } A \text{ em } \text{Å}. \quad (\text{equação II.1})$$

A tabela II.2 mostra os valores correspondentes dos parâmetros A e B de acordo com diversos autores.

Tabela II.2 - Parâmetros A e B (equação II.1) segundo várias fontes.

Referência	Parâmetro B	Parâmetro A
BRECK (1984)	115,2	24,191
FICHTNER-SCHMITTLER et alii (1984)	112,4	24,233
BEYER et alii (1985)	115,2	24,250
SOHN et alii (1986)	107,1	24,238
KERR (1989)	112,1	24,222

Todos indicam uma margem de erro de $\pm 0,005\text{Å}$ para a_0 , que corresponde a $\pm 0,5$ átomos de alumínio por cela unitária. Os dados de BRECK (1984) correspondem a zeólitas NaX e NaY como sintetizadas, com N_{Al} variando de 48 a 96. FICHTNER-SCHMITTLER

et alii (1984) e SOHN et alii (1986) cobriram a faixa de $N_{Al} \leq 52$, os primeiros trabalhando com zeólitas Y ultra-estabilizadas com ou sem lixiviação ácida e os últimos com desaluminização por $SiCl_4$ ou tratamento hidrotérmico. Segundo BEYER et alii (1985), que utilizaram desaluminização por $SiCl_4$, sua equação se aplica em toda a faixa de $0 < N_{Al} < 96$. Esta faixa também é coberta pela relação de KERR (1989), que envolve vários trabalhos, com zeólitas X, Y e Y desaluminizada com EDTA.

JORIK (1993) desenvolveu uma relação semi-empírica a partir de um modelo geométrico idealizado de zeólitas faujasíticas, obtendo os valores 24,2115 e 101,202 para os parâmetros A e B, respectivamente. Ele também introduziu um fator de correção na equação, mas que seria unitário no caso de zeólitas desaluminizadas.

Deve-se tomar cuidado, de acordo com SZOSTAK (1991), ao usar dados de cela unitária para determinar quantitativamente o teor de Al estrutural, já que os defeitos estruturais são dependentes do método de desaluminização. Além disso, a umidade das amostras é crítica para a reprodutibilidade.

II.2.3. O sistema de poros secundários

Ao estudar o sistema de poros secundários criado na desaluminização hidrotérmica de zeólitas NH_4NaY em condições de leito espesso (vapor autógeno), ZUKAL, PATZELOVÁ & LOHSE (1986) observaram que com a desaluminização até 30% houve formação apenas de mesoporos. O volume destes mesoporos secundários correspondia ao volume das unidades decompostas na rede, necessárias para suprir o silício para preencher os vazios

deixados pelo alumínio. Com uma desaluminização em torno de 50%, foi relatada a formação também de microporos secundários, ou supermicroporos, maiores que os das cavidades faujasíticas, mas menores que os mesoporos. A diminuição do volume de microporos com o grau de desaluminização foi explicado por esses autores em termos da destruição da estrutura zeolítica na superfície dos mesoporos secundários.

PATZELOVÁ & JAEGER (1987) utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão para analisar a textura de zeólitas Y desaluminizadas hidrotérmicamente. Eles verificaram que o tamanho e a densidade dos poros secundários era proporcional ao grau de desaluminização da rede e que os poros estavam homoganeamente distribuídos no seio do cristal zeolítico. Para uma amostra 13% desaluminizada, a maior parte dos poros apresentou diâmetro menor ou igual a 6 nm, com uma fração muito pequena acima de 8 nm. Já com uma desaluminização de 48%, a distribuição de tamanho de poros mostrou um novo pico em torno de 14 nm.

LYNCH, RAATZ & DUFRESNE (1987) também estudaram o sistema de poros secundários em zeólitas Y desaluminizadas com ou sem lixiviação ácida. Podem-se destacar os seguintes pontos:

- Foi proposto que no tratamento hidrotérmico os poros secundários formados no interior dos cristais ficariam semi-preenchidos com material amorfo. A lixiviação ácida retiraria este material, deixando os poros livres, além de criar outros poros secundários. A lixiviação desobstruiria também os microporos da zeólita, que haviam sido parcialmente ocupados por espécies alumínicas não-estruturais.
- Quanto ao tamanho médio dos poros secundários, a microscopia eletrônica indicou um raio médio de 7,5 nm, enquanto a

adsorção de nitrogênio indicou 2,5 nm. Esta diferença foi analisada como sendo complementar: Ter-se-ia um sistema de poros aproximadamente esféricos com 15 nm de diâmetro, mas com restrições nas suas conexões, provavelmente muito menores, e talvez formadas por microporos estruturais.

- O sistema secundário de poros parecia não estar conectado diretamente com o exterior. Uma camada amorfa estaria cobrindo a superfície interna dos poros secundários e uma boa parte da superfície externa dos cristais.

LYNCH et alii (1988) utilizaram o estudo do sistema poroso secundário para classificar a desaluminização de zeólitas HY em dois grupos: Sem fonte externa ou com fonte externa de silício. O primeiro grupo corresponde ao tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida. Há extração de alumínio estrutural e amorfização de partes do cristal, de onde migra silício para preenchimento dos vazios formados. Ocorre de modo homogêneo em todo o sólido, até uma escala de 20 nm. O segundo grupo corresponde à substituição isomórfica de alumínio por silício (que vem de reagentes como $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Em contraste com o outro grupo, ocorre progressivamente do exterior para o interior dos grãos, e até 50% de desaluminização preserva sua natureza microporosa.

II.2.4. O alumínio não-estrutural

O estudo das espécies alumínicas não-estruturais geradas na desaluminização de zeólitas por meio de RMN de ^{27}Al mostrou que estas espécies contêm alumínio octaédrico. KLINOWSKI et alii (1982) observaram que a proporção de alumínio octaédrico em relação ao tetraédrico (estrutural) aumentava com o grau de desaluminização de zeólitas Y (tratamento

hidrotérmico mais severo). Nem todo este alumínio não-estrutural podia ser lixiviado por tratamento ácido, restando uma parcela, provavelmente na forma $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, balanceando as cargas dos tetraedros de alumínio remanescentes na estrutura. KLINOWSKI, FYFE & GOBBI (1985) relacionaram as espécies móveis do tipo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ao pico próximo a 0 ppm nos espectros de RMN de ^{27}Al . Além do pico a 61 ppm correspondente ao alumínio estrutural (tetraédrico), ainda notaram outro pico a cerca de 100 ppm, que foi então relacionado a alumínio polimérico não-estrutural.

Ainda nos espectros de RMN de ^{27}Al uma banda a cerca de 30 ppm, aparecendo como um "ombro" do pico a 60 ppm, tem sido relacionada por alguns autores, como GILSON et alii (1987), a espécies alumínicas não-estruturais penta-coordenadas. Outros, como SAMOSON et alii (1987) relacionam esta banda a espécies alumínicas tetraédricas não-estruturais. GROBET et alii (1989) relacionam estas espécies tetraédricas a duas bandas diferentes (correspondentes a diferentes ambientes de coordenação): 50 e 30 ppm.

BOSÁCECK et alii (1982) relataram que após tratamento térmico de zeólitas NH_4NaY a 300°C em condições de leito espesso, as espécies alumínicas não-estruturais em coordenação octaédrica se localizavam principalmente nas grandes cavidades. Com o mesmo tratamento a 500°C , observaram que metade destas espécies se deslocou para as unidades sodalita.

Para zeólitas Y desaluminizadas em condições hidrotérmicas, CHEVREAU et alii (1990) estudaram a localização das fases não-estruturais por meio de adsorção de benzeno e técnicas espectroscópicas. Eles concluíram que cerca de 65% do material não-estrutural ficava nas grandes cavidades, e o

restante provavelmente nas unidades sodalita e na superfície dos grãos, justificando o enriquecimento superficial em alumínio observado por XPS em algumas zeólitas. Também concluíram que era pequena a fração ocupada do volume das supercavidades, e a fase amorfa era bem distribuída. GROSS et alii (1984) afirmaram que a razão Si/Al nas camadas externas (determinada por XPS) pode chegar a 1/3 da razão global, dependendo da temperatura de tratamento. Estes autores sugeriram que as espécies alumínicas não-estruturais migram do sistema microporoso para as camadas externas dos cristais e o interior dos poros secundários criados durante a desaluminização. A correlação da razão Si/Al superficial com o grau de desaluminização hidrotérmica também foi feita por FLEISCH et alii (1986) e por WANG et alii (1991).

SHANNON et alii (1985) identificaram as espécies alumínicas não-estruturais em zeólitas altamente desaluminizadas como sendo idênticas à bohemita. Este material formaria um *cluster* na supercavidade zeolítica, onde ficaria estabilizado, não se decompondo a γ -Al₂O₃ por aquecimento a 300-500°C, como ocorre com a bohemita livre.

II.2.5. As bandas de I.V. na região de OH

As espécies alumínicas não-estruturais, a acidez das zeólitas desaluminizadas e mesmo o mecanismo de desaluminização têm sido também estudados a partir dos espectros de infravermelho na região de hidroxila. As bandas a cerca de 3640 cm⁻¹ e 3550 cm⁻¹, correspondentes às hidroxilas fortemente ácidas na zeólita HY, permanecem na zeólita desaluminizada, mas diminuindo gradativamente de intensidade com o grau de

desaluminização. Isto é indicado por exemplo por KUBELKOVÁ et alii (1984) e BEYER et alii (1985).

As bandas características das zeólitas desaluminizadas, uma a cerca de 3600 cm^{-1} e outra a $3670\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, foram relacionadas por WARD (1970) a espécies alumínicas catiônicas não-estruturais do tipo $\text{Al}(\text{OH})_n^{+(3-n)}$. De acordo com JACOBS & UYTTERHOEVEN (1973) estas bandas corresponderiam a hidroxilas estruturais não ácidas localizadas nas partes da rede deficientes em alumínio. Segundo eles, se fossem espécies catiônicas móveis poderiam ser removidas por lavagem com NaOH. ANDERSON & KLINOWSKI (1986) afirmaram que as espécies não-estruturais não podiam ser removidas por NaOH provavelmente porque se encontravam nas cavidades sodalita da zeólita (banda a 3600 cm^{-1}). A outra banda ainda foi relacionada por eles a grupos silanóis estruturais nos defeitos. MAKAROVA & DWYER (1993) relacionaram a banda a 3599 cm^{-1} a grupos OH superácidos nas supercavidades, associados à interação de espécies alumínicas não-estruturais com sítios de Brønsted estruturais. Grupos semelhantes, mas nas cavidades sodalita, foram relacionados por eles a uma banda a 3525 cm^{-1} . SHANNON et alii (1985) relacionaram a banda a $3670\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ a espécies alumínicas neutras de alto peso molecular tipo bohemita, identificação apoiada por SOUSA-AGUIAR & MARTINS (1988).

Uma banda a cerca de 3740 cm^{-1} , correspondente a grupos silanóis, tem sido dividida em duas porções independentes: CHEVREAU et alii (1990) relacionaram a banda a 3738 cm^{-1} com silanóis terminais ou defeitos estruturais, e a banda a 3745 cm^{-1} com sílica amorfa. Já FRITZ & LUNSFORD (1989) relacionaram a banda a 3745 cm^{-1} com grupos silanóis terminais, e a banda a 3739 cm^{-1} com os ninhos de hidroxila formados durante a

desaluminização. Estes ninhos foram relacionados por BEYER et alii (1985) a uma banda a 3730 cm^{-1} , e por SOUSA-AGUIAR & MARTINS (1988) a uma banda a 3710 cm^{-1} .

II.3. A inserção de alumínio na estrutura zeolítica

As propriedades das zeólitas estão intimamente relacionadas com a composição estrutural e o tipo de ocupação dos sítios tetraédricos. Alterações nestes fatores afetam a estabilidade térmica, a atividade catalítica (pela alteração do número e força dos sítios ácidos) e a deposição de coque.

Tem sido discutida a introdução de átomos de alumínio estruturais na rede cristalina, por exemplo pela reação de espécies tais como Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, etc., oclusas na zeólita, com os ninhos de hidroxila formados durante o tratamento hidrotérmico de zeólitas Y ou mesmo pela substituição direta de silício estrutural.

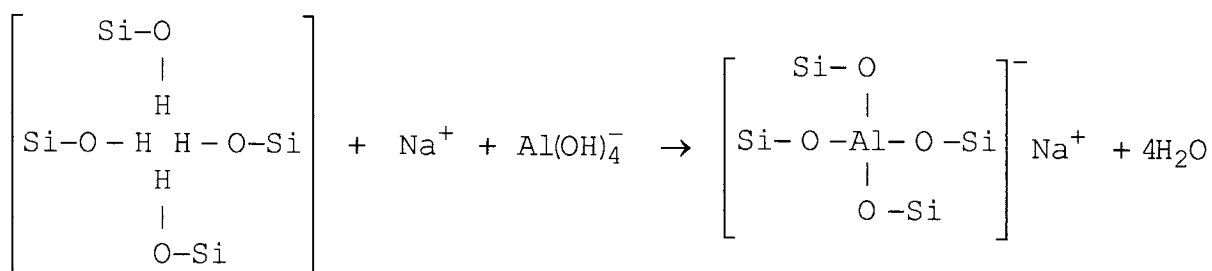
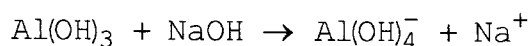
Segundo HAMDAN, SULIKOWSKI & KLINOWSKI (1989), a reinserção do alumínio não-estrutural gerado durante a desaluminização produz materiais com distribuição de silício e alumínio nos sítios tetraédricos bem diferente de uma zeólita recém-sintetizada de mesma razão Si/Al. Esta distribuição depende das condições de tratamento e do número de ciclos de desaluminização/realuminização, gerando modificações na atividade catalítica e na estabilidade térmica das zeólitas.

A inserção de alumínio em catalisadores do tipo ZSM-5, por exemplo, leva a um aumento da atividade catalítica para craqueamento de n-hexano e outras reações, pela formação de novos sítios ácidos fortes. Isto foi mostrado por DESSAU & KERR

(1984), inserindo alumínio proveniente de AlCl_3 , e por SHIHABI et alii (1985), que verificaram a inserção de alumínio proveniente da própria alumina usada como ligante na fabricação dos catalisadores.

II.3.1. A inserção de Al em zeólitas Y

A possibilidade de reinserção das espécies alumínicas não-estruturais foi levantada por BRECK & SKEELS (1980), que trataram zeólitas USY com NaCl com subsequente titulação com NaOH. As observações experimentais se basearam em difração de raios X (aumento na constante de cela unitária), espectroscopia de infra-vermelho (deslocamento das bandas para frequências mais baixas) e análise química. Eles então sugeriram que os cátions hidroxí-alumínicos trocados na solução de NaCl seriam neutralizados pelo NaOH a $\text{Al}(\text{OH})_3$, que seria reinserido nos defeitos estruturais com a adição de mais NaOH, conforme as reações:



Esta reinserção veio a ser questionada no trabalho de ENGELHARDT & LOHSE (1984). Utilizando procedimentos semelhantes e caracterizando as amostras por RMN de ^{29}Si de alta resolução não observaram alterações consideráveis nas intensidades dos picos, concluindo que não ocorria a reinserção de alumínio na

estrutura zeolítica. As observações de BRECK & SKEELS (1980) foram assim rebatidas:

- O deslocamento das bandas de infra-vermelho pode ser relacionado com a troca de íons Na^+ por H^+ .
- O aumento na constante de cela unitária pode ser considerado dentro do limite de erro experimental.

A discussão foi retomada por LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986), defendendo a reinserção de alumínio através do tratamento de zeólita Y ultra-estável com solução aquosa de KOH. Foi então proposta uma reversão da desaluminização, com redistribuição dos átomos de silício e alumínio nos sítios estruturais de catalisadores zeolíticos, obtendo-se assim novos materiais.

O tratamento foi feito com solução 0,25M de KOH, numa razão de 50 ml por grama de zeólita, durante 24 horas a 80°C, num pH de 13,4. Os autores basearam suas conclusões quanto à efetiva reinserção de alumínio nas seguintes determinações:

- A constante de cela unitária, a_0 , passou de $24,60 \pm 0,01 \text{Å}$ para $24,68 \pm 0,01 \text{Å}$ (aumento de 0,33%).
- A razão Si/Al estrutural (determinada por MAS-RMN de ^{29}Si) passou de 4,26 para 2,56, enquanto a razão Si/Al global passou de 2,80 para 2,60.
- A cela unitária, com 36,5 átomos de alumínio e 155,5 de silício estruturais e 19,2 átomos de alumínio não-estruturais, calculados a partir das razões Si/Al, passou a ter 53,9 átomos de alumínio e 138,1 de silício estruturais, sem nenhum não-estrutural.
- Nos espectros de infra-vermelho, observou-se deslocamento dos picos para frequências mais baixas.

- Nos espectros de MAS-RMN de ^{29}Si observou-se grande redução no pico de Si(0Al), com aumento correspondente nos picos de Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al).

Estes pesquisadores sugeriram que a reinserção envolveria a dissolução de espécies alumínicas não-estruturais no meio fortemente básico com formação de ânions aluminato tetraédricos que poderiam entrar nos ninhos de hidroxila oriundos da estabilização ou substituir diretamente o silício estrutural, o qual seria lixiviado pela base. A justificativa para o insucesso de ENGELHARDT & LOHSE (1984) seria uma basicidade insuficiente (naquele caso, o pH chegou apenas a 10).

O processo de reversão da ultra-estabilização proposto por LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986) foi aplicado a uma zeólita USY por BEZMAN (1987), que verificou significativa realuminização, mas com um produto apenas 80% cristalino. Ele considerou três critérios na verificação da reversão:

- O material de partida não deve ser dissolvido. Realmente, menos de 5% da zeólita foram lixiviados.
- O produto deve ser puro (monofásico). Com efeito, só foi detectada zeólita tipo Y.
- O produto deve ser zeólita tipo Y não estabilizada e completamente cristalina. Isto foi verificado quanto à constante de cela unitária (que recuperou o valor da NaY original) e aos espectros de RMN de ^{29}Si , mas a cristalinidade do produto (determinada por difração de raios X) foi de 82%. O volume de microporos, que era de 0,34 ml/g na NaY original e chegou a 0,26 ml/g na USY, foi de 0,25 ml/g no produto final.

A conclusão de Bezman foi que a reversão não era completa, e que LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986) haviam caracterizado apenas o componente cristalino de seu produto.

Seguindo esta linha de pesquisa, SOUSA-AGUIAR (1987) tratou uma USY com solução de KOH 0,25M em várias temperaturas, num teor de sólidos de 1,55% e pH em torno de 12. A USY de partida apresentou constante de cela unitária $a_0=24,59 \text{ \AA}$, SAR 4,98 e cristalinidade 109% (em relação a uma Y padrão). Podem-se destacar as seguintes observações:

- Aumento do número de átomos de alumínio por cela unitária com o tempo de reação, de acordo com as correlações de FICHTNER-SCHMITTLER et alii (1984) e SOHN et alii (1986), que utilizam o valor de a_0 e as freqüências de vibração no infra-vermelho.
- Na espectroscopia de infra-vermelho, deslocamento na região de vibração estrutural para freqüências mais baixas.
- SAR praticamente inalterada em todos os tratamentos, o que não indicou substituição direta de silício estrutural, que levaria a uma lixiviação de silício pela base.
- Cristalinidade das amostras tratadas sempre maior que a da USY de partida.

A partir destas evidências, foi proposto um mecanismo de reinserção semelhante ao de LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986), com exceção da substituição direta de silício da rede cristalina.

Este trabalho teve seqüência com SOUSA-AGUIAR & MARTINS (1988), que analisaram os espectros de infra-vermelho na região de hidroxila. A zeólita USY apresentou bandas a 3600 cm^{-1} (relacionada a espécies alumínicas não-estruturais não condensadas), 3700 cm^{-1} (espécies alumínicas neutras de alto

peso molecular, como boehmita) e 3710 cm^{-1} (ninhos de hidroxila). Na zeólita tratada com KOH, o desaparecimento da banda a 3710 cm^{-1} após 4 horas de tratamento apoiou a teoria da reinserção de alumínio nestes ninhos. A banda a 3600 cm^{-1} diminuiu com o tempo de reação, indicando o consumo de alumina não-estrutural. A banda a cerca de 3700 cm^{-1} permaneceu inalterada mesmo após 24 horas de tratamento.

A avaliação destes resultados ainda foi comprovada por SOUSA-AGUIAR & DUARTE (1988), analisando a distribuição de poros. Foram obtidas isotermas de adsorção de nitrogênio do tipo I para NaY (característica de material microporoso). Entretanto, isoterma do tipo IV, com grande ciclo de histerese, foi obtida para USY, indicando a formação de mesoporos secundários durante o processo de ultra-estabilização. O tratamento com base diminuiu o ciclo de histerese, como consequência da diminuição da contribuição mesoporosa. O t-plot mostrou desvios para cima para USY (característica de mesoporos), desvios esses que foram sensivelmente reduzidos após o tratamento alcalino. Observou-se que o volume de mesoporos diminuiu linearmente com a temperatura de tratamento básico, enquanto os microporos não se alteraram, o que se considerou indicação de que a reinserção de alumínio aumenta com a temperatura.

Nas temperaturas mais baixas observou-se um volume de poros maior que na USY e na NaY originais, o que foi justificado pela possível lixiviação de sílica e alumina não-estruturais pela base forte, que deixariam assim de bloquear poros. Isto foi confirmado dosando-se sílica e alumina nos filtrados. Nas temperaturas mais altas esse efeito seria menos pronunciado que o *healing* (reinserção nos defeitos), havendo

então diminuição do volume de poros. A técnica de espalhamento de raios X a baixo-ângulo mostrou que após tratamento com base, a porosidade da zeólita se tornou muito parecida com a da NaY, sendo ambas diferentes da USY (com contribuição de mesoporos).

O trabalho deste grupo também foi publicado por SOUSA-AGUIAR et alii (1989) e FALABELLA et alii (1995).

A reinserção de alumínio não-estrutural em zeólita Y ultra-estabilizada, através do tratamento com solução de KOH a quente, foi também verificada por MAN & KLINOWSKI (1988). Eles utilizaram RMN de ^{27}Al com natação de quadrupolo para monitorar as variações no ambiente químico do alumínio durante a desaluminização e subsequente realuminização da zeólita Y. Os valores de a_0 e da razão Si/Al (calculados a partir dos espectros de MAS-RMN de ^{29}Si) variaram sensivelmente com a ultra-estabilização, mas após o tratamento alcalino praticamente voltaram aos valores da zeólita Y original. O método de natação de quadrupolo mostrou que a reinserção seria principalmente de alumínio octaédrico (também foi detectado alumínio tetraédrico não-estrutural).

A idéia voltou a ser combatida por LUTZ, LOHSE & FAHLKE (1988), que trataram zeólitas Y desaluminizadas nas mesmas condições descritas por LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986), porém relacionando o aumento do teor de alumínio não com a sua reinserção, mas com a remoção de silício estrutural e formação de nova fase amorfa. Entretanto, as zeólitas de partida foram desaluminizadas mais fortemente que a daqueles autores, com razão Si/Al determinada por MAS-RMN de ^{29}Si variando de 5,2 a 37. A partir dos métodos de caracterização, foram levantados basicamente os seguintes pontos:

- Por análise química de sólidos e filtrados, observou-se no caso da USY de razão $\text{Si/Al}=5,2$ que a solubilidade na solução alcalina esteve nas faixas normais entre as zeólitas NaY e KY, sem alteração da razão Si/Al . Entretanto, com as demais amostras, houve um aumento significativo no teor de silício no filtrado, conforme aumentava o grau de desaluminização da zeólita de partida. O aumento da solubilidade da fase sólida correspondia a um aumento da dissolução de silício, sendo que o alumínio era cada vez menos dissolvido. Com o tratamento repetido sucessivamente na zeólita que sofreu mais alteração, a tendência era atingir a estabilidade, com uma razão $\text{Si/Al}=1,7$ na fase sólida.
- O método cinético do molibdato, que hidrolisa imediatamente ligações Si-O-Al e lentamente ligações Si-O-Si em solução ácida, foi usado para apoiar a formação de uma nova fase sólida. Todas as amostras de partida, desaluminizadas ou não, se mostraram inativas ao molibdato, devido ao alto grau de condensação das unidades de silicato na estrutura. Entretanto, após o tratamento alcalino as amostras se tornaram ativas, atividade esta que aumentava progressivamente com o grau de desaluminização da zeólita de partida. Isto indicou o surgimento de novas unidades de silicato oligoméricas.
- A capacidade de adsorção de nitrogênio diminuiu drasticamente com o tratamento, para as zeólitas com maior grau de desaluminização.
- Os difratogramas de raios X indicaram amorfização completa para a zeólita mais desaluminizada, após o tratamento. Na zeólita menos desaluminizada praticamente não houve alteração. As bandas de infra-vermelho também tiveram as

intensidades significativamente reduzidas para a zeólita mais desaluminizada.

- Nos espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das zeólitas altamente desaluminizadas, após o tratamento básico, um sinal muito largo se sobrepunha aos picos correspondentes às unidades $\text{Si}(n\text{Al})$. Os autores relacionaram este sinal à presença de géis de alumino-silicatos amorfos. No caso da zeólita menos desaluminizada, a redução do pico de $\text{Si}(0\text{Al})$, com aumento dos picos de $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$ e $\text{Si}(4\text{Al})$, que LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986) haviam relacionado com a realuminização, foi neste caso justificada por meio de uma dissolução seletiva da estrutura em meio alcalino, favorecendo unidades ricas em silício. O aumento nos sinais de $\text{Si}(3\text{Al})$ e $\text{Si}(2\text{Al})$ foi justificado por um possível alto ordenamento da nova estrutura, devido à alta temperatura.

Com isto, LUTZ, LOHSE & FAHLKE (1988) concluíram que o tratamento alcalino das zeólitas desaluminizadas não levou à reinserção de alumínio, mas sim à formação de um gel de alumino-silicato amorfo, rico em alumínio, e sugeriram o seguinte mecanismo:

O alumínio não-estrutural e partes da estrutura rica em silício seriam dissolvidos no meio alcalino formando ânions aluminato e silicato. Após alcançar uma certa concentração estes ânions reagiriam, precipitando um gel de alumino-silicato com unidades de silicato oligoméricas.

Também se mostraram contrários à reinserção de alumínio AOUALI et alii (1988), ao submeterem zeólitas Y desaluminizadas (razão Si/Al estrutural entre 4,5 e 46) a diversos tratamentos ácidos e básicos (agitação em solução aquosa a 80°C por 24 horas, com pH entre 2 e 12). Eles observaram que as amostras

pouco desaluminizadas eram instáveis em meio ácido e estáveis em meio alcalino, ocorrendo exatamente o oposto com as muito desaluminizadas. Assim, para o tratamento alcalino (em pH 12) da zeólita pouco desaluminizada ($a_0=24,48\text{\AA}$, razão Si/Al estrutural de 4,5 e com 33% de alumínio não-estrutural), foram discutidos os seguintes pontos:

- A cristalinidade praticamente não se alterou.
- O número de átomos de alumínio por cela unitária praticamente não variou, havendo aumento de vazios estruturais pela extração de átomos de silício (cerca de 20%).
- Houve uma inversão nas intensidades relativas dos picos de Si(0Al) e Si(1Al) nos espectros de MAS-RMN de ^{29}Si .

As alterações acima foram então justificadas por uma extração de átomos de silício estruturais, enquanto os átomos de alumínio estruturais estariam protegidos pela presença de alumínio octaédrico não-estrutural. No caso das zeólitas muito desaluminizadas, AOUALI et alii (1988) observaram, após o tratamento alcalino:

- Rápido colapso estrutural (amorfização) da zeólita desaluminizada por tratamento hidrotérmico, com $a_0=24,29\text{\AA}$, razão Si/Al estrutural de 19 e menos de 20% de alumínio não-estrutural.
- Desorganização estrutural, com surgimento de nova fase cristalina, da zeólita desaluminizada por SiCl_4 , com $a_0=24,26\text{\AA}$, razão Si/Al estrutural maior que 40, e contendo silício não-estrutural e 60% de alumínio não-estrutural. A sílica-alumina amorfa presente protegeria então a fase zeolítica de um colapso estrutural.

A substituição isomórfica de alumínio voltou a ser proposta por HAMDAN, SULIKOWSKI & KLINOWSKI (1989), ao fazerem o tratamento alcalino de zeólitas USY com diferentes graus de desaluminização. A variação das condições experimentais levou às seguintes conclusões:

- Quanto mais cristalina é a zeólita ultra-estável, mais cristalino é o produto após a realuminização. A USY que foi desaluminizada de modo mais drástico (com Si/Al estrutural de 7,98) tornou-se em parte amorfa.
- O grau de realuminização e a distribuição de alumínio entre os vários blocos Si(nAl) dependem da concentração da base.
- Na faixa de temperatura estudada entre 30 e 100°C, a melhor reinserção ocorre entre 60 e 80°C.

Segundo HAMDAN, SULIKOWSKI & KLINOWSKI (1989), a ultra-estabilização removeria alumínio estrutural de forma aleatória, levando à acumulação de alumínio não-estrutural na superfície dos cristalitos ou próximo a ela. Este alumínio, em contato com a base, formaria ânions aluminato tetraédricos solúveis, enquanto a zeólita sofreria dissolução parcial, preferencialmente das unidades Si(0Al). Os ânions aluminato entrariam na estrutura, que tem considerável preferência pelos ânions aluminato em relação aos ânions silicato.

Estes autores ainda observaram que as zeólitas realuminizadas apresentavam uma distribuição Si-Al bem diferente das zeólitas não tratadas, mesmo de igual composição. Assim, sugeriram efetuar-se o processo de ultra-estabilização/realuminização de forma cíclica, a fim de se obterem novos materiais. Ao contrário de SOUSA-AGUIAR & DUARTE (1988), concluíram que o sistema de mesoporos secundários oriundo da desaluminização (e portanto a histerese nas

isotermas de adsorção) não era afetado pela realuminização. Assim, a substituição de alumínio se daria apenas em sítios Si(OAl) existentes.

ZHANG et alii (1991) estudaram a realuminização de dois tipos de zeólitas desaluminizadas, oriundas de uma NaY com razão Si/Al=2,40: uma tratada com vapor de SiCl₄ (chamada SDY) e outra com vapor de H₄EDTA (chamada EDY). A realuminização foi feita de modos distintos:

A realuminização da EDY, que não tinha espécies alumínicas não-estruturais, foi feita com solução aquosa de NaAlO₂, num pH de no mínimo 14, a 60°C por 12 horas, o produto sendo chamado AEDY. A razão Si/Al diminuiu de 3,00 na EDY para 2,62 na AEDY. Verificou-se por meio dos espectros de MAS-RMN de ²⁹Si e ²⁷Al e de infra-vermelho e por análise da fase líquida que isto foi devido à inserção de espécies alumínicas presentes na fase líquida, e não devido à remoção de silício estrutural. Os espectros de infra-vermelho na região de vibração de OH mostraram uma redução na intensidade da banda a 3710 cm⁻¹ após a realuminização, indicando que o alumínio se insere nos vazios estruturais (defeitos) presentes na EDY. A realuminização com uma concentração mais alta de NaAlO₂ eliminou praticamente todos os vazios estruturais.

A realuminização da SDY, que não tinha defeitos estruturais mas tinha espécies alumínicas em suas cavidades, foi feita com e sem adição de alumínio extra (tratamento com solução de NaAlO₂, dando ASDY, ou com solução de NaOH, dando RSDY). A razão Si/Al caiu de 6,5 na SDY para 4,05 na RSDY e 3,74 na ASDY. A análise da fase líquida mostrou que a concentração de espécies alumínicas não se alterou, enquanto a concentração de Si(OH)₄ aumentou com o tempo de reação. Isto,

juntamente com as análises espectrográficas, mostrou que na ausência de defeitos estruturais, a reinserção das espécies alumínicas (que podem estar presentes na forma de alumínio não-estrutural ou serem adicionadas) se dá por substituição de silício estrutural.

ZHANG et alii (1991) também analisaram o efeito da alcalinidade na realuminização da SDY e da concentração de NaAlO_2 na realuminização da EDY. Com a variação da concentração de NaAlO_2 entre 0,025 e 1,0M, a AEDY obtida mostrou progressivamente uma diminuição na razão Si/Al e um aumento da constante de cela unitária, mas também uma redução de cristalinidade. O mesmo efeito foi provocado pelo aumento de pH na faixa de 10 a 14 na obtenção da RSDY. Assim, foi recomendado o uso de $\text{pH} < 14$.

BARRIE, GLADDEN & KLINOWSKI (1991) utilizaram a difração de nêutrons, juntamente com MAS-RMN de ^{29}Si , para confirmar a reinserção de alumínio em zeólita USY tratada com KOH (0,5M e 1M) a 80°C por 24 horas. Os produtos mostraram ocupação tetraédrica maior que 95%, indicando que não houve dissolução substancial da amostra durante o tratamento. Este fato e o aumento da cristalinidade em relação à USY apoiaram a reinserção de alumínio pelo mecanismo já descrito, por exemplo, por SOUSA-AGUIAR (1987). Os resultados também comprovaram que a distribuição Si-Al nas amostras realuminizadas é bem diferente da zeólita original (antes da desaluminização).

Um processo de realuminização de zeólitas contendo alumínio não-estrutural por meio de tratamento alcalino foi patenteado por NARAYANA & MURRAY (1992). As condições indicadas para o caso de zeólita Y com SAR entre 3 e 16 foram:

- Solução alcalina (NaOH ou KOH 0,025M ou NH₄OH~1M) na proporção de 20 ml/g de zeólita, aproximadamente.
- Tratamento a 70-80°C por 16 horas, em pH de 10,5 a 12.
- Para um caso específico de tratamento com NH₄OH, o teor de alumínio não-estrutural, calculado por RMN de ²⁷Al, passou de 18% para 6%. A SAR, calculada por RMN de ²⁹Si, passou de 9,6 para 7,8. Não houve lixiviação de alumínio nem de silício no filtrado.

II.3.2. A inserção de Al em outras zeólitas

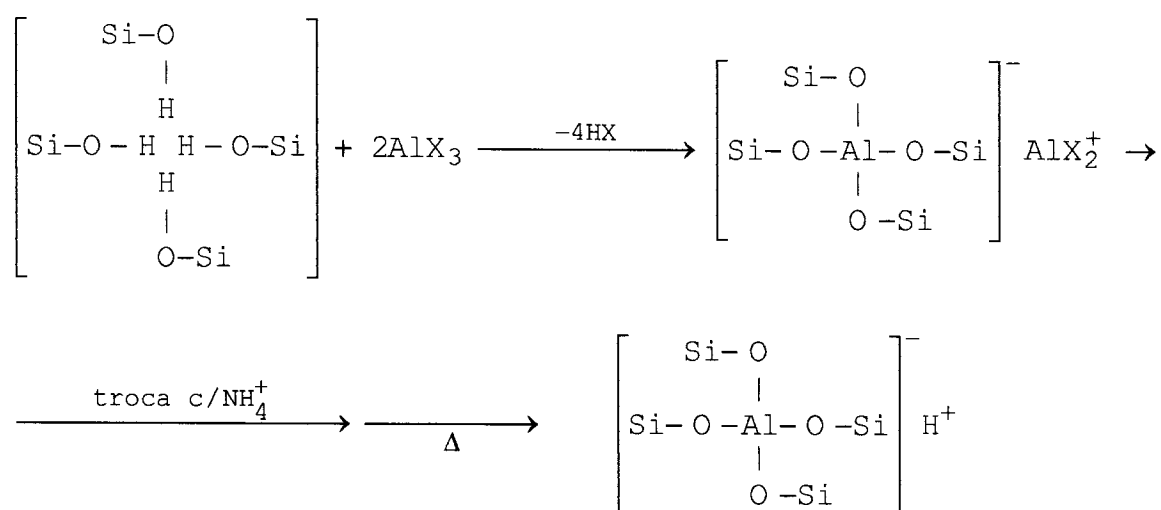
KLINOWSKI, ANDERSON & THOMAS (1983) sugeriram uma realuminização da estrutura tetraédrica, ao procederem à desaluminização de zeólita Ω por tratamento com vapor de SiCl₄. A verificação foi feita através de MAS-RMN de ²⁷Al, tendo-se observado dois sítios cristalograficamente distintos para o alumínio tetraédrico. O comportamento destes sítios em zeólitas Ω e ofretita também foi estudado por PONTHEU et alii (1992). Foram feitos tratamentos com vapor e por lixiviação ácida. A remoção de alumínio estrutural ocorreu no tratamento com vapor, e durante o tratamento ácido foi observada uma reinserção de alumínio na estrutura, preferencialmente em um tipo de sítio.

No caso de zeólitas de alto teor de silício, ANDERSON, KLINOWSKI & XINSHENG (1984) propuseram, através do tratamento de ZSM-5/silicalita com vapor de AlCl₃ a altas temperaturas, a reversão da reação de zeólitas com vapor de SiCl₄ (desaluminização). Neste caso o alumínio substituiria isomorficamente o silício na estrutura e também entraria em posições octaédricas intra-zeolíticas. O alumínio tetraédrico

seria criado pela reação do vapor de AlCl_3 com os ninhos de hidroxila.

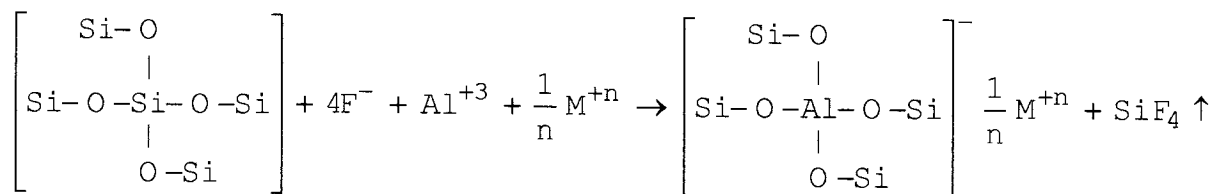
Também tratando zeólita ZSM-5 com AlCl_3 , DESSAU & KERR (1984) observaram a geração de sítios ácidos fortes com seletividade de forma. A incorporação de alumínio foi indicada por estudos catalíticos (craqueamento de n-hexano) e de troca iônica com amônia, e apoiada por MAS-RMN de ^{27}Al (surgimento de alumínio tetraédrico e uma parcela de alumínio octaédrico como alumina amorfa) e infra-vermelho com transformada de Fourier (nova banda a 3610 cm^{-1} , associada com sítios ácidos fortes). Sugeriu-se que a ativação da ZSM-5 ocorreria pela reação do AlCl_3 com grupos silanóis internos, possivelmente na forma de defeitos estruturais.

Os mesmos resultados foram obtidos por CHANG et alii (1984), que estenderam o tratamento para outros haletos de alumínio. Para o caso de haletos voláteis (AlCl_3 e AlBr_3), propuseram o seguinte mecanismo para a reação com os ninhos de hidroxila:



Para a reação com aluminatos complexos de flúor, altamente reativos, haveria a substituição direta de silício

estrutural, de acordo com o mecanismo abaixo, que envolveria várias etapas:



Nesta mesma linha, este grupo de pesquisa abordou, nos trabalhos de SHIHABI et alii (1985) e CHANG et alii (1985), a inserção em zeólita ZSM-5 de uma espécie solúvel de alumínio catiônico, oriunda do próprio ligante utilizado na extrusão industrial de zeólitas, normalmente rico em alumina.

Ainda com ZSM-5, a reinserção de espécies alumínicas não-estruturais foi a justificativa dada por AUKETT et alii (1986) para o comportamento observado durante a alquilação de benzeno com propeno. Durante a ativação da zeólita (passando para a forma protônica) ocorreria substancial desaluminização, originando espécies AlO^+ (alumínio octaédrico não-estrutural), responsáveis pelo aumento dos sítios ácidos fortes presentes. Após a reação de alquilação, as quantidades de alumínio octaédrico se reduziam pela metade, comprovando a reinserção.

O trabalho de SULIKOWSKI et alii (1987) mostrou a substituição isomórfica de silício por alumínio e vice-versa. Uma zeólita ZSM-5 de razão $\text{Si/Al}=47,6$, ao ser desaluminizada por tratamento hidrotérmico e extração com HCl, gerou um material catalítica e estruturalmente idêntico à silicalita ($\text{Si/Al}>400$). Por outro lado uma silicalita ($\text{Si/Al}=563$), ao ser realuminizada por tratamento com aluminato de potássio, gerou uma ZSM-5 de razão $\text{Si/Al}=21,6$. Nos espectros de MAS-RMN de ^{27}Al , a maior largura do pico no caso da silicalita realuminizada em relação à ZSM-5 sintetizada indicou que a

substituição isomórfica de alumínio é menos sítio-seletiva que a sua incorporação durante a síntese.

HAMDAM & KLINOWSKI (1987) também estudaram a substituição isomórfica de silício por alumínio em silicalita, sugerindo inclusive a inserção do alumínio nos defeitos estruturais.

A reinserção de alumínio por tratamento alcalino também veio a ser estudada para zeólitas tipo ZSM-5, no trabalho de RESCHETILOWSKI et alii (1989). Uma ZSM-5 de razão Si/Al=15, sintetizada sem *templates* orgânicos e submetida a diversos graus de desaluminização, foi tratada com NaOH 0,1M durante 2 horas a 350 K. A análise dos espectros de MAS-RMN de ^{27}Al e ^1H , dos difratogramas de raios X e das isotermas de adsorção de nitrogênio levou às seguintes conclusões:

- As amostras mais fortemente desaluminizadas (Si/Al=64) chegaram a uma razão Si/Al=25 após o tratamento. Entretanto, apresentaram uma perda de 20% de volume de microporos e presença de uma estrutura de poros secundários (histerese nas isotermas de adsorção e aumento do volume total de poros). Além disso, ocorreu a dissolução de parte da estrutura de alumino-silicato.
- As variações apresentadas foram proporcionais ao grau de desaluminização da zeólita. Assim, a amostra com razão Si/Al=20 praticamente não sofreu alteração.

Num outro trabalho, RESCHETILOWSKI et alii (1991) trataram uma zeólita ZSM-5 de razão Si/Al=50, sintetizada com *templates* orgânicos e desaluminizada em diversos níveis. A realuminização foi feita em solução de NaOH e sulfato de

alumínio, em proporções variadas, com pH entre 10 e 12, durante 3 horas a 70°C. Podem-se destacar as seguintes observações:

- O grau de realuminização, bem como a cristalinidade, foram fortemente afetadas pelo teor de alumínio disponível na suspensão reacional. Com um teor mais alto, houve uma maior substituição de silício por alumínio, mas com diminuição de cristalinidade.
- Quanto mais alto o pH, maior foi a reinserção de alumínio na estrutura, e menor a quantidade de alumínio octaédrico presente. No caso do pH 12, o espectro de MAS-RMN de ^{27}Al mostrou apenas alumínio tetraédrico.
- As isotermas de adsorção de nitrogênio não se alteraram com os tratamentos. Neste caso não houve a formação de um sistema de poros secundários, como em RESCHETIŁOWSKI et alii (1989). A justificativa dada pelos autores foi que no caso da síntese sem *templates* orgânicos, existe um gradiente mais forte de silício e alumínio, que não pode ser mantido após os tratamentos de desaluminização e realuminização, levando à formação de um sistema de poros secundários com uma distribuição estreita dos raios de poro.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Material de partida

As zeólitas utilizadas nos testes foram obtidas submetendo-se uma zeólita NaY fornecida pelo CENPES-PETROBRÁS ao processo de ultra-estabilização, conforme metodologia descrita por SOBRINHO et alii (1995). Este processo envolveu a troca com amônio e o tratamento hidrotérmico através da calcinação com fluxo contínuo de vapor d'água. Foram preparadas duas bateladas de USY (zeólita NaY ultra-estabilizada): USY1, tratada a 823 K, e USY2, tratada a 923 K.

As principais características da zeólita NaY e das USY encontram-se na tabela III.1.

Tabela III.1 - Características das zeólitas de partida.

Parâmetro	NaY	USY1	USY2
SAR global	5,34	5,22	5,20
NAR global	1,03	0,26	0,28
Cristalinidade (%Y)	111	110	104
Parâmetro de cela unitária (Å)		24,59	24,51
SAR superficial		3,4	1,9
NAR superficial		0,04	0,05
SAR estrutural - RMN		8,4	11,0
SAR estrutural - I.V.		8,4	12,1
% Al octaédrico - RMN		39,5	44,9
Área superficial (m ² /g):			
• BET		689	642
• mesoporos (BJH)		52	57
• microporos (t-plot)		633	581
Volume de poros (cm ³ /g):			
• global		0,373	0,372
• mesoporos (BJH)		0,071	0,091
• microporos (t-plot)		0,294	0,270

Nesta tabela, a SAR e a NAR molares globais foram determinadas por fluorescência de raios X (a composição química se encontra no Anexo A), enquanto que as estruturais o foram por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si e por espectroscopia de infra-vermelho. Por espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS) obteve-se a SAR e a NAR superficiais. A cristalinidade (%Y) e o parâmetro de cela unitária (a_0) foram determinados por difração de raios X. O teor de alumínio octaédrico foi obtido por meio de RMN de ^{27}Al . As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de nitrogênio.

III.2. Preparo da solução de álcali

A solução de trabalho de NaOH 1N foi preparada a partir de hidróxido de sódio PA-ACS da Grupo Química (pureza mínima 97%), dissolvido em água deionizada. O fator de correção da solução, determinado por titulação com ácido padronizado, foi de 1,02.

III.3. Procedimento experimental

No preparo do meio reacional, buscou-se um pH acima de 13, de acordo com LIU, KLINOWSKI e THOMAS (1986), e um teor de sólidos de 4%. Assim, 12,5 g de zeólita em base seca eram suspensos em água por agitação magnética por 1 hora e então levados a um balão de três bocas de 500 ml. Neste ponto era adicionada uma quantidade fixa de solução de NaOH 1,02N, correspondente a 0,0046 moles de base por grama de zeólita. O teor de sólidos de 4% era obtido pela adição de água

deionizada. O pH, medido a 301 K por pH-metro digital Digimed modelo DMPH-2, ficou em torno de 13,5 para a zeólita USY1 e de 13,6 para a USY2.

O balão era em seguida colocado em banho termostático com temperatura previamente estabilizada no valor desejado. O meio reacional era mantido sob agitação vigorosa, obtida por agitador mecânico, e sua temperatura era acompanhada por meio de termopar. As temperaturas de trabalho escolhidas foram de 323, 338 e 353 K, e os tempos de reação de 1,2,4,8,16 e 24 horas.

O material era então filtrado a quente, após uma leitura de pH, lavando-se a torta com um volume de água deionizada quente correspondente a cerca de três volumes de torta (em torno de 140 ml). Uma alíquota do filtrado era reservada, e a torta era seca em estufa a 383 K.

As zeólitas tratadas de acordo com este procedimento receberam um nome particular, na forma genérica RXYZ, onde:

X = 1 para a zeólita de partida USY1

2 para a zeólita de partida USY2

Y = A para tratamento a 323 K

B para tratamento a 338 K

C para tratamento a 353 K

Z = tempo de reação em horas.

Assim, por exemplo, a amostra R1B16 corresponde à zeólita USY1, tratada a 338 K por 16 horas.

Após os primeiros resultados, indicando grandes variações na fase inicial, conduziu-se uma nova série de tratamentos com cada zeólita de partida, com tempos de 5, 10, 30 e 60 minutos, mas sempre a 353 K. Neste caso, a suspensão da zeólita e a solução de NaOH eram pré-aquecidas separadamente, contando-se o tempo a partir da mistura, já a 353 K.

A nomenclatura desta série de zeólitas tratadas foi definida como RXCMW, onde:

X e C = seguem padrão anterior

M = caractere indicador desta série (com tempo em minutos)

W = tempo de reação em minutos.

Assim, por exemplo, a amostra R2CM60 (com pré-aquecimento) seria uma repetição da R2C1 (com mistura prévia), não fosse a diferença no procedimento de início da reação.

III.4. Caracterização

III.4.1. Absorção atômica (AA)

Foi utilizada na determinação dos teores de Na, Al e Si nos filtrados. O equipamento foi um espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer, modelo 5100. As condições de análise foram as seguintes:

Tabela III.2 - Condições de análise por AA.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Tipo de chama	Supressor de ionização
Na	589,0	Ar/C ₂ H ₂	CsCl
Al	309,3	N ₂ O/C ₂ H ₂	KCl
Si	251,6	N ₂ O/C ₂ H ₂	-

III.4.2. Fluorescência de raios X (FRX)

Foi utilizada para determinar os teores de Na, Al e Si nas amostras sólidas. A SAR e a NAR globais podem daí ser calculadas diretamente.

Utilizou-se um espectrômetro de raios X marca Philips, modelo PW-1480, com radiação $RhK\alpha$, operando em voltagem de 50 KV e corrente de 50 mA. O detetor de fluxo usou a mistura P-10 (10% de metano em argônio), e os cristais analisadores foram o PE para Al e Si e o PX1 para Na. Os ângulos de reflexão foram de $144,94^\circ$ para Al, $108,98^\circ$ para Si e $27,50^\circ$ para Na.

Para o preparo da amostra, misturam-se 2g de zeólita com 4g de fundente (preparado com uma parte de meta-borato de lítio e duas partes de tetra-borato de lítio). A mistura é posta em cadinho de Pt, juntamente com algumas gotas de desmoldante (solução de brometo de lítio a 4%), e fundida em forno de fusão FRX Rigaku, modelo B-32A. O ciclo de fusão é de 500 segundos, em temperatura superior a 1273 K. Desta forma se produz a pastilha vitrificada, moldada pelo fundo do cadinho.

III.4.3. Difração de raios X (DRX)

Análise utilizada na determinação da cristalinidade das amostras (em relação a uma zeólita NaY padrão) e do parâmetro de cela unitária (a_0).

O equipamento foi um difratômetro de raios X marca Philips, modelo PW-1710, com radiação $CuK\alpha$, operando em voltagem de 40KV e corrente de 35mA.

Para a determinação da cristalinidade, a amostra passa, já no porta-amostra, por estufa a 383 K durante uma hora, imediatamente antes da análise. No caso da determinação de a_0 ,

ainda é necessária uma moagem prévia com 10% de Si metálico, passando por dessecador por 16 horas, antes do acondicionamento no porta-amostra.

III.4.4. Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS)

Técnica empregada na determinação da composição superficial das amostras, podendo-se estudar possíveis gradientes de concentração por meio da comparação com a composição global.

Utilizou-se um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab MK-II, com radiação $AlK\alpha$, de energia 1486,6 eV, operando em voltagem de 15KV e corrente de 20mA. As composições relativas foram calculadas determinando-se as bandas características de $Al2p$, $Si2s$, $Na1s$, $Na2s$ e $O1s$.

As amostras são fixadas ao porta-amostra por meio de fita dupla face e passam por três câmaras de vácuo crescente: uma pré-câmara (pressão da ordem de 10^{-3} mbar), uma câmara intermediária (pressão da ordem de 10^{-7} a 10^{-9} mbar) e uma câmara de análise (pressão da ordem de 10^{-9} mbar).

III.4.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

De acordo com a distribuição de átomos na segunda esfera de coordenação de cada átomo de silício na estrutura da zeólita, existem cinco unidades estruturalmente diferentes do tipo $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$, com n de 0 a 4, convencionalmente designadas $Si(nAl)$. Os diferentes deslocamentos químicos destas unidades dão origem a cinco picos nos espectros de RMN de ^{29}Si , a partir de cujas intensidades (I_n) pode-se calcular a razão

Si/Al estrutural pela seguinte equação (KLINOWSKI, FYFE & GOBBI, 1985):

$$(Si / Al)_{RMN} = \left(\sum_{n=0}^4 I_n \right) / \left(\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_n \right)$$

Quanto à determinação da proporção das espécies alumínicas presentes por meio de RMN de ^{27}Al , a atribuição dos picos correspondentes ao alumínio tetraédrico da rede e ao alumínio octaédrico não-estrutural (em torno de 60 ppm e 0 ppm, respectivamente) é bem estabelecida. O pico adicional em torno de 30 ppm na forma de um "ombro" do pico a 60 ppm foi considerado como alumínio não-estrutural penta-coordenado, conforme sugerido por GILSON et alii (1987).

As análises foram feitas em um espectrômetro Varian, modelo VXR-300, equipado com probe apropriado para amostras sólidas, as quais foram giradas no ângulo mágico de $54^{\circ}44'$ (MAS). As condições de análise foram as seguintes:

Tabela III.3 - Condições de análise por RMN

Parâmetro	^{29}Si	^{27}Al
Frequência (MHz)	59,6	78,4
Pulso (μs)	7,5	0,7
Intervalo (s)	20,0	0,2
Número de pulsos	500	3000
Rotação no MAS (Hz)	3000	7000
Núcleo desacoplado	^1H	-

Na pesquisa de espécies alumínicas não-estruturais, é interessante fazer-se a complexação destas espécies pela impregnação com acetil-acetona (acac), possibilitando a visualização de parcelas que de outro modo seriam "invisíveis" por RMN. A impregnação foi feita suspendendo-se 1g de amostra em 2ml de solução etanólica de acac a 38% v/v, durante 3 horas.

III.4.6. Espectroscopia de infra-vermelho (IV)

A região do espectro de IV correspondente à vibração do retículo cristalino foi utilizada na determinação da SAR estrutural. A região de vibração de hidroxilas foi analisada em termos das possíveis espécies alumínicas estruturais e não-estruturais presentes.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de IV com Transformada de Fourier marca Nicolet, modelo FTIR-60 SXR, operando com $n^{\circ}\text{scan} = 32$ e resolução = 4 cm^{-1} .

Para a determinação da SAR, era preparada uma pastilha com 1 mg de amostra e 300 mg de KBr, fazendo-se as leituras imediatamente após o preparo à temperatura e pressão ambientes, na faixa de número de onda de 300 a 1400 cm^{-1} . A SAR foi calculada a partir da posição de um pico característico (ao redor de 800 cm^{-1}), aplicando-se uma correlação desenvolvida experimentalmente no próprio CENPES:

$$N_{\text{Al}} = 0,8375(851,60 - \nu), \text{ com}$$

$$\text{SAR} = 2(192 - N_{\text{Al}})/N_{\text{Al}}$$

onde N_{Al} representa o número de átomos de Al por cela unitária e ν o número de onda do pico característico.

Para o estudo da zona de OH, a pastilha deve ser auto-suportada, tendo-se utilizado 25 mg de amostra. A pastilha foi pré-tratada por 2 horas a 473 K após ser atingido um vácuo de 10^{-5} Torr. Ainda sob vácuo mas à temperatura ambiente, a pastilha é então analisada no espectrômetro, fazendo-se as leituras na faixa de 3200 a 4000 cm^{-1} .

III.4.7. Propriedades texturais

O comportamento das amostras quanto à adsorção de nitrogênio foi analisado em um equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2400 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*).

A amostra (0,3g base seca) é pré-calcinada a 773K por uma hora, passando ainda quente para o tubo de vidro porta-amostra. No equipamento, passa primeiramente pela seção de degaseificação (ativação) a 573 K por uma hora, com vácuo de pelo menos 50 mTorr. Em seguida, passa à seção de análise.

O *software* disponível processa os dados de adsorção e calcula as propriedades desejadas, levando em conta as seguintes observações:

- O ajuste da curva t (volume adsorvido *versus* espessura estatística) segundo a equação de Harkins e Jura foi feito no intervalo de 6 a 9 Å de espessura. Da reta ajustada, o intercepto forneceu a estimativa do volume de microporos, enquanto a inclinação forneceu a área externa (mais contribuição de mesoporos), que subtraída da área BET levou à estimativa de área de microporos.
- A estimativa de mesoporos (área superficial e volume) foi feita pelo método de BARRETT, JOYNER & HALENDA (1951), conhecido como método BJH. Utilizaram-se os dados de dessorção, e o intervalo considerado foi de 20 a 600 Å.
- O volume total de poros foi estimado pelo método do ponto único, tomando-se o volume adsorvido num ponto próximo à saturação.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1. Composição global e balanços de massa

Os teores de sódio, alumínio e silício das amostras sólidas e filtrados, bem como as quantidades obtidas, estão tabelados no Apêndice A. A partir destes valores foi possível fazer-se um balanço de massa em cada elemento, conforme os cálculos apresentados no Apêndice B (equações B1 a B4). As tabelas IV.2 a IV.4 apresentam os resultados obtidos. As massas totais podem ser comparadas aos valores iniciais (no preparo do meio reacional) apresentados na tabela abaixo:

Tabela IV.1 - Massas dos elementos na formação do meio reacional

Amostra	SÓDIO (g de Na)			ALUMÍNIO (g de Al)	SILÍCIO (g de Si)
	NaOH	USY	Total		
USY1	1,33	0,35	1,68	1,56	4,24
USY2	1,33	0,37	1,70	1,56	4,23

A SAR e a NAR molares globais foram calculadas conforme o Apêndice B, de acordo com as composições do Apêndice A (equações B5 e B6). Os resultados estão na tabela IV.5.

Tabela IV.2 - Balanço de massa em sódio (Na)

Amostra	Filtrado (g)	Zeólita (g)	Total (g)
R1A1	0,61	1,02	1,62
R1A2	0,60	1,05	1,65
R1A4	0,55	1,06	1,62
R1A8	0,55	1,09	1,65
R1A16	0,51	1,09	1,61
R1A24	0,47	1,13	1,60
R1B1	0,62	1,06	1,68
R1B4	0,55	1,10	1,65
R1B8	0,55	1,12	1,66
R1B16	0,51	1,12	1,63
R1B24	0,51	1,13	1,64
R1C1	0,58	1,07	1,66
R1C2	0,53	1,13	1,66
R1C4	0,54	1,15	1,69
R1C8	0,50	1,13	1,63
R1C16	0,50	1,16	1,66
R1C24	0,50	1,16	1,66
R2A1	0,72	0,93	1,66
R2A2	0,66	0,97	1,64
R2A4	0,63	0,99	1,62
R2A8	0,60	1,05	1,65
R2A16	0,57	1,13	1,70
R2A24	0,54	1,11	1,64
R2B1	0,71	0,96	1,67
R2B2	0,60	1,00	1,60
R2B4	0,55	1,01	1,56
R2B8	0,49	1,05	1,54
R2B16	0,51	1,11	1,61
R2B24	0,51	1,10	1,61
R2C1	0,66	1,01	1,67
R2C2	0,53	1,03	1,56
R2C4	0,53	1,07	1,61
R2C8	0,53	1,13	1,65
R2C16	0,49	1,09	1,58
R2C24	0,49	1,13	1,62

Tabela IV.3 - Balanço de massa em alumínio (Al)

Amostra	Filtrado (mg)	Zeólita (g)	Total (g)
R1A1	131	1,41	1,55
R1A2	124	1,41	1,53
R1A4	112	1,44	1,55
R1A8	103	1,45	1,55
R1A16	93	1,46	1,55
R1A24	85	1,46	1,55
R1B1	126	1,42	1,54
R1B4	103	1,46	1,56
R1B8	87	1,46	1,55
R1B16	75	1,49	1,56
R1B24	69	1,49	1,56
R1C1	118	1,43	1,55
R1C2	112	1,45	1,56
R1C4	102	1,46	1,56
R1C8	89	1,46	1,55
R1C16	75	1,48	1,56
R1C24	65	1,49	1,56
R2A1	181	1,36	1,54
R2A2	173	1,39	1,56
R2A4	151	1,42	1,57
R2A8	128	1,44	1,57
R2A16	108	1,45	1,56
R2A24	97	1,48	1,57
R2B1	170	1,39	1,56
R2B2	142	1,42	1,57
R2B4	123	1,45	1,57
R2B8	107	1,46	1,56
R2B16	92	1,49	1,59
R2B24	73	1,50	1,57
R2C1	148	1,40	1,55
R2C2	118	1,45	1,57
R2C4	103	1,48	1,58
R2C8	84	1,48	1,57
R2C16	72	1,50	1,58
R2C24	64	1,50	1,56

Tabela IV.4 - Balanço de massa em silício (Si)

Amostra	Filtrado (mg)	Zeólita (g)	Total (g)
R1A1	42	4,12	4,16
R1A2	40	4,15	4,19
R1A4	38	4,15	4,19
R1A8	38	4,16	4,20
R1A16	38	4,14	4,18
R1A24	38	4,15	4,19
R1B1	46	4,17	4,21
R1B4	41	4,14	4,18
R1B8	41	4,13	4,17
R1B16	42	4,12	4,16
R1B24	44	4,14	4,18
R1C1	50	4,14	4,19
R1C2	49	4,11	4,16
R1C4	49	4,12	4,17
R1C8	53	4,13	4,19
R1C16	57	4,12	4,18
R1C24	60	4,12	4,18
R2A1	56	4,18	4,23
R2A2	44	4,18	4,22
R2A4	43	4,18	4,22
R2A8	44	4,17	4,22
R2A16	43	4,14	4,19
R2A24	44	4,16	4,21
R2B1	51	4,17	4,23
R2B2	46	4,19	4,24
R2B4	46	4,19	4,24
R2B8	49	4,20	4,25
R2B16	49	4,12	4,17
R2B24	49	4,16	4,21
R2C1	51	4,16	4,21
R2C2	48	4,16	4,21
R2C4	50	4,13	4,18
R2C8	52	4,12	4,17
R2C16	57	4,16	4,21
R2C24	64	4,13	4,20

Tabela IV.5 - SAR e NAR molares globais

Amostra	SAR	NAR
NaY	5,34	1,03
USY1	5,22	0,26
USY2	5,20	0,28
R1A1	5,60	0,84
R1A2	5,66	0,88
R1A4	5,55	0,87
R1A8	5,52	0,89
R1A16	5,46	0,88
R1A24	5,45	0,91
R1B1	5,65	0,87
R1B4	5,47	0,89
R1B8	5,44	0,90
R1B16	5,32	0,88
R1B24	5,33	0,89
R1C1	5,56	0,88
R1C2	5,46	0,92
R1C4	5,43	0,93
R1C8	5,43	0,91
R1C16	5,34	0,92
R1C24	5,31	0,91
R2A1	5,90	0,81
R2A2	5,77	0,82
R2A4	5,65	0,82
R2A8	5,57	0,86
R2A16	5,49	0,92
R2A24	5,42	0,88
R2B1	5,79	0,81
R2B2	5,65	0,82
R2B4	5,56	0,82
R2B8	5,55	0,85
R2B16	5,31	0,87
R2B24	5,34	0,86
R2C1	5,71	0,85
R2C2	5,52	0,83
R2C4	5,38	0,85
R2C8	5,33	0,89
R2C16	5,31	0,85
R2C24	5,30	0,89

IV.2. Parâmetros de cela unitária, cristalinidade e razões estruturais e superficiais

A SAR e a NAR nas camadas superficiais, determinadas por XPS para algumas amostras, estão apresentadas na tabela IV.6, juntamente com a SAR global (por FRX) e a SAR estrutural (por IV) para efeito de comparação. A tabela IV.7 mostra os valores do parâmetro de cela unitária e da cristalinidade determinados por DRX e os dados de SAR estrutural obtidos por infra-vermelho e por RMN de ^{29}Si . Os teores de alumínio não-estrutural obtidos por RMN de ^{27}Al antes e depois da impregnação com acetilacetona (acac) são mostrados na tabela IV.8. A porcentagem relacionada às espécies penta-coordenadas corresponde ao "ombro" no pico do alumínio tetraédrico (GILSON et alii, 1987).

Tabela IV.6 - SAR e NAR molares superficiais (XPS), com as correspondentes SAR globais (FRX) e estruturais (IV).

Amostra	SAR (XPS)	NAR (XPS)	SAR (FRX)	SAR (IV)
USY1	3,4	0,04	5,2	8,4
USY2	1,9	0,05	5,2	12,1
R1A2	4,3	0,59	5,7	6,4
R1A8	4,1	0,57	5,5	7,1
R1A24	4,1	0,64	5,5	7,0
R1C1	4,3	0,82	5,6	7,3
R1C2	4,2	0,73	5,5	7,2
R1C8	4,1	0,73	5,4	6,9
R1C24	4,1	0,70	5,3	6,8
R2A2	3,9	0,72	5,9	8,4
R2A8	3,7	0,69	5,6	8,2
R2A24	3,7	0,72	5,4	7,8
R2C1	3,8	0,84	5,7	8,2
R2C2	3,9	0,71	5,5	8,1
R2C8	3,8	0,73	5,3	7,7
R2C24	3,8	0,69	5,3	7,5

Tabela IV.7 - Cristalinidade (%Y), parâmetro de cela unitária (a_0) e SAR estrutural por I.V. e RMN de ^{29}Si .

Amostra	a_0 (Å) DRX	%Y DRX	SAR estrutural	
			I.V.	RMN ^{29}Si
USY1	24,59	110	8,4	8,4
USY2	24,51	104	12,1	11,0
R1A1	24,59	106	7,5	7,7
R1A2	24,59	105	6,4	8,1
R1A4	24,60	101	7,1	8,1
R1A8	24,60	100	7,1	7,1
R1A16	24,59	99	7,0	6,9
R1A24	24,60	101	7,0	6,9
R1B1	24,59	102	7,4	7,7
R1B4	24,59	97	7,1	7,5
R1B8	24,60	99	7,0	7,4
R1B16	24,61	99	6,8	7,1
R1B24	24,62	94	6,8	7,0
R1C1	24,60	102	7,3	8,8
R1C2	24,58	96	7,2	7,5
R1C4	24,59	101	7,0	7,2
R1C8	24,60	98	6,9	7,7
R1C16	24,62	102	6,8	7,8
R1C24	24,61	102	6,8	7,3
R2A1	24,55	99	8,8	9,5
R2A2	24,54	93	8,4	8,9
R2A4	24,55	95	8,4	8,5
R2A8	24,58	93	8,2	8,0
R2A16	24,54	89	8,1	8,6
R2A24	24,55	90	7,8	7,9
R2B1	24,55	95	8,4	8,7
R2B2	24,54	91	8,4	8,3
R2B4	24,56	93	8,2	6,7
R2B8	24,57	92	7,9	8,0
R2B16	24,57	93	7,7	6,0
R2B24	24,57	94	7,6	7,0
R2C1	24,55	92	8,2	9,2
R2C2	24,55	96	8,1	8,9
R2C4	24,56	91	7,9	7,0
R2C8	24,58	91	7,7	7,1
R2C16	24,59	91	7,5	6,3
R2C24	24,60	92	7,5	6,4

Tabela IV.8 - Teores de alumínio não-estrutural (%Al) por RMN de ^{27}Al antes e depois da impregnação com acetilacetona (acac).

Amostra	% Al antes acac			% Al após acac		
	Tetra	Penta	Octa	Tetra	Penta	Octa
USY1	51,6	32,7	15,7	60,5	-	39,5
USY2	48,9	26,3	24,8	55,1	-	44,9
R1A1	75,3	16,2	8,5	68,8	16,5	14,7
R1A2	78,1	16,6	5,3	77,8	16,2	6,0
R1A4	80,8	17,3	1,9	70,5	17,8	11,7
R1A8	73,4	23,4	3,2	71,4	23,6	5,0
R1A16	75,3	21,6	3,1	74,8	18,2	6,9
R1A24	66,3	27,2	6,5	68,1	21,7	10,2
R1B1	81,6	12,1	6,3	73,7	14,6	11,7
R1B4	73,9	21,4	4,7	70,2	21,5	8,3
R1B8	74,0	20,6	5,4	76,2	16,5	7,3
R1B16	76,1	20,6	3,3	75,4	18,8	5,8
R1B24	71,8	22,1	6,1	70,9	20,4	8,7
R1C1	76,1	15,7	8,2	71,8	15,9	12,3
R1C2	76,1	19,5	4,4	78,5	16,1	5,4
R1C4	78,2	17,7	4,1	68,4	20,2	11,4
R1C8	69,1	23,3	7,6	75,4	17,3	7,3
R1C16	75,6	15,2	9,2	76,4	17,9	5,7
R1C24	70,9	25,3	3,8	60,0	33,3	6,7
R2A1	80,9	12,4	6,7	73,3	12,4	14,3
R2A2	85,6	9,9	4,5	80,0	12,3	7,7
R2A4	76,3	16,7	7,0	76,2	16,5	7,3
R2A8	82,7	12,6	4,7	80,5	12,5	7,0
R2A16	81,4	15,1	3,5	79,9	14,0	6,1
R2A24	81,2	13,0	5,8	80,0	15,7	4,3
R2B1	83,2	6,7	10,1	71,3	13,6	15,1
R2B2	84,4	13,6	2,0	86,6	6,2	7,2
R2B4	88,3	9,7	2,0	85,6	9,9	4,5
R2B8	86,3	13,4	0,3	83,4	10,1	6,5
R2B16	85,9	13,5	0,6	83,6	9,9	6,5
R2B24	79,7	16,8	3,5	80,7	13,5	5,8
R2C1	80,2	12,1	7,7	69,9	12,5	17,6
R2C2	85,8	11,5	2,7	84,6	9,0	6,4
R2C4	83,9	12,5	3,6	83,4	11,0	5,6
R2C8	85,9	12,3	1,8	87,3	8,7	4,0
R2C16	79,8	18,8	1,4	88,1	8,3	3,6
R2C24	87,3	10,3	2,4	86,4	11,1	2,5

IV.3. Região de hidroxila no infra-vermelho

A figura IV.1 mostra os espectros de infra-vermelho na região de hidroxila para as zeólitas de partida USY1 e USY2. A presença de grande quantidade de espécies alumínicas não-estruturais catiônicas pode ser observada pelos picos ao redor de 3600 cm^{-1} . O pico a 3690 cm^{-1} mostrou-se mais intenso na zeólita mais desaluminizada. Este pico pode estar ligado a espécies alumínicas neutras de alto peso molecular (SHANNON et alii (1985), SOUSA-AGUIAR & MARTINS (1988)) ou mesmo a espécies de difícil acesso, por exemplo nas cavidades sodalita (BOSÁCEK & FREUDE, 1988). O mesmo ocorreu com o pico a 3737 cm^{-1} , que FRITZ & LUNSFORD (1989) e BEYER et alii (1985) relacionaram aos ninhos de hidroxila.

Os espectros das amostras tratadas estão apresentados nas figuras IV.2 e IV.3.

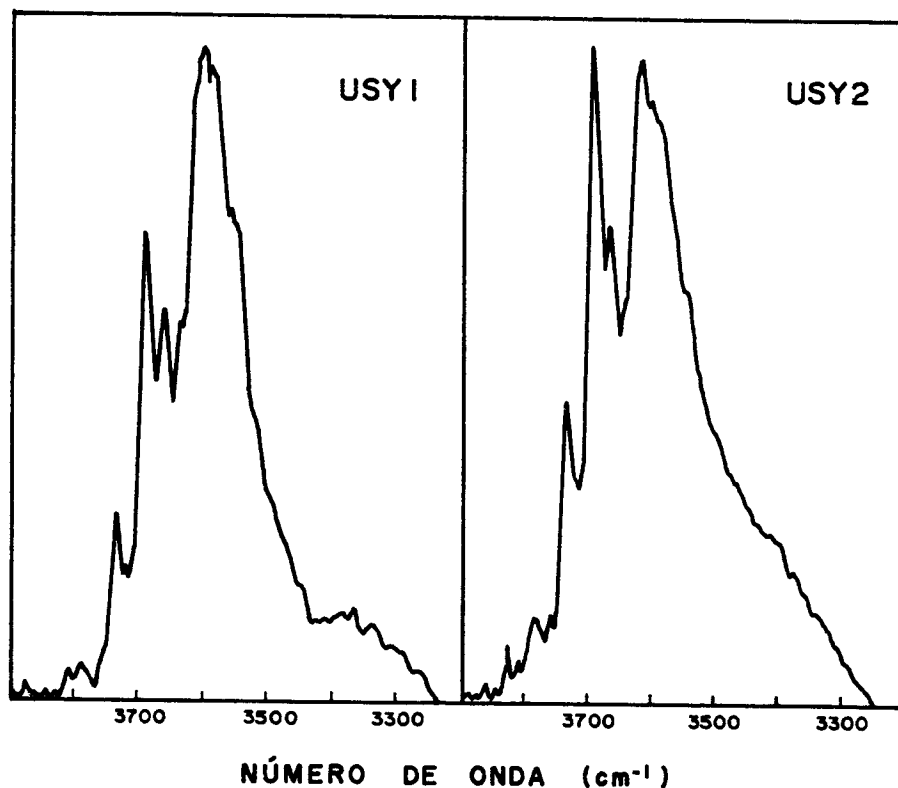


Figura IV.1 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: USY1 e USY2.

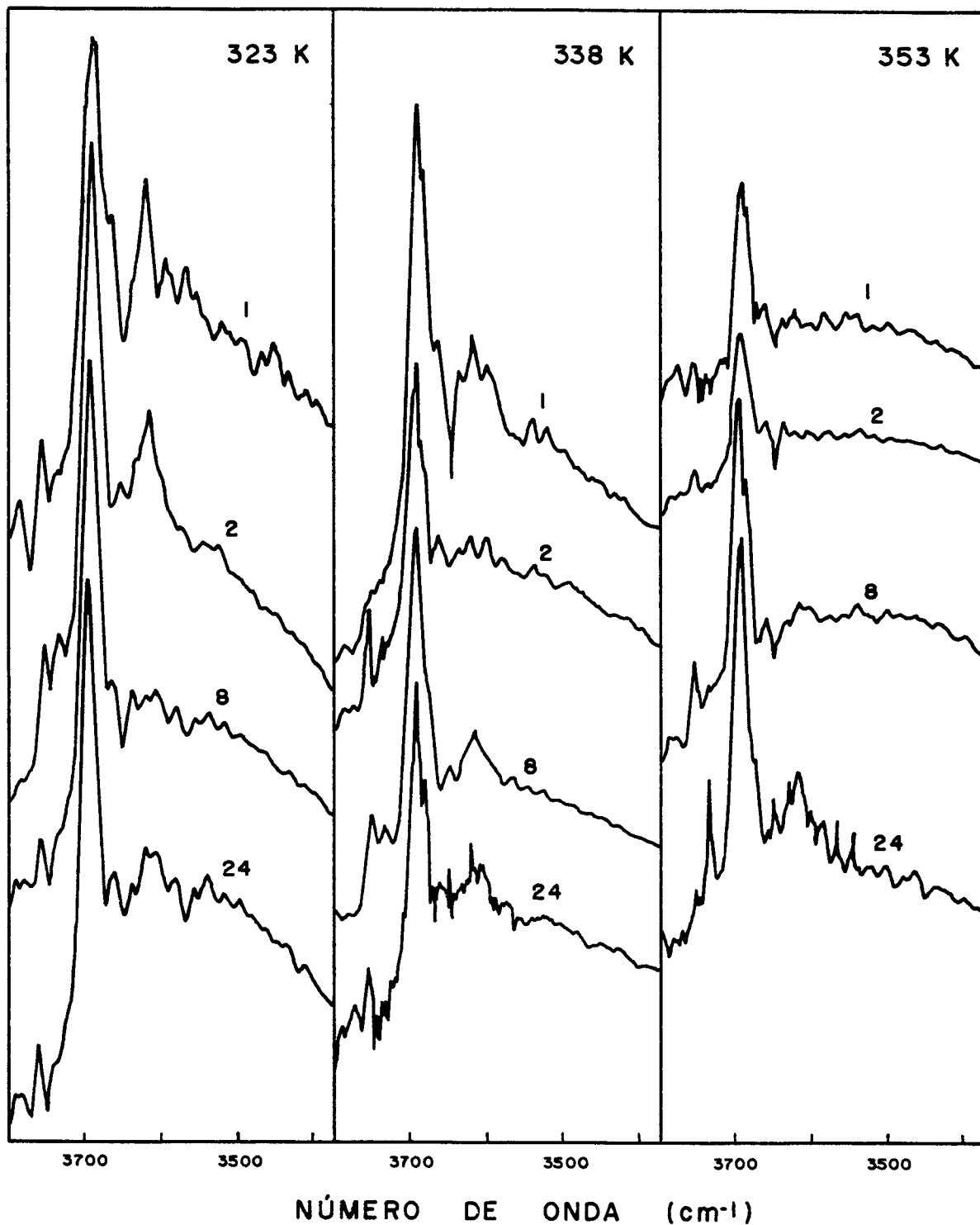


Figura IV.2 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: Zeólita de partida USY1. O tempo de tratamento em horas é indicado sobre os espectros.

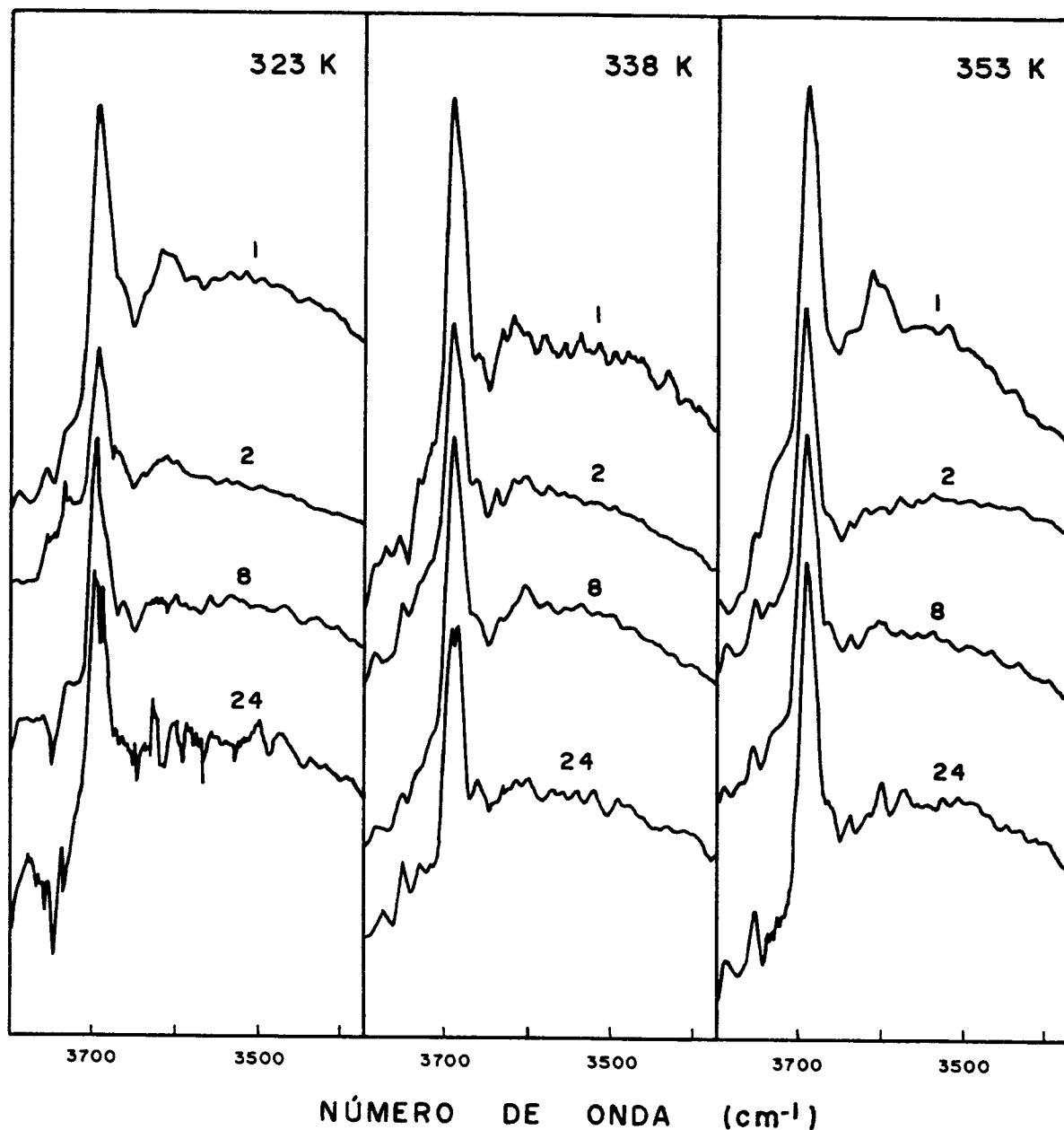


Figura IV.3 - Espectros de infra-vermelho na região de OH: Zeólita de partida USY2. O tempo de tratamento em horas é indicado sobre os espectros.

IV.4. Propriedades texturais

Na tabela IV.9 são mostrados os valores obtidos para área BET, área de microporos e área de mesoporos. Os valores de volume de microporos, volume de mesoporos e volume total de poros estão apresentados na tabela IV.10.

Tabela IV.9 - Área BET (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}) e área de mesoporos (S_{meso}).

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)
USY1	689	633	52
USY2	642	581	57
R1A1	620	593	31
R1A2	652	612	39
R1A4	653	621	35
R1A8	651	615	37
R1A16	655	628	32
R1A24	647	622	28
R1B1	584	565	26
R1B4	621	589	38
R1B8	652	626	32
R1B16	652	626	30
R1B24	659	632	25
R1C1	611	595	30
R1C2	619	599	28
R1C4	630	608	28
R1C8	592	577	24
R1C16	609	594	24
R1C24	618	602	24
R2A1	579	562	26
R2A2	583	561	31
R2A4	567	544	30
R2A8	572	552	28
R2A16	562	543	28
R2A24	552	532	27
R2B1	575	557	27
R2B2	591	572	29
R2B4	604	585	28
R2B8	596	581	24
R2B16	599	581	26
R2B24	596	580	24
R2C1	581	562	28
R2C2	604	585	29
R2C4	604	586	26
R2C8	588	572	25
R2C16	598	582	26
R2C24	578	562	26

Tabela IV.10 - Volume total de poros (V_p), volume de mesoporos (V_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}).

Amostra	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)
USY1	0,294	0,071	0,373
USY2	0,270	0,091	0,372
R1A1	0,279	0,064	0,347
R1A2	0,284	0,074	0,366
R1A4	0,289	0,065	0,358
R1A8	0,286	0,068	0,360
R1A16	0,292	0,060	0,355
R1A24	0,290	0,059	0,355
R1B1	0,266	0,055	0,324
R1B4	0,272	0,068	0,342
R1B8	0,292	0,061	0,355
R1B16	0,291	0,060	0,352
R1B24	0,294	0,059	0,363
R1C1	0,280	0,055	0,335
R1C2	0,279	0,059	0,337
R1C4	0,283	0,056	0,340
R1C8	0,269	0,050	0,319
R1C16	0,277	0,048	0,326
R1C24	0,281	0,049	0,333
R2A1	0,264	0,070	0,336
R2A2	0,262	0,078	0,342
R2A4	0,254	0,078	0,336
R2A8	0,258	0,070	0,331
R2A16	0,256	0,075	0,329
R2A24	0,248	0,062	0,314
R2B1	0,262	0,069	0,333
R2B2	0,266	0,071	0,347
R2B4	0,273	0,068	0,343
R2B8	0,271	0,059	0,331
R2B16	0,271	0,059	0,335
R2B24	0,270	0,055	0,330
R2C1	0,265	0,065	0,330
R2C2	0,273	0,066	0,342
R2C4	0,273	0,067	0,343
R2C8	0,267	0,055	0,323
R2C16	0,272	0,055	0,330
R2C24	0,262	0,055	0,325

IV.5. Variação do pH

O pH do meio reacional foi de 13,5 no caso da zeólita USY1, e de 13,6 para a USY2, medido a 301 K. O pH final não apresentou variação com o tempo de tratamento, permanecendo, em cada série, nos valores apresentados na tabela IV.11.

A variação com a temperatura é devida basicamente ao deslocamento do equilíbrio, conforme se verificou com uma amostra da zeólita USY2 tratada por 1 hora a 353 K (R2C1pH), com pH de 13,7 no meio reacional, medido a 301 K. Após o tratamento, esta amostra foi resfriada gradativamente, medindo-se seu pH, ao invés de ser filtrada. Os resultados encontram-se também na tabela IV.11. Vale ressaltar que, nesta faixa de pH, já existe uma incerteza associada às medidas.

Tabela IV.11 - Variação do pH.

Série	Temperatura de medida (K)	pH
R1A	321	12,9
R1B	335	12,5
R1C	349	12,3
R2A	321	13,0
R2B	335	12,6
R2C	350	12,3
R2C1pH	349	12,4
	335	12,6
	321	12,9
	301	13,4

IV.6. Amostras com tempos de tratamento mais curtos

A composição dos filtrados das amostras obtidas com pré-aquecimento da suspensão de zeólita e da solução de NaOH se encontra no Apêndice A (Tabela A.4). As massas de cada

elemento, mostradas na tabela IV.12, foram obtidas de acordo com a equação B4 do Apêndice B.

Tabela IV.12 - Massa de cada elemento nos filtrados.

Amostra	Sódio (mg de Na)	Alumínio (mg de Al)	Silício (mg de Si)
R1CM5	619	155	48
R1CM10	599	146	48
R1CM30	581	131	48
R1CM60	571	119	48
R2CM5	701	230	53
R2CM10	697	210	52
R2CM30	640	177	51
R2CM60	616	159	49

Na tabela IV.13 são mostrados os valores obtidos por infra-vermelho para a SAR estrutural. A SAR global foi calculada a partir da composição dos filtrados, de acordo com o Apêndice B (eq. B9). Com isto, foi também possível estimar os teores de alumínio não-estrutural, de acordo com a equação V.1. Os resultados estão na tabela IV.13.

Tabela IV.13 - SAR estrutural (IV), SAR global e Al não-estrutural (NFA).

Amostra	SAR/IV	SAR _{global} ^a	%NFA ^b
R1CM5	7,41	5,73	22,7
R1CM10	7,41	5,70	23,1
R1CM30	7,26	5,63	22,5
R1CM60	7,19	5,59	22,3
R2CM5	8,92	6,03	32,4
R2CM10	8,49	5,95	29,9
R2CM30	8,33	5,80	30,4
R2CM60	8,26	5,73	30,6

a - Calculada pela equação B9 (Apêndice B)

b - Calculada pela equação V.1

Além disso, foram também analisadas para estas amostras as propriedades texturais. Na tabela IV.14 são mostrados os valores obtidos para área BET, área de microporos e área de mesoporos. Os valores de volume de microporos, volume de mesoporos e volume total de poros estão apresentados na tabela IV.15.

Tabela IV.14 - Área BET (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}) e área de mesoporos (S_{meso}).

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)
R1CM5	645	606	39
R1CM10	599	566	35
R1CM30	602	571	34
R1CM60	632	601	33
R2CM5	590	561	35
R2CM10	580	551	36
R2CM30	581	556	32
R2CM60	585	563	30

Tabela IV.15 - Volume total de poros (V_p), volume de mesoporos (V_{meso}) e volume de microporos (V_{micro}).

Amostra	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)
R1CM5	0,283	0,073	0,363
R1CM10	0,266	0,067	0,339
R1CM30	0,267	0,061	0,336
R1CM60	0,282	0,062	0,351
R2CM5	0,263	0,082	0,349
R2CM10	0,259	0,079	0,340
R2CM30	0,261	0,076	0,338
R2CM60	0,265	0,071	0,330

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS RESULTADOS

V.1. Análise dos filtrados

A análise da composição dos filtrados forneceu a primeira evidência da inserção de alumínio nas zeólitas. Nas figuras V.1 e V.2, obtidas da tabela IV.3, observa-se o contínuo decaimento do teor de alumínio nos filtrados com o tempo.

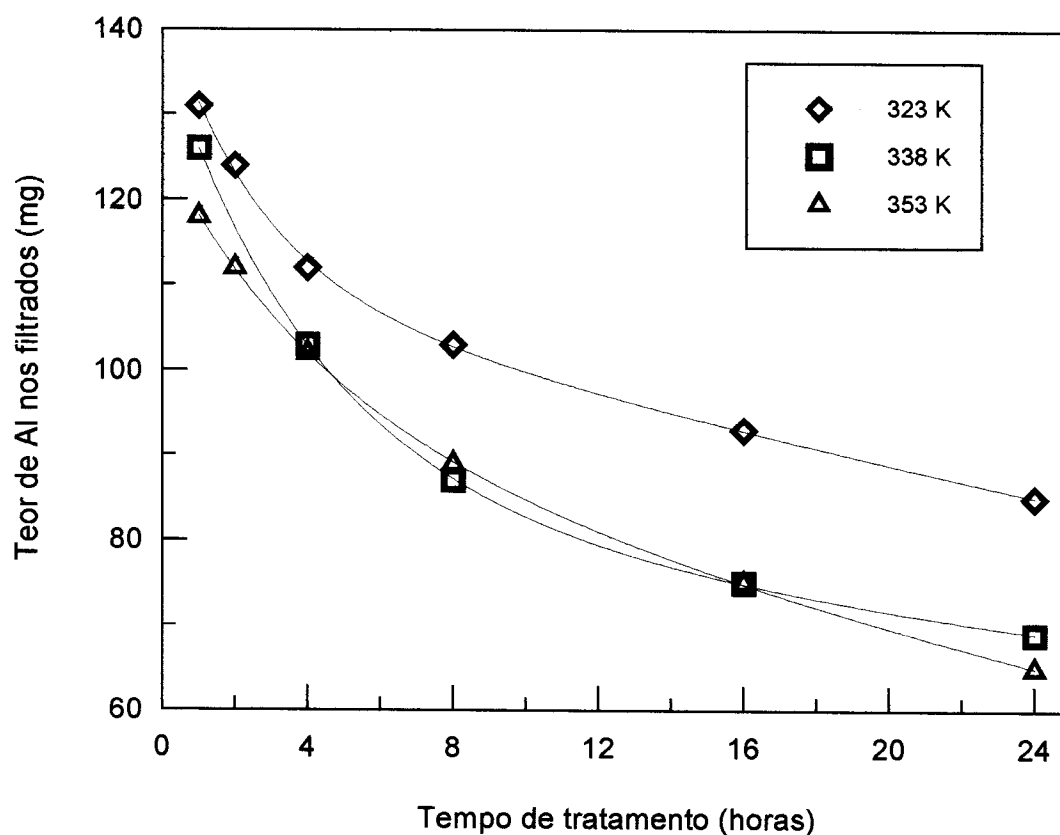


Figura V.1 - Variação do teor de alumínio nos filtrados com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.

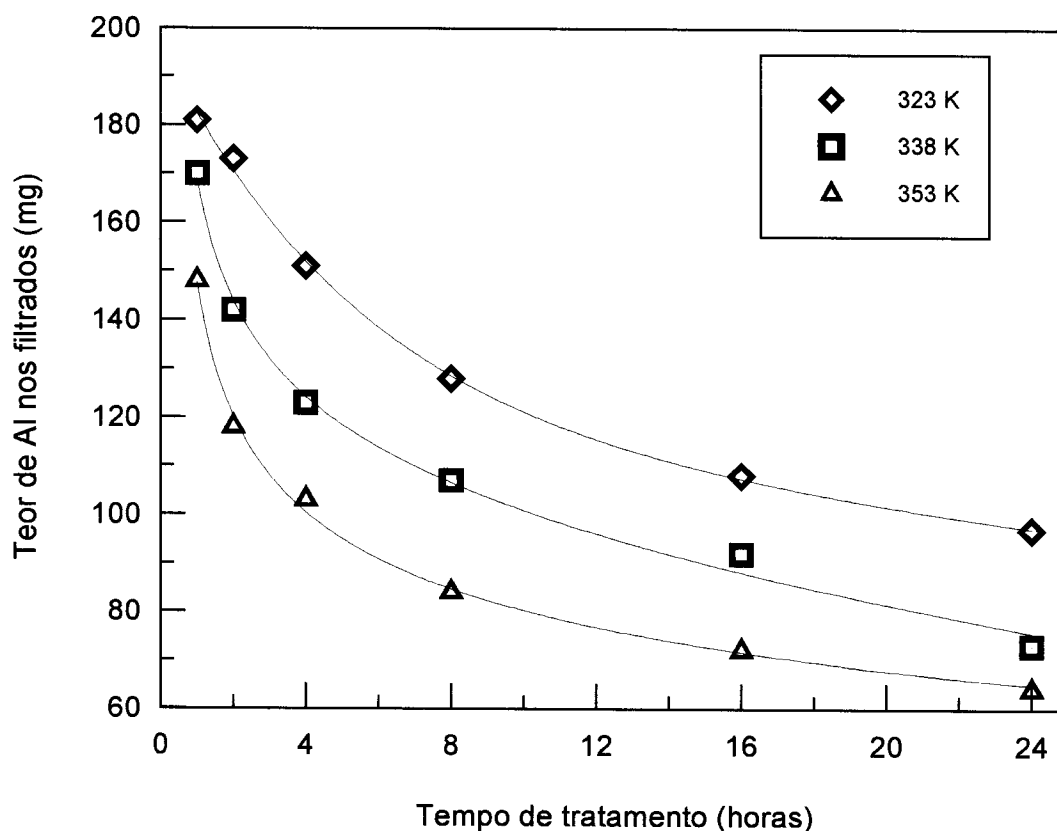


Figura V.2 - Variação do teor de alumínio nos filtrados com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.

As curvas apontam para um brusco aparecimento de alumínio em solução, devido à rápida solubilização das espécies não-estruturais no meio fortemente alcalino. A sua concentração cai rapidamente no início do tratamento, e depois cada vez mais lentamente. A zeólita mais desaluminizada (USY2) apresenta maiores concentrações iniciais (devido à maior quantidade de espécies não-estruturais), assim como uma maior taxa de reinserção do alumínio na fase sólida. Pode-se também observar, principalmente na figura V.2, que esta taxa cresce com o aumento da temperatura de tratamento.

No caso do silício, de acordo com a tabela IV.4, ocorre em todas as séries uma pequena solubilização inicial, de cerca de 1% do silício presente na zeólita, provavelmente de sílica

não-estrutural presente em suas cavidades (SOUSA-AGUIAR & DUARTE, 1988). A concentração praticamente não se altera com o tempo de tratamento, com exceção das amostras tratadas a 353 K, onde se observa um aumento significativo nos tempos mais longos.

O teor de sódio em solução (tabela IV.2) já nos tempos mais curtos é bem menor que o adicionado ao meio reacional (tabela IV.1) e continua caindo com o tempo, embora permanecendo sempre num valor bastante elevado, não sendo portanto um fator limitante à inserção do alumínio. A transferência de sódio da solução para a fase sólida se torna necessária como fonte de cátions de compensação, tanto em substituição às espécies catiônicas que atuavam como tal e foram solubilizadas, como para neutralizar o alumínio que esteja se reinserindo.

A rapidez da solubilização das espécies alumínicas e da transferência de sódio na fase inicial foi confirmada pelos testes a 353 K com menores tempos de tratamento (tabela IV.12), conforme se pode observar nas figuras V.3 e V.4. Devido à larga faixa de variação do tempo, o eixo das abscissas nestas figuras está em escala logarítmica. Este artifício será usado também nas figuras posteriores, sempre que forem plotados os pontos correspondentes aos testes com menores tempos de tratamento. Apesar disto ser feito por comodidade de escala, é interessante notar que em alguns casos obteve-se retas. Comportamento similar foi observado por FLEISCH et alii (1986) ao estudarem a desaluminização hidrotérmica de faujasitas. Gráficos da razão Si/Al *versus* o logaritmo do tempo forneceram retas igualmente.

Também são mostrados nas figuras V.3 e V.4 os teores obtidos nos filtrados em duas corridas experimentais extras,

uma para cada zeólita, levadas a efeito com 48 horas de tratamento a 353 K. O objetivo era ter-se uma idéia melhor da tendência de aumento do teor de silício observada para tempos mais longos (tabela IV.4). Os pontos nas figuras V.3 e V.4 comprovam esta tendência. Apesar das concentrações de silício serem ainda muito baixas, este significativo aumento após 48 horas (cerca de 50% em relação ao platô) pode estar indicando que a partir de um certo ponto a reinserção de alumínio na zeólita passa a ocorrer também por substituição isomórfica (LIU, KLINOWSKI & THOMAS, 1986). Este ponto voltará a ser discutido mais adiante.

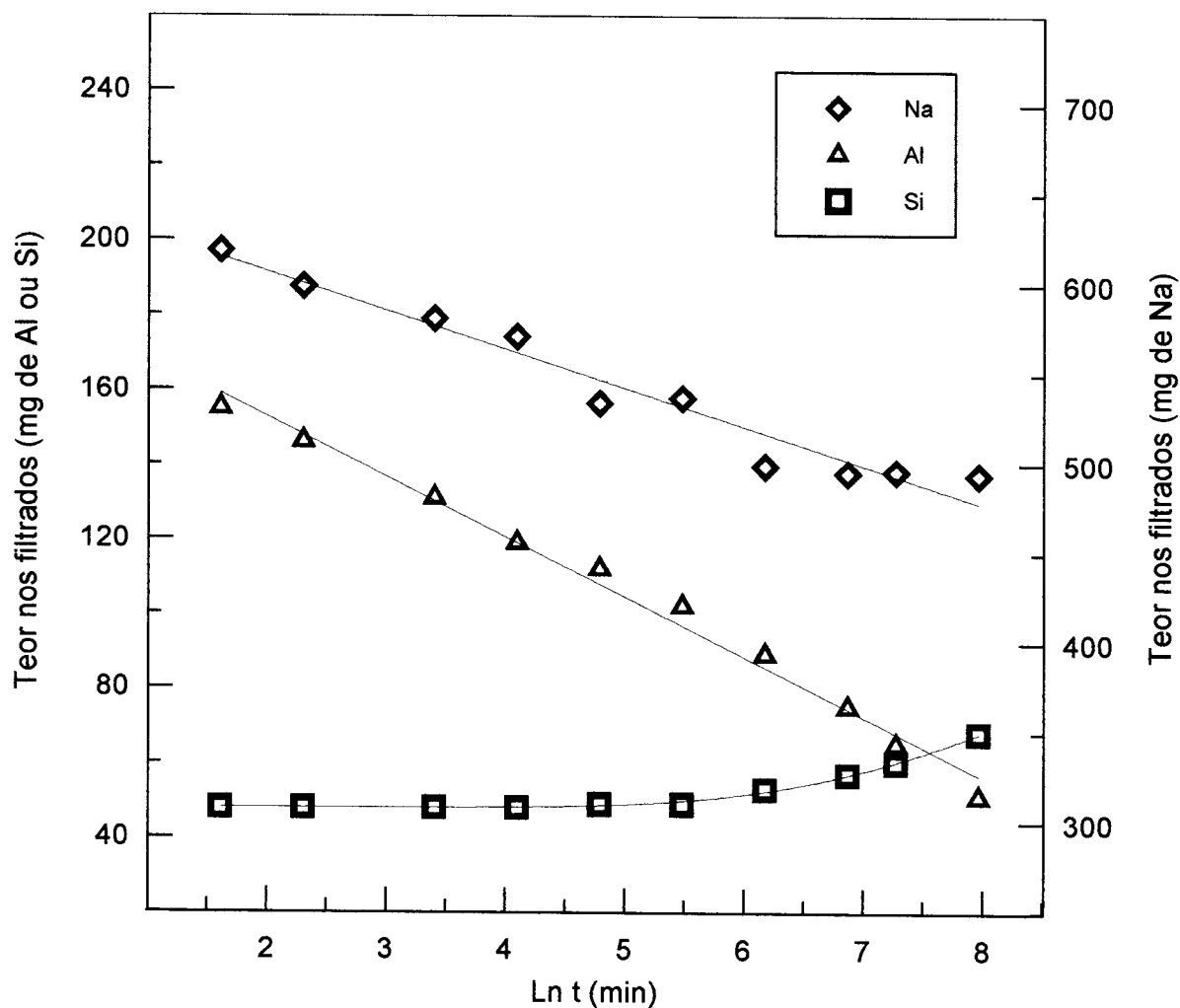


Figura V.3 - Variação dos teores de Al, Si e Na nos filtrados com o tempo de tratamento a 353 K: Zeólita de partida USY1.

Os pontos obtidos para tempos mais curtos também confirmam o rápido decaimento do teor de alumínio, com teores iniciais mais elevados e maior taxa de decaimento no caso da zeólita USY2. O teor de sódio em solução após 5 minutos de tratamento já corresponde a cerca de metade do que foi gerado pelo NaOH adicionado.

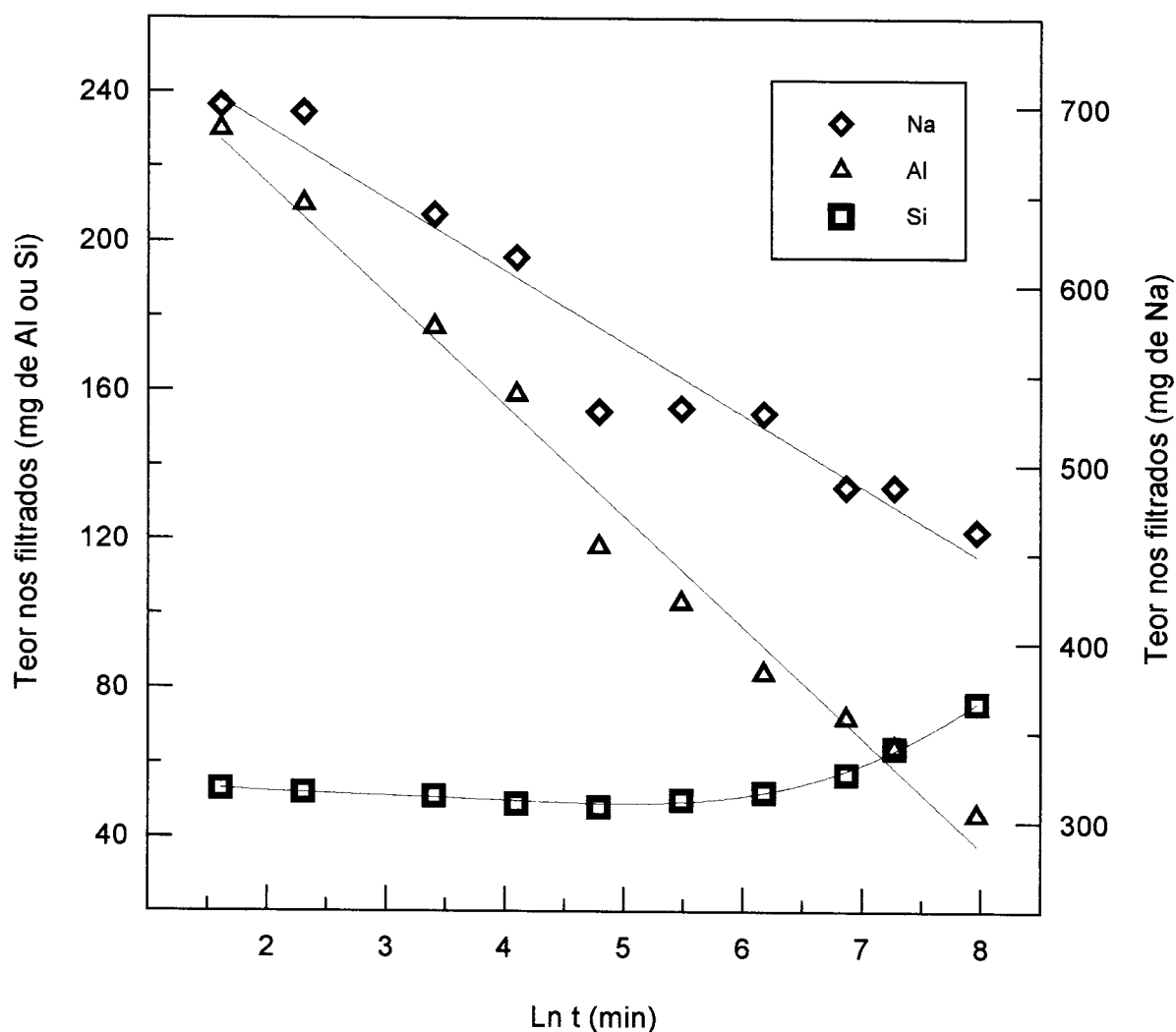


Figura V.4 - Variação dos teores de Al, Si e Na nos filtrados com o tempo de tratamento a 353 K: Zeólita de partida USY2.

V.2. Composições globais e superficiais

A rápida solubilização das espécies alumínicas não-estruturais justifica o aumento inicial da SAR global na fase sólida (tabelas IV.5 e IV.13). Com a reinserção do alumínio a SAR vai retornando gradativamente aos valores originais.

É um fenômeno bem conhecido, a migração de alumínio para as regiões superficiais em zeólitas submetidas ao processo de desaluminização hidrotérmica (FLEISCH et alii, 1986; WANG et alii, 1991). Isto justifica a grande diferença observada entre a SAR determinada por XPS e a SAR global (por FRX) para as zeólitas de partida na tabela IV.6. Novamente se observa o efeito da maior desaluminização da zeólita USY2, que apresenta a SAR superficial mais baixa. As variações podem ser visualizadas na figura V.5, onde os pontos próximos do tempo zero correspondem às amostras R1C0 e R2C0, retiradas para filtração assim que atingiram a temperatura de reação.

O aumento muito rápido da SAR superficial no início do tratamento alcalino, bem mais acentuado que o aumento da SAR global, é justificado pela fácil solubilização das espécies alumínicas que haviam migrado para a superfície. É interessante notar que as razões para as duas zeólitas diferentes se aproximam bastante. Com o decorrer do tempo de tratamento, a SAR superficial volta a cair um pouco, de modo semelhante à SAR global, devido à reinserção do alumínio na zeólita.

Quanto à NAR molar (tabelas IV.5 e IV.6), é bastante reduzida nas zeólitas de partida com relação à NaY original, em virtude do processo de ultra-estabilização, chegando quase a zero nas camadas mais superficiais (onde o sódio foi trocado com mais facilidade, há mais alumínio e as espécies alumínicas

que migraram podem atuar como cátions de compensação). De modo consistente com a rápida transferência de sódio para a fase sólida, a NAR global apresenta uma grande elevação logo no início do tratamento alcalino, aproximando-se bastante do valor correspondente à zeólita NaY. O comportamento foi o mesmo para as duas zeólitas de partida e a NAR superficial, inicialmente quase nula, aproximou-se da NAR global.

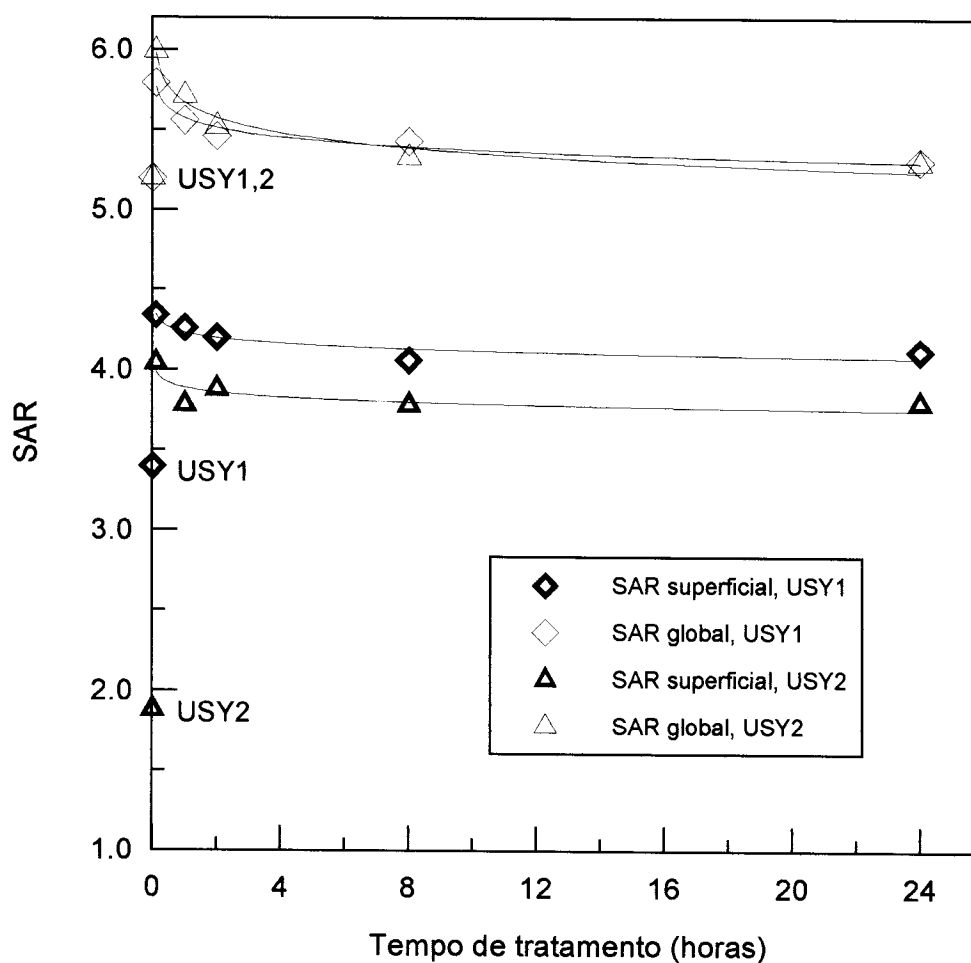


Figura V.5 - Variações da SAR superficial (por XPS) e da SAR global (por FRX) com o tempo de tratamento a 353 K.

V.3. Alterações na estrutura cristalina

V.3.1. A razão sílica/alumina estrutural

Os valores de SAR estrutural obtidos por meio de espectroscopia de infra-vermelho fornecem a comprovação de que o alumínio em solução que se transfere para a fase sólida está se reinserindo na rede cristalina. Os dados da tabela IV.7 são apresentados na figura V.6.

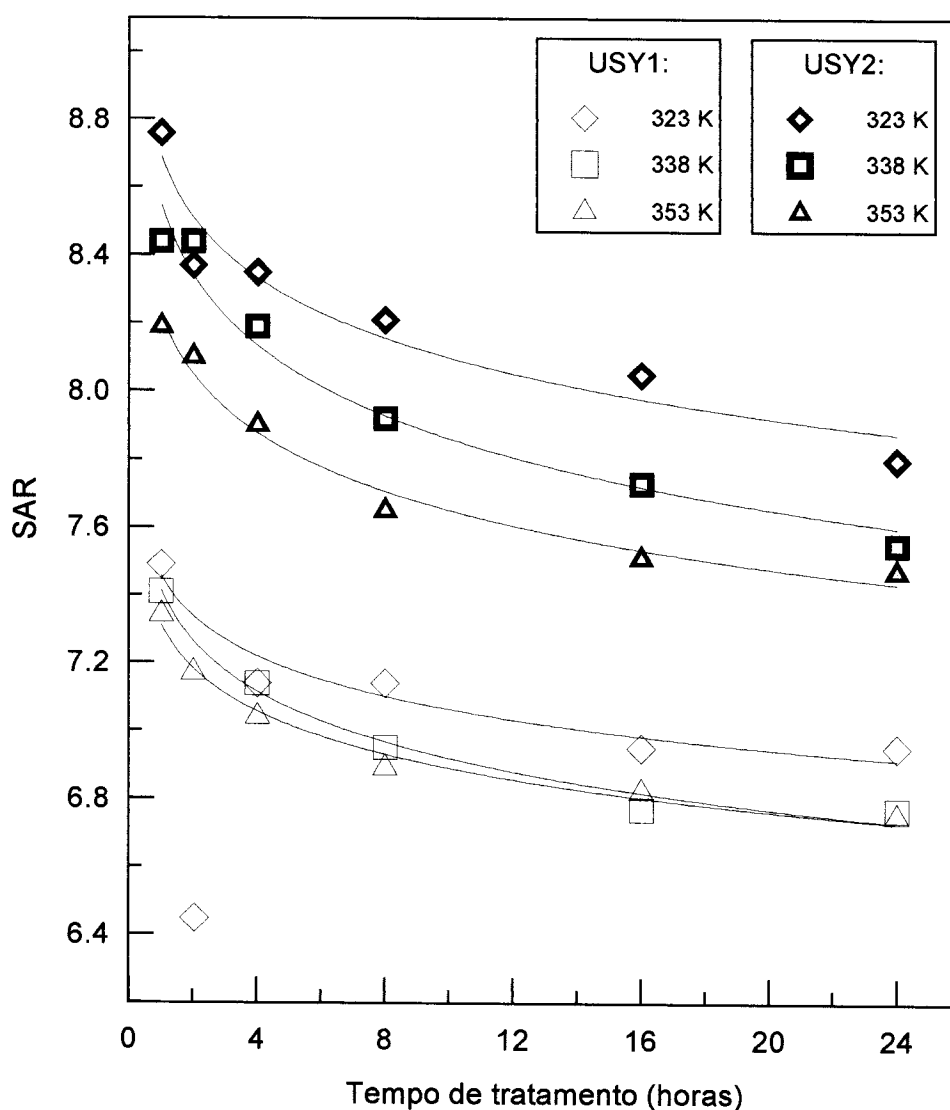


Figura V.6 - Variação da SAR estrutural com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento.

Esta figura mostra uma drástica redução na SAR estrutural em relação às zeólitas de partida, logo no início do tratamento alcalino. Esta redução vai se tornando mais lenta conforme avança o tempo de reação. O efeito da temperatura também pode ser observado nesta figura, e de modo mais evidente na zeólita mais desaluminizada (USY2): Quanto maior a temperatura, maior a redução na SAR estrutural.

O comportamento das curvas na figura V.6 e a pequena quantidade de alumínio ainda em solução após 24 horas de tratamento levam a crer que um valor de SAR estrutural equivalente à zeólita não desaluminizada (em torno de 5,3) não seria atingido mesmo com tempos muito longos. Este fato sugere que parte do alumínio não-estrutural presente nas zeólitas de partida não foi solubilizado no meio alcalino.

As amostras submetidas a tempos de tratamento mais curtos (tabela IV.13) apresentaram valores mais altos de SAR estrutural, mas ainda distantes daqueles referentes às zeólitas de partida. Isto significa que não só a solubilização das espécies alumínicas não-estruturais no meio fortemente alcalino é muito rápida, mas também a reinserção do alumínio na rede cristalina, em sua fase inicial. A figura V.7 apresenta as duas séries completas, podendo-se observar a maior taxa de variação da zeólita mais desaluminizada (USY2).

A SAR estrutural obtida por RMN de ^{29}Si apresentou boa concordância com a obtida por infra-vermelho (tabela IV.7). Apesar dos problemas em alguns pontos, o comportamento observado (decréscimo gradual da SAR) confirmou a reinserção de alumínio na estrutura cristalina.

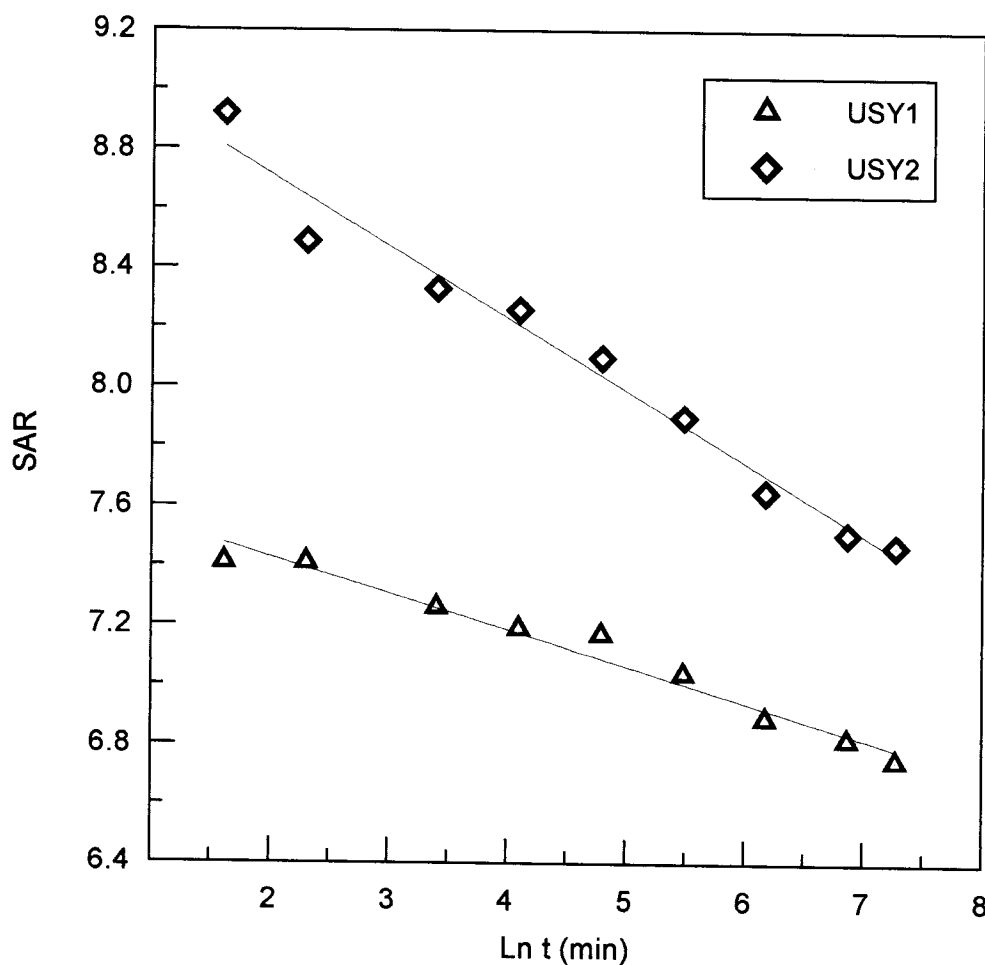


Figura V.7 - Variação da SAR estrutural nas zeólitas tratadas a 353 K.

V.3.2. Cristalinidade

Os dados da tabela IV.7 indicam uma certa redução na cristalinidade (cerca de 10%) das amostras tratadas com relação às zeólitas de partida correspondentes. ZHANG et alii (1991) levantam a possibilidade de uma crescente perda de cristalinidade com o aumento no pH da realuminização com NaOH de zeólita Y desaluminizada. Entretanto, não consideramos muito provável a perda de cristalinidade pelo tratamento alcalino, principalmente não sendo as zeólitas de partida severamente desaluminizadas (vejam-se por exemplo SOUSA-AGUIAR et alii (1989) e HAMDAN, SULIKOWSKI & KLINOWSKI (1989)). A ultra-

estabilização é que deveria levar a uma perda maior com relação à zeólita NaY original (cuja cristalinidade foi de 111%).

A cristalinidade obtida variou muito pouco entre as amostras provenientes de uma mesma zeólita de partida (permanecendo em torno de 100 para as séries R1 e de 93 para as séries R2), mostrando-se independente da temperatura e do tempo de tratamento alcalino. Por outro lado, a diferença entre estes valores médios é equivalente à diferença entre as cristalinidades da USY1 e da USY2. Podemos assim observar que a temperatura de ultra-estabilização influi de forma mais acentuada na cristalinidade da zeólita reinserida do que as próprias condições de reinserção.

V.3.3. A expansão da cela unitária

Uma das justificativas encontradas na literatura para a reinserção de alumínio na estrutura zeolítica é a expansão da cela unitária, que normalmente sofre uma contração durante o processo de desaluminização. Apesar das variações com o tempo de reação serem muito pequenas, esta expansão pode ser observada na tabela IV.7, de modo mais acentuado nas temperaturas mais altas e na zeólita mais desaluminizada. Entretanto, o "salto" inicial que seria de se esperar pelos outros resultados, só aparece na zeólita USY2. Isto, porém, pode ser devido às dificuldades do método, levantadas por SZOSTAK (1991), que envolvem variações provocadas pela dependência dos defeitos estruturais com relação ao método de desaluminização e pelo fato da umidade das amostras ser crítica para a reprodutibilidade. Assim, se a partir da SAR estrutural (por IV) determinarmos o parâmetro de cela unitária por meio de

uma correlação como a equação II.1, com os parâmetros de KERR (1989) dados na tabela II.2:

$$N_{Al} = 112,1(a_0 - 24,222),$$

$$\text{com } SAR = 2(192 - N_{Al})/N_{Al},$$

poderemos observar (na tabela V.1) uma concordância razoável com os valores obtidos por DRX no caso das amostras tratadas. De acordo com esta mesma correlação, os valores obtidos para a_0 no caso das zeólitas de partida são significativamente menores, destacando o "salto inicial" nas duas zeólitas.

Tabela V.1 - Parâmetros de cela unitária (a_0).

Amostra	a_0 (Å)	
	por DRX	por IV (KERR, 1989)
USY1	24,59	24,55
USY2	24,51	24,46
R1A1	24,59	24,58
R1A8	24,60	24,60
R1A24	24,60	24,60
R1B1	24,59	24,59
R1B8	24,60	24,60
R1B24	24,62	24,61
R1C1	24,60	24,59
R1C8	24,60	24,61
R1C24	24,61	24,61
R2A1	24,55	24,54
R2A8	24,58	24,56
R2A24	24,55	24,57
R2B1	24,55	24,55
R2B8	24,57	24,57
R2B24	24,57	24,58
R2C1	24,55	24,56
R2C8	24,58	24,58
R2C24	24,60	24,58

V.4. A região de hidroxila no infra-vermelho

A análise das figuras IV.1 a IV.3 mostra que os picos ao redor de 3600 cm^{-1} se reduziram drasticamente com o tratamento, podendo-se observar quantidades remanescentes mais significativas nas amostras com menor tempo de tratamento (1 hora), e de modo mais acentuado na figura IV.2 (zeólita com menor grau de desaluminização e menor temperatura de tratamento). O desaparecimento desses picos, relacionados com espécies alumínicas não-estruturais catiônicas, está ligado à solubilização destas espécies no meio alcalino.

O pico a 3690 cm^{-1} tornou-se predominante em todas as amostras, sugerindo a não solubilização das espécies alumínicas às quais está relacionado (espécies neutras de alto peso molecular ou de difícil acesso). A presença deste alumínio não-estrutural não solubilizado após o tratamento pode justificar o fato da SAR estrutural não se igualar ao valor equivalente à zeólita NaY, conforme discutido na seção V.3.1.

O pico a 3737 cm^{-1} , que pode estar ligado aos ninhos de hidroxila, praticamente desaparece após uma hora de tratamento, em todas as séries, voltando a aparecer nos tempos maiores mas em pequena escala. A sensível redução neste pico pode indicar a reinserção do alumínio nos ninhos de hidroxila, conforme proposto originalmente por BRECK & SKEELS (1980).

Notou-se o surgimento de um pico a 3755 cm^{-1} , desprezível nas USY, que apesar de pequeno parece aumentar com o tempo de tratamento em algumas séries. As indicações mais próximas na literatura seriam o pico a 3745 cm^{-1} atribuído a grupos silanóis na rede ou sílica amorfa (FRITZ & LUNSFORD (1989) e CHEVREAU et alii (1990)) e o pico a 3750 cm^{-1} , que

BEYER et alii (1985) atribuíram à possível formação de material amorfo.

V.5. Alumínio não-estrutural

A análise das espécies alumínicas por RMN de ^{27}Al (tabela IV.8) confirma a rápida solubilização de grande parte do alumínio não-estrutural, pela drástica redução nas espécies octaédricas após o tratamento alcalino. Também se reduziram os teores das espécies penta-coordenadas, mas em menor escala, demonstrando a maior dificuldade de solubilização dessas espécies, talvez pelo seu posicionamento nas cavidades da zeólita.

O particular desaparecimento das espécies penta-coordenadas após a impregnação das zeólitas de partida (USY) com acetilacetona (acac) indica um deslocamento destas espécies para a configuração octaédrica. No caso das amostras submetidas ao tratamento alcalino este deslocamento é pouco significativo. A influência da impregnação com acac, apesar de algumas exceções, é na forma de uma pequena redução nas espécies penta-coordenadas, com aumento nas octaédricas. O total das espécies não-estruturais (e portanto das tetraédricas) praticamente não se altera com a impregnação. Este comportamento pode ser visualizado nas figuras V.8 e V.9, tomando-se como exemplo uma série para cada zeólita de partida.

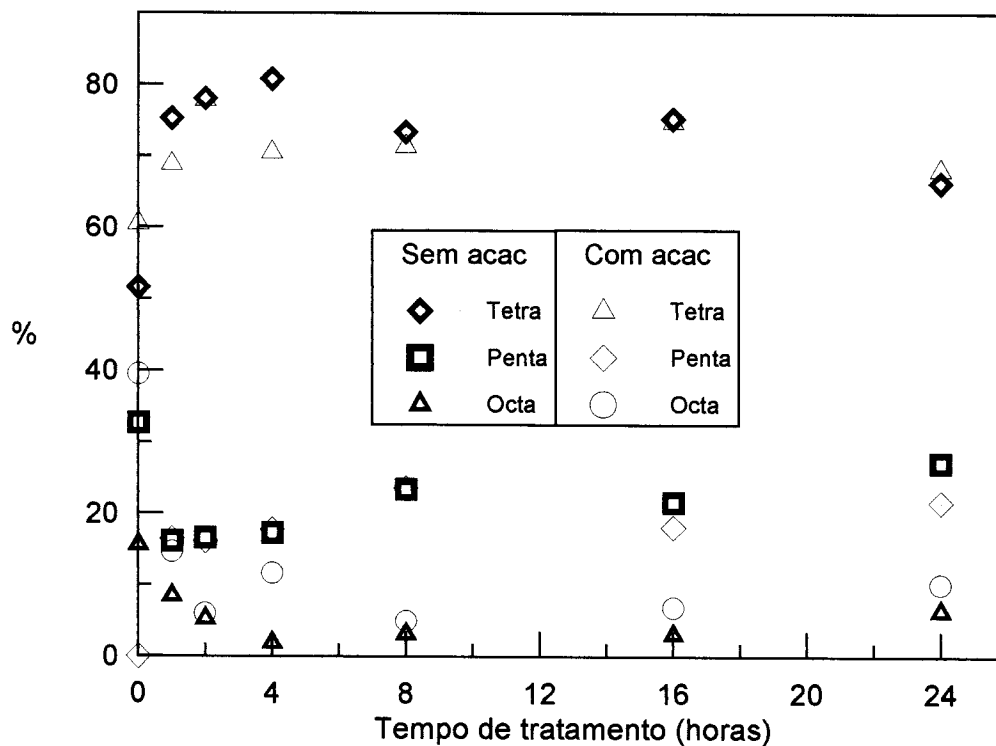


Figura V.8 - Teores de alumínio estrutural (tetraédrico) e não-estrutural (octaédrico e penta-coordenado) antes e depois da impregnação por acac. Zeólita de partida USY1, tratada a 323 K.

Os teores de alumínio não-estrutural também podem ser determinados pela relação:

$$\%Al^{NF} = 100 \left[1 - \frac{(Si / Al)_G}{(Si / Al)_F} \right] \quad (\text{eq.V.1}), \text{ onde:}$$

- $\%Al^{NF}$ = percentual de alumínio não-estrutural
 $(Si/Al)_G$ = Razão Si/Al global, por FRX
 $(Si/Al)_F$ = Razão Si/Al estrutural, por IV ou RMN.

Esta equação aparece sob várias formas na literatura, como por exemplo em GROBET et alii (1987), e pode ser facilmente deduzida se considerarmos que o teor de silício na rede é constante, ou seja $\%Si_G = \%Si_F$. No nosso caso a relação

$(\text{Si}/\text{Al})_G / (\text{Si}/\text{Al})_F$ pode ser substituída por $\text{SAR}_G / \text{SAR}_F$ (razão entre SAR global e SAR estrutural), já que se tratam de razões molares.

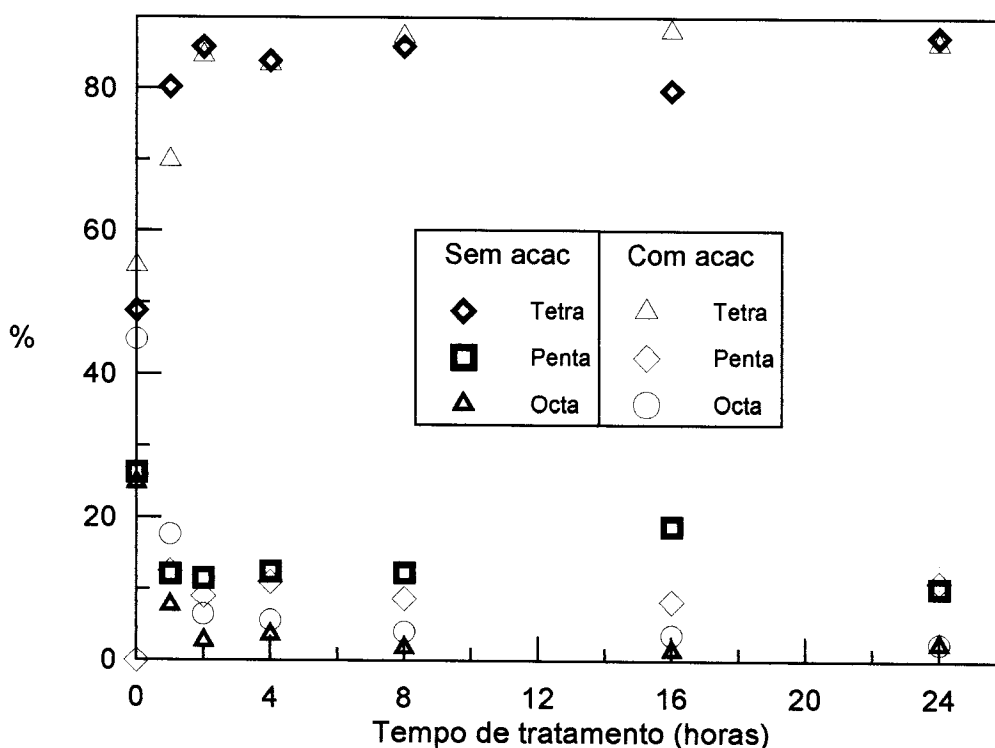


Figura V.9 - Teores de alumínio estrutural (tetraédrico) e não-estrutural (octaédrico e penta-coordenado) antes e depois da impregnação por acac. Zeólita de partida USY2, tratada a 353 K.

A comparação dos resultados obtidos desta forma e por RMN de ^{27}Al (soma das espécies octaédricas e penta-coordenadas) é feita na tabela V.2 e nas figuras V.10 e V.11. Pode-se observar que os valores obtidos pelos dois métodos se aproximam bastante no caso das amostras oriundas da zeólita USY1, enquanto que para as provenientes da zeólita USY2 os teores de alumínio não-estrutural obtidos pela SAR estrutural (equação V.1) são bem maiores que aqueles obtidos por RMN de ^{27}Al .

Tabela V.2 - Teores de alumínio não-estrutural por RMN de ^{27}Al e determinados por meio da SAR estrutural.

Amostra	% Al não-estrutural			
	por RMN de ^{27}Al ^a		pela SAR estrutural ^b	
	sem acac	com acac	RMN	I.V.
USY1	48,4	39,5	38,2	37,9
USY2	51,1	44,9	52,7	57,0
R1A1	24,7	31,2	27,3	25,2
R1A2	21,9	22,2	30,1	12,1
R1A4	19,2	29,5	31,5	22,3
R1A8	26,6	28,6	22,3	22,7
R1A16	24,7	25,1	20,9	21,4
R1A24	33,7	31,9	21,0	21,6
R1B1	18,4	26,3	26,6	23,8
R1B4	26,1	29,8	27,1	23,4
R1B8	26,0	23,8	26,5	21,7
R1B16	23,9	24,6	25,1	21,4
R1B24	28,2	29,1	23,9	21,3
R1C1	23,9	28,2	36,8	24,3
R1C2	23,9	21,5	27,2	23,9
R1C4	21,8	31,6	24,6	22,9
R1C8	30,9	24,6	29,5	21,2
R1C16	24,4	23,6	31,5	21,7
R1C24	29,1	40,0	27,3	21,3
R2A1	19,1	26,7	37,9	32,7
R2A2	14,4	20,0	35,2	31,1
R2A4	23,7	23,8	33,5	32,3
R2A8	17,3	19,5	30,4	32,2
R2A16	18,6	20,1	36,2	31,8
R2A24	18,8	20,0	31,4	30,5
R2B1	16,8	28,7	33,4	31,4
R2B2	15,6	13,4	31,9	33,1
R2B4	11,7	14,4	17,0	32,1
R2B8	13,7	16,6	30,6	29,9
R2B16	14,1	16,4	11,5	31,3
R2B24	20,3	19,3	23,7	29,3
R2C1	19,8	30,1	37,9	30,3
R2C2	14,2	15,4	38,0	31,9
R2C4	16,1	16,6	23,1	31,9
R2C8	14,1	12,7	24,9	30,3
R2C16	20,2	11,9	15,7	29,3
R2C24	12,7	13,6	17,2	29,1

a - Pela soma das espécies octaédricas e penta-coordenadas.

b - Calculado pela equação V.1.

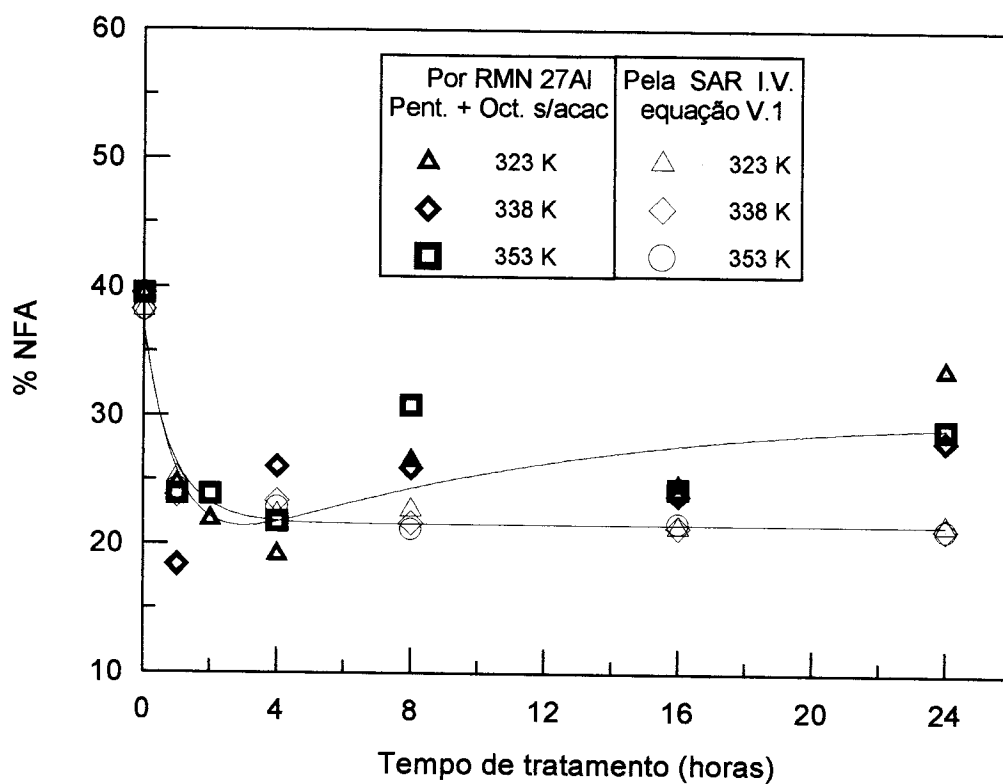


Figura V.10 - Teores de alumínio não-estrutural. Zeólita de partida USY1.

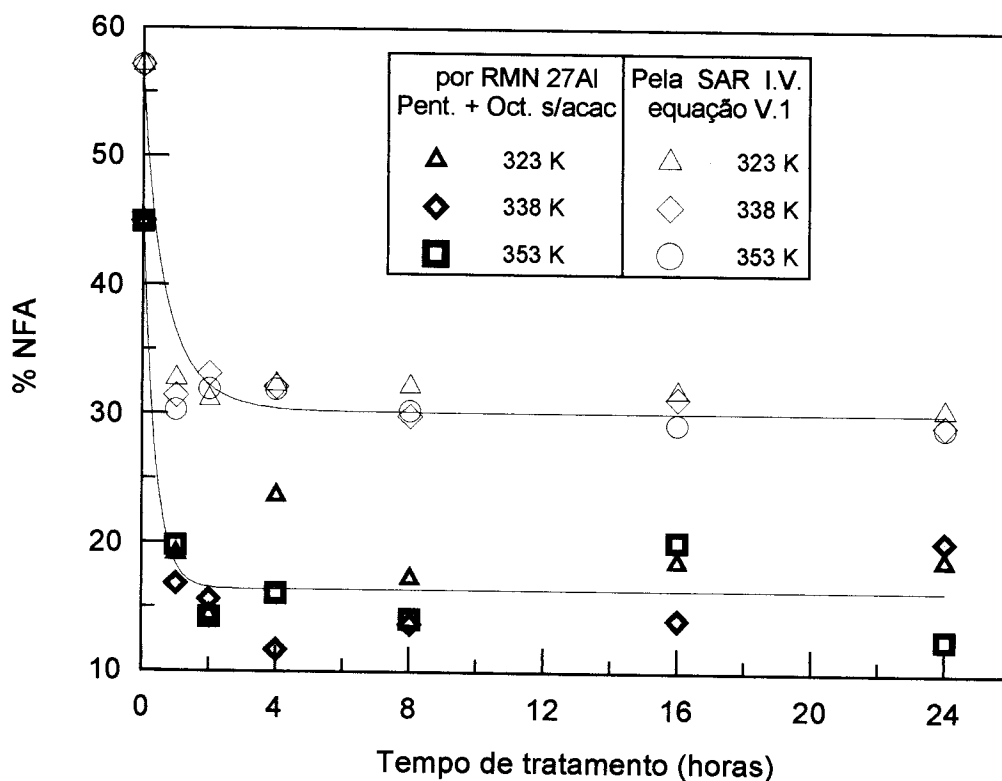


Figura V.11 - Teores de alumínio não-estrutural. Zeólita de partida USY2.

V.6. Propriedades texturais

A sensível redução de área e volume de mesoporos em relação às zeólitas de partida, observada nas figuras V.12 a V.15 a partir das tabelas IV.9 e IV.10, aponta para a reinserção do alumínio nos defeitos estruturais gerados durante a desaluminização. Novamente se verifica que a reinserção aumenta com o aumento da temperatura, pois a redução de mesoporosidade é maior nas temperaturas mais elevadas.

Observa-se que a zeólita de partida USY2, que apresentou maior área e volume de mesoporos em virtude do maior grau de desaluminização, foi também a que mostrou maior redução de mesoporosidade após o tratamento alcalino. Isto é justificado pela maior quantidade de alumínio que foi reinserido. Nota-se também que os valores finais se aproximam bastante para as duas zeólitas.

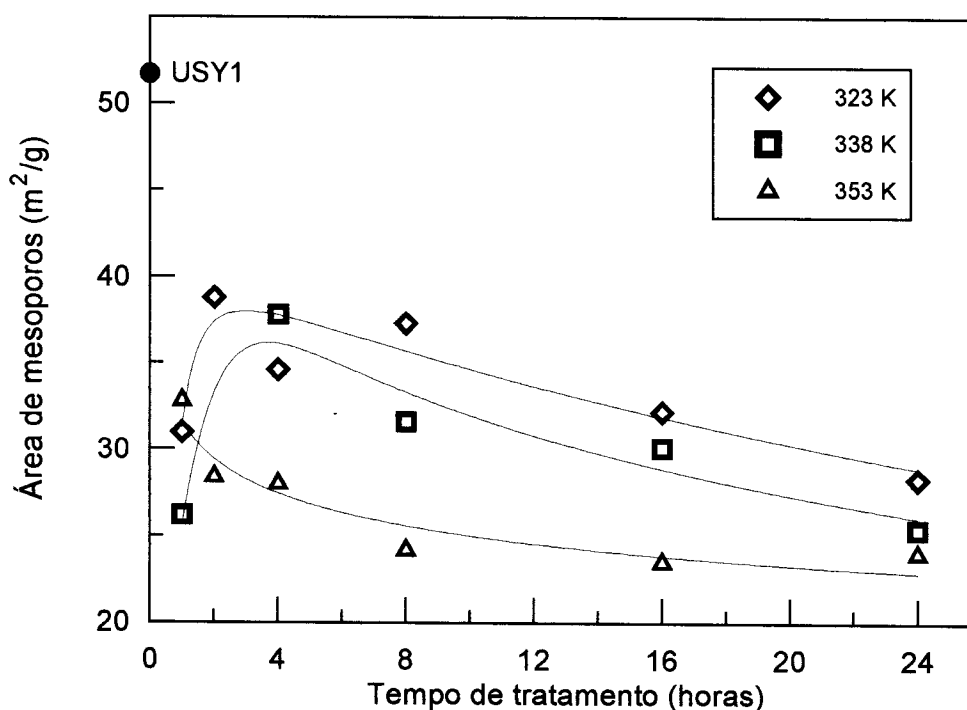


Figura V.12 - Variação da área de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.

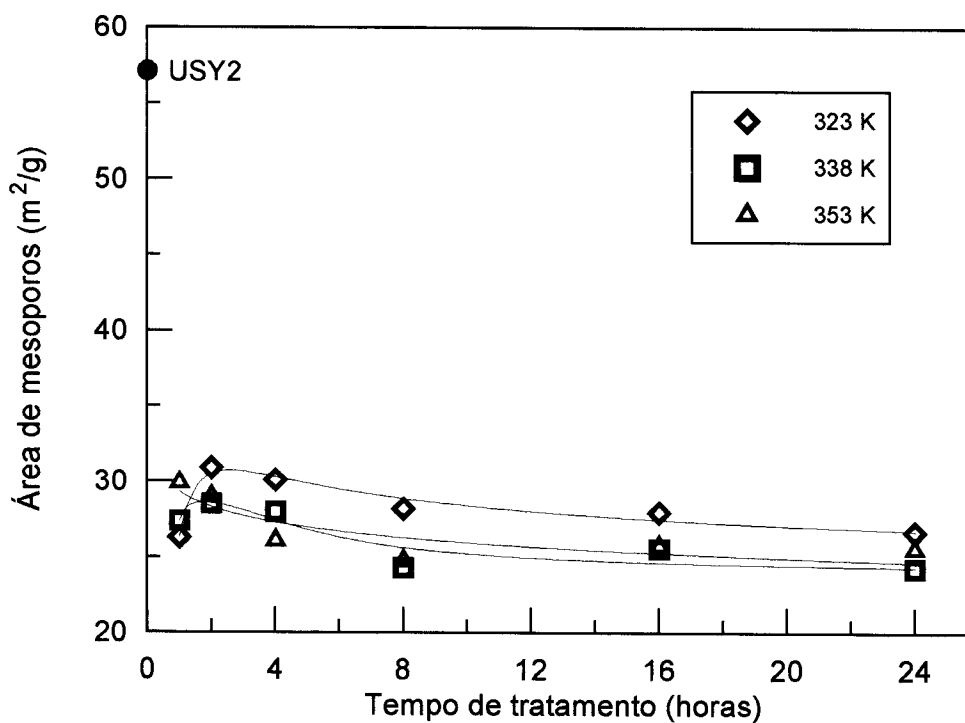


Figura V.13 - Variação da área de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.

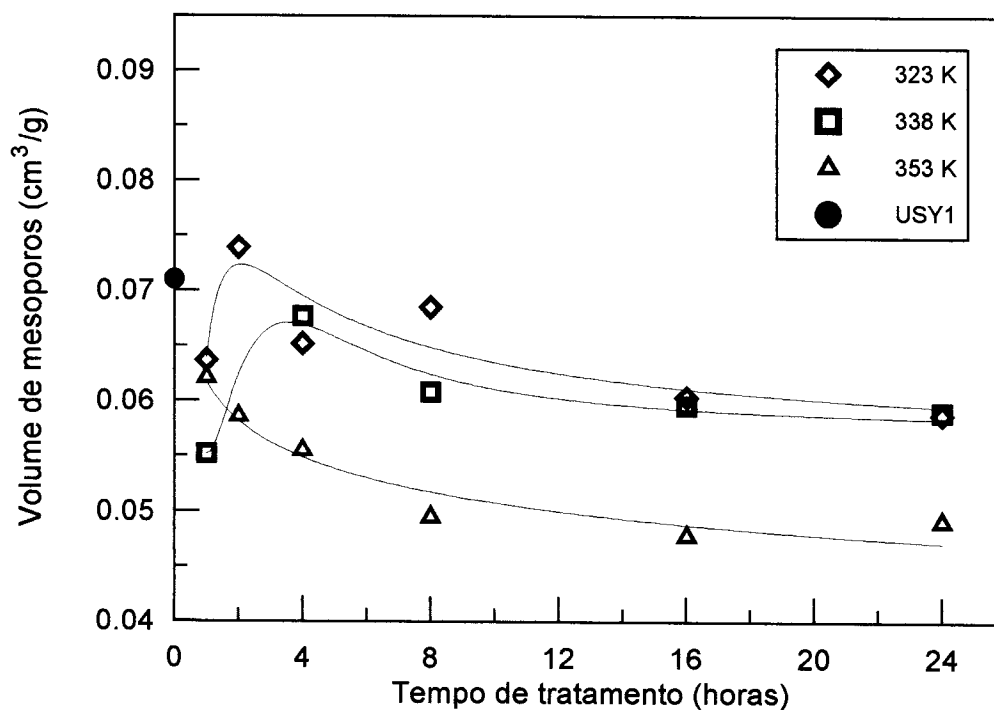


Figura V.14 - Variação do volume de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY1.

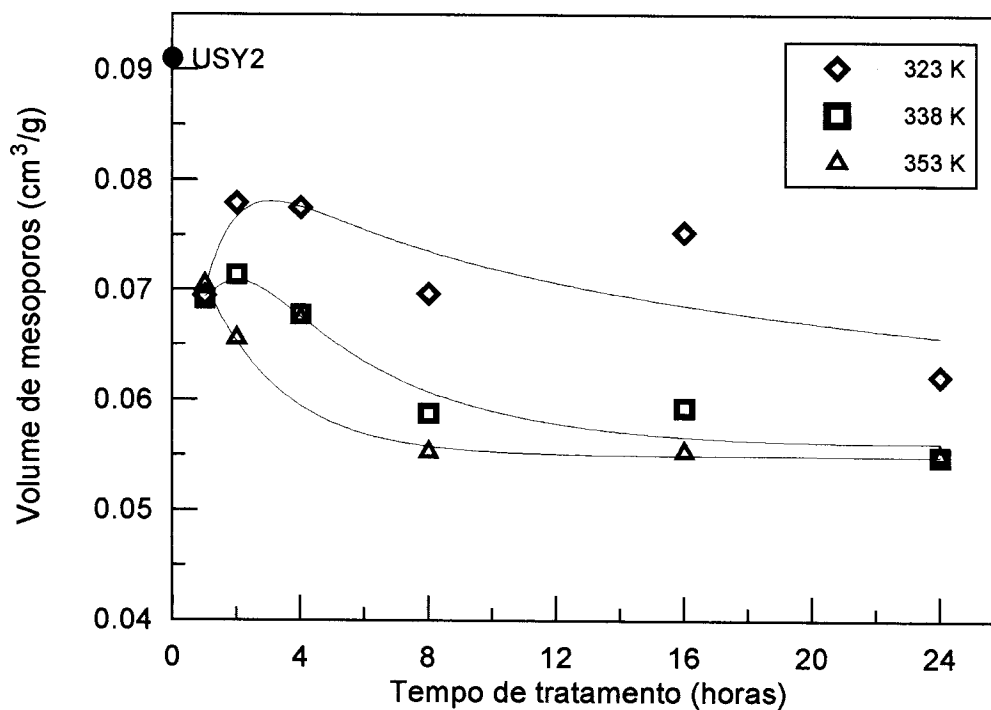


Figura V.15 - Variação do volume de mesoporos com o tempo de acordo com a temperatura de tratamento: Zeólita de partida USY2.

Apesar das séries tratadas nas temperaturas mais baixas mostrarem um aumento de mesoporosidade nas primeiras amostras, logo após a queda inicial, as séries tratadas em tempos mais curtos (tabelas IV.14 e IV.19) confirmaram a tendência de queda contínua de área e volume de mesoporos com o tratamento a 353 K, conforme se verifica nas figuras V.16 e V.17. A queda é bem acentuada na fase inicial, tendendo a atingir valores estáveis nos tempos mais longos.

Quanto à área e volume de microporos, o comportamento que se observa de forma geral nas tabelas IV.9 e IV.10 é de uma redução inicial, tendendo depois a um aumento que leva a valores equivalentes aos das zeólitas de partida. A regeneração dos defeitos estruturais pela reinserção de alumínio e a desobstrução de poros pela solubilização das espécies fora da rede poderiam justificar um aumento na microporosidade. A queda

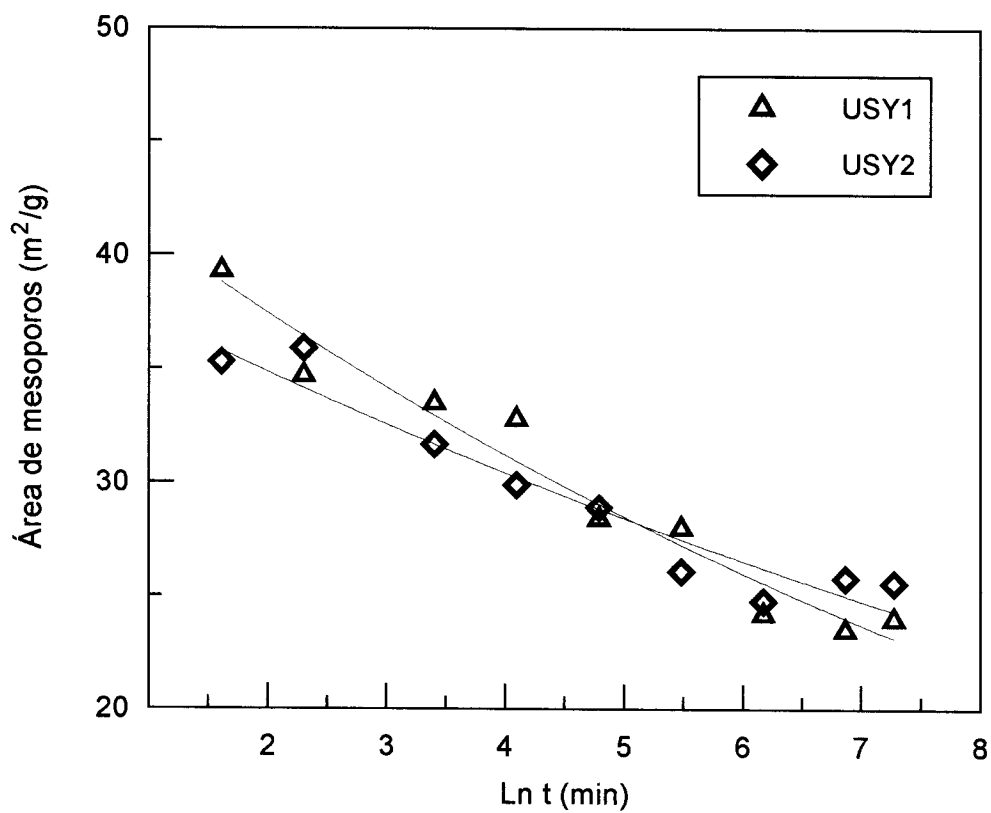


Figura V.16 - Variação da área de mesoporos a 353 K.

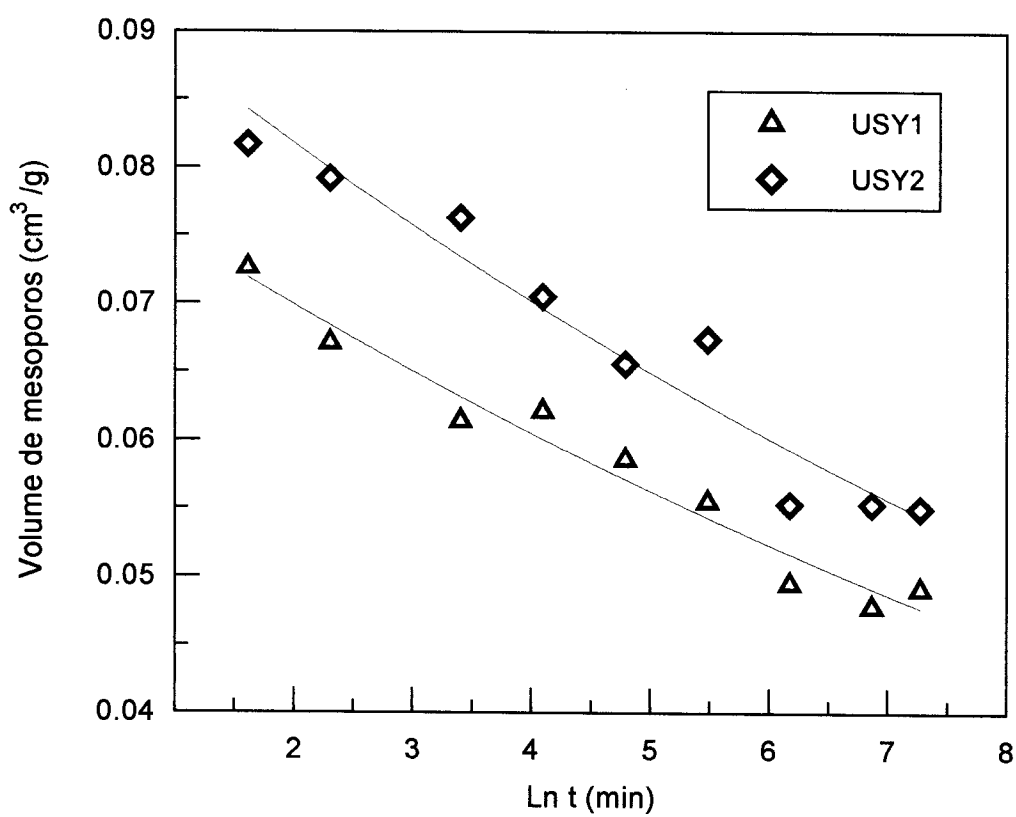


Figura V.17 - Variação do volume de mesoporos a 353 K.

inicial, confirmada pelas amostras tratadas em tempos mais curtos (tabelas IV.14 e IV.15) e mostrada na figura V.18, poderia ser devida à perda de possível microporosidade presente nos aglomerados de material não-estrutural que foram solubilizados.

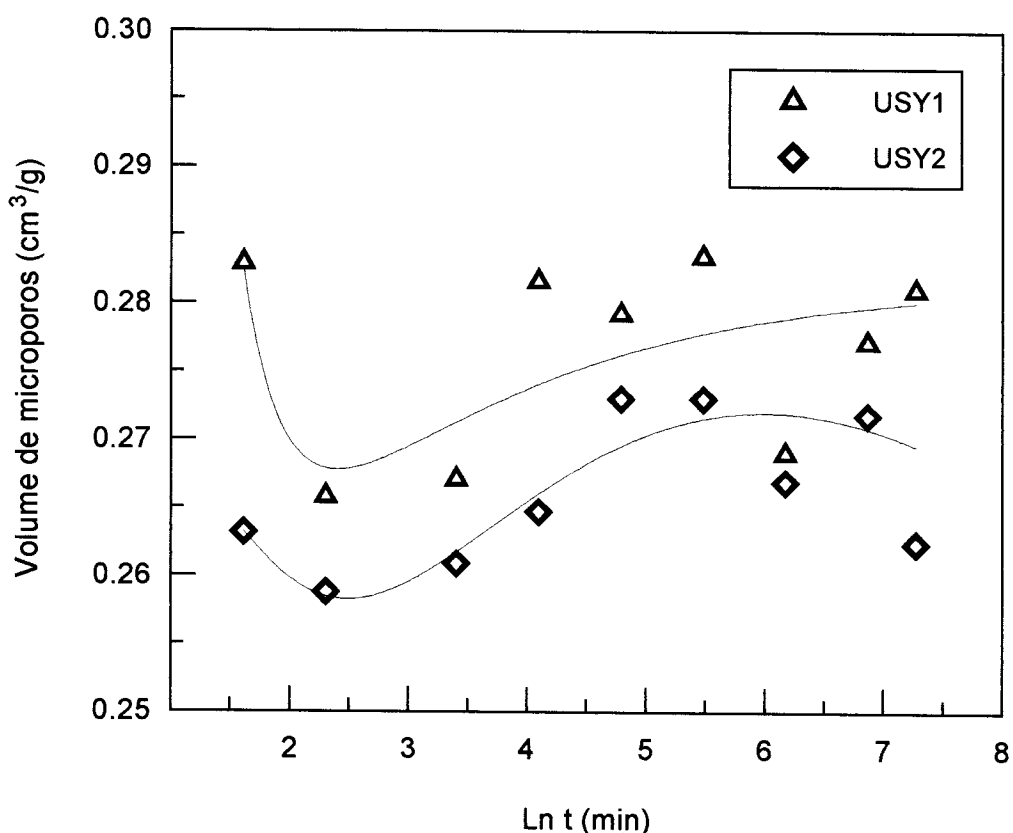


Figura V.18 - Variação do volume de microporos a 353 K.

V.7. O início da reação

A tabela V.3 permite uma comparação dos resultados obtidos após uma hora de tratamento a 353 K, tendo-se feito a mistura dos reagentes antes de se levar o sistema ao banho termostático (mistura prévia, amostras R1C1 e R2C1), com aqueles obtidos após 60 minutos de tratamento a 353 K, tendo-se pré-aquecido separadamente os reagentes (pré-aquecimento, amostras R1CM60 e R2CM60).

Tabela V.3 - Comparação dos modos de início da reação.

Amostra	Al filtrado (mg)	SAR(IV)	SAR(FRX)	Área mesoporos (m ² /g)
R1CM60	119	7,19	5,59	33
R1C1	118	7,34	5,56	30
diferença	1%	2%	<1%	9%
R2CM60	159	8,26	5,73	30
R2C1	148	8,19	5,71	28
diferença	7%	1%	<1%	7%

A concordância dos resultados foi de forma geral muito boa. Os valores obtidos para as amostras com mistura prévia se mostraram um pouco menores que aqueles obtidos para as amostras com pré-aquecimento (com exceção da SAR estrutural para a R1C1). Este fato, considerando-se que todas as propriedades listadas na tabela V.3 apresentaram um decaimento com o tempo de tratamento, indica uma certa progressão da reação durante o período de aquecimento do meio reacional (antes da contagem de tempo). Vemos assim que o procedimento de contagem de tempo a partir da mistura dos reagentes já pré-aquecidos é importante no estudo dos tempos mais curtos, em virtude da fase inicial rápida. Quanto maior o tempo de tratamento, menos significativa se torna a influência do método empregado.

V.8. O mecanismo de reinserção

Os resultados obtidos se mostram coerentes com o mecanismo proposto por LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986) e por SOUSA-AGUIAR (1987), envolvendo a dissolução de espécies alumínicas não-estruturais (geradas no processo de ultra-estabilização) no meio fortemente alcalino com formação de ânions aluminato tetraédricos. A subsequente inserção deste

alumínio na rede cristalina se dá então nos defeitos estruturais oriundos da ultra-estabilização.

A inserção do alumínio por substituição direta de silício estrutural (substituição isomórfica), também proposta por LIU, KLINOWSKI & THOMAS (1986), pode ser a justificativa para o aumento nos teores de silício observado nos filtrados das amostras tratadas a 353 K (figuras V.3 e V.4). A inserção primária se daria preferencialmente nos defeitos estruturais, mas nos tempos mais longos a escassez de defeitos poderia levar à ativação do processo de substituição isomórfica. A competição dos dois mecanismos é coerente com o trabalho de ZHANG et alii (1991).

V.9. Modelagem

Com o objetivo de se obter uma modelagem simples do processo de reinserção de alumínio a partir dos dados experimentais de SAR estrutural por infra-vermelho e considerando-se o número de átomos de alumínio por cela unitária (N_{Al}) dado por:

$$N_{Al} = \frac{192}{1 + Si / Al} = \frac{384}{2 + SAR} \quad (\text{eq. V.2}),$$

definimos a "conversão" XA como:

$$XA = \frac{N_{Al} - N_{Al0}}{N_{AlY} - N_{Al0}} \quad (\text{eq. V.3}), \text{ onde:}$$

$N_{Al0} = N_{Al}$ para as zeólitas USY

$N_{AlY} = N_{Al}$ para a zeólita NaY (considerando SAR=5,3).

Os valores assim obtidos encontram-se na tabela V.4.

Tabela V.4 - Número de átomos de Al por cela unitária (N_{Al}) e "conversão" (XA) a partir da SAR estrutural por infra-vermelho.

Amostra	SAR I.V.	tempo (min)	N_{Al} ^a	XA ^b
USY1	8,44	0	36,8	0
USY2	12,12	0	27,2	0
R1A1	7,49	60	40,5	0,232
R1A4	7,14	240	42,0	0,330
R1A8	7,14	480	42,0	0,330
R1A16	6,95	960	42,9	0,386
R1A24	6,95	1440	42,9	0,386
R1B1	7,41	60	40,8	0,254
R1B4	7,14	240	42,0	0,330
R1B8	6,95	480	42,9	0,386
R1B16	6,77	960	43,8	0,442
R1B24	6,77	1440	43,8	0,442
R1C1	7,34	60	41,1	0,273
R1C2	7,17	120	41,9	0,321
R1C4	7,04	240	42,5	0,359
R1C8	6,89	480	43,2	0,405
R1C16	6,82	960	43,5	0,426
R1C24	6,75	1440	43,9	0,449
R2A1	8,76	60	35,7	0,334
R2A2	8,37	120	37,0	0,387
R2A4	8,35	240	37,1	0,390
R2A8	8,21	480	37,6	0,410
R2A16	8,05	960	38,2	0,433
R2A24	7,80	1440	39,2	0,472
R2B1	8,44	60	36,8	0,377
R2B2	8,44	120	36,8	0,377
R2B4	8,19	240	37,7	0,413
R2B8	7,92	480	38,7	0,453
R2B16	7,73	960	39,5	0,483
R2B24	7,55	1440	40,2	0,512
R2C1	8,19	60	37,7	0,413
R2C2	8,10	120	38,0	0,426
R2C4	7,90	240	38,8	0,456
R2C8	7,65	480	39,8	0,496
R2C16	7,51	960	40,4	0,519
R2C24	7,47	1440	40,6	0,526

a - Pela equação V.2

b - Pela equação V.3

Inicialmente foram testadas cinéticas simples de primeira e segunda ordens, onde *plots* de $-\ln(1-XA)$ versus tempo e $XA/(1-XA)$ versus tempo, respectivamente, deveriam dar retas passando pela origem (LEVENSPIEL, 1974). Entretanto, estas cinéticas não se ajustaram aos dados experimentais, conforme é exemplificado nas figuras V.19 e V.20.

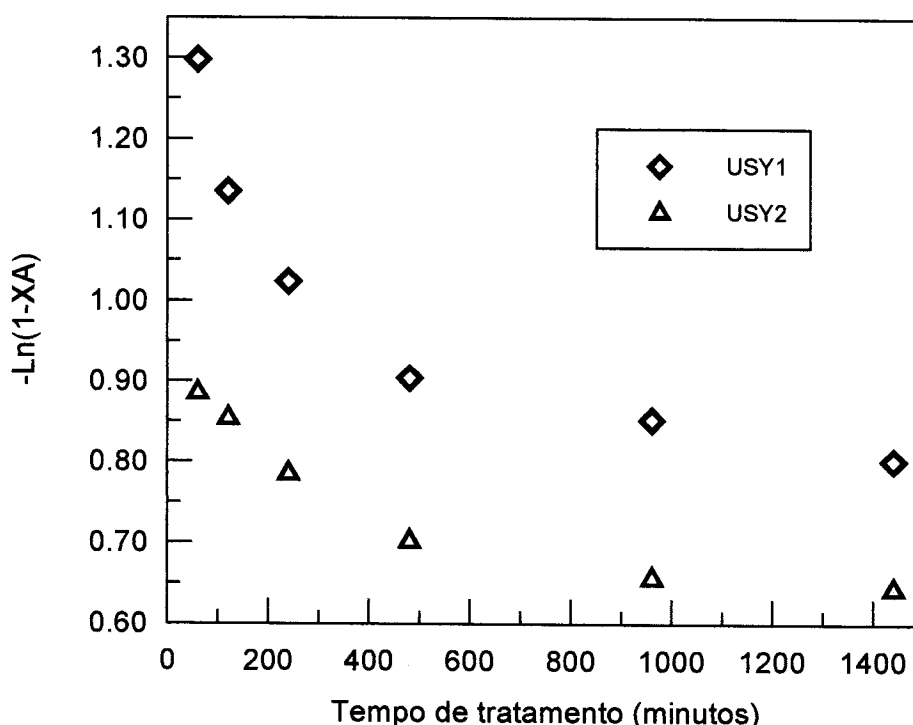


Figura V.19 - Teste de cinética de primeira ordem para o processo de reinserção. Tratamento a 353 K.

A partir da idéia de ser a inserção de alumínio um fenômeno de recristalização, o próximo passo foi tentar ajustar os dados experimentais a um modelo de cristalização. Segundo ZHDANOV & SAMULEVICH (1980) a cinética de cristalização de zeólitas leva a curvas descritas por:

$$Z = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (\text{eq. V.4}), \text{ onde:}$$

$$Z = \frac{\text{massa de cristais no tempo } t}{\text{massa de cristais no produto final}}$$

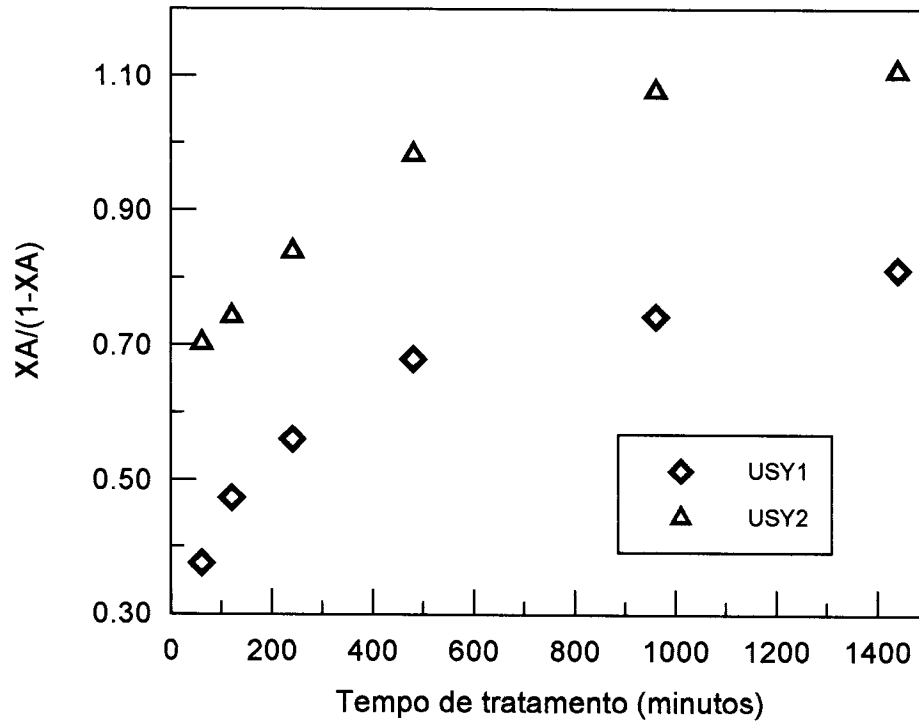


Figura V.20 - Teste de cinética de segunda ordem para o processo de reinserção. Tratamento a 353 K.

Com XA (da equação V.3) em lugar de Z na equação V.4, obtemos a relação:

$$XA = 1 - \exp(-k.t^n) \quad (\text{eq. V.5}).$$

Aplicando-se duas vezes o logaritmo nesta equação pode-se chegar a uma relação linearizada:

$$\ln(1-XA) = -k.t^n$$

$$-\ln(1-XA) = k.t^n$$

$$\ln[-\ln(1-XA)] = \ln k + n.\ln t$$

$$-\ln[-\ln(1-XA)] = -\ln k - n.\ln t \quad (\text{eq. V.6})$$

A boa concordância dos dados experimentais com esta relação linear é mostrada num *plot* de $-\ln[-\ln(1-XA)]$ versus $\ln t$ na figura V.21.

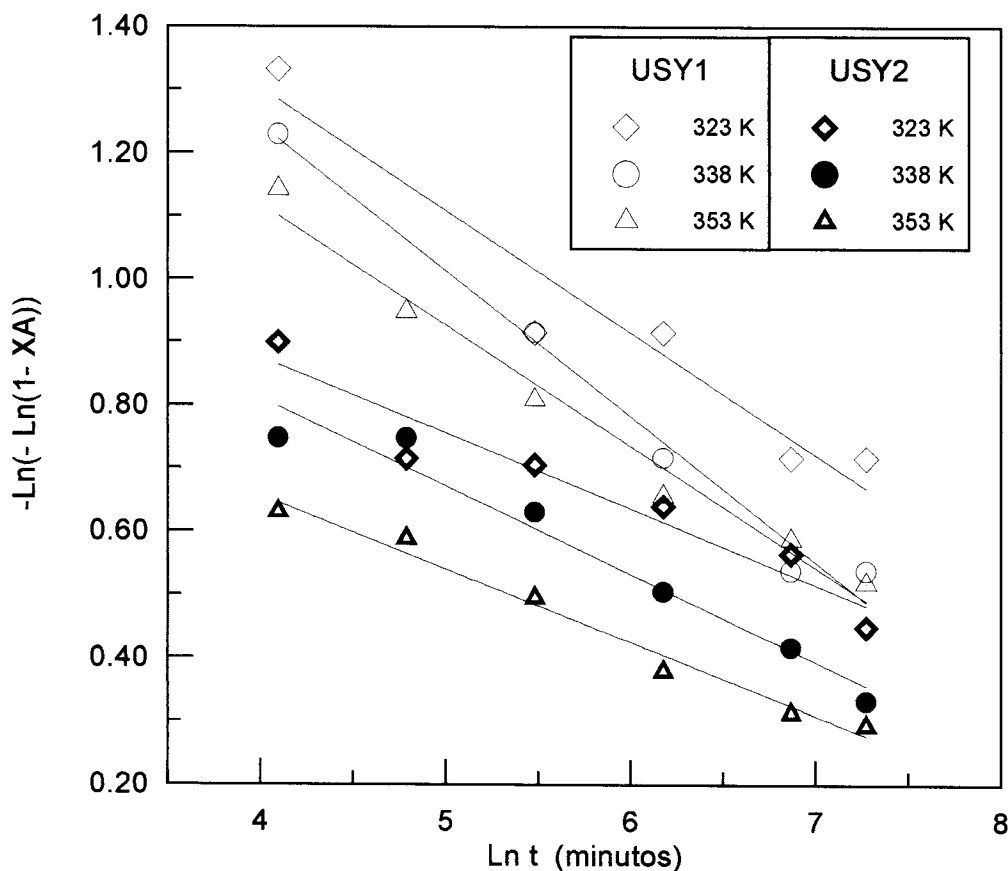


Figura V.21 - Ajuste dos dados ao modelo na forma linearizada (equação V.6).

O ajuste dos dados experimentais ao modelo, no entanto, foi feito diretamente pela equação V.5, de modo não linear, por meio do *software* TableCurve, versão 3.12, da Jandel Scientific. Este *software* utiliza o procedimento de Levenburg-Marquardt para encontrar o mínimo global da soma de desvios χ^2 . O método foi aplicado inicialmente a dois parâmetros (k e n), obtendo-se os valores individuais para cada série de dados. A partir dos valores de n obtidos determinou-se o n médio para cada zeólita (três séries cada uma), fazendo-se então o ajuste apenas do parâmetro k , com n fixo na equação V.5. Os resultados são apresentados na tabela V.5. O bom ajuste dos pontos experimentais às curvas traçadas com n médio para cada zeólita, de acordo com os valores de k desta tabela, é mostrado nas figuras V.22 e V.23.

Tabela V.5 - Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de cristalização. Parâmetros k e n conforme equação V.5.

Série	ajuste a dois parâmetros			k por n médio ^b	
	k	n	r ² ^a	k	r ²
R1A	0,132	0,185	0,929	0,121	0,924
R1B	0,117	0,227	0,979	0,139	0,967
R1C	0,156	0,187	0,979	0,144	0,974
R2A	0,258	0,120	0,927	0,249	0,924
R2B	0,251	0,142	0,966	0,276	0,955
R2C	0,327	0,116	0,981	0,308	0,974

a - Indicativo da efetividade do ajuste (entre 0 e 1).

b - Com n=0,200 para as séries R1 e n=0,126 para as séries R2.

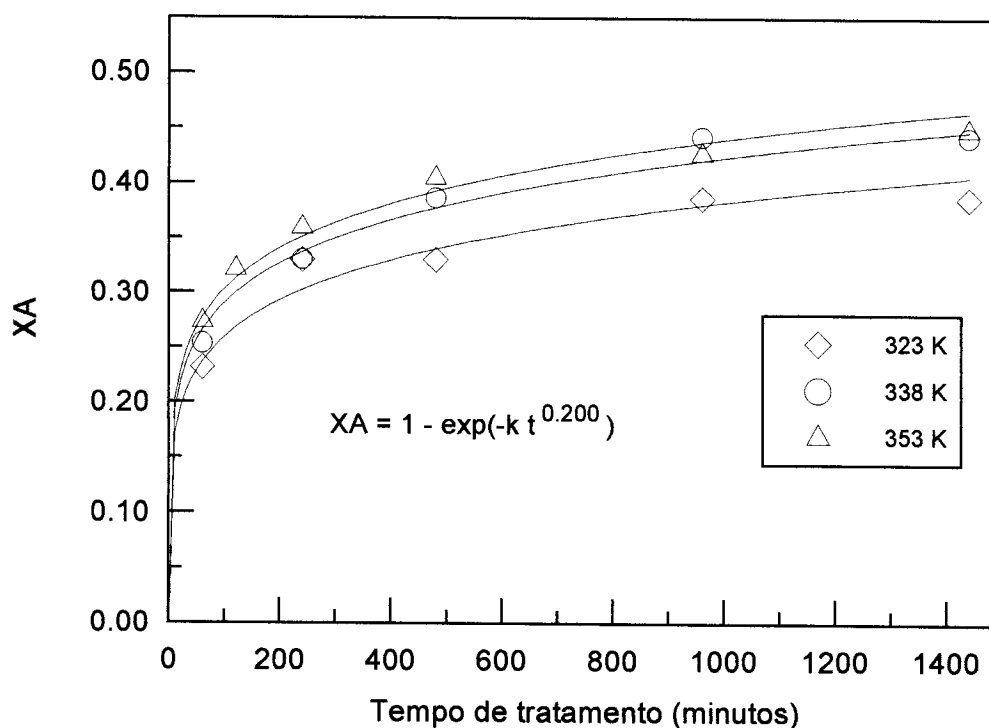


Figura V.22 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo, zeólita de partida USY1. Valores de k na tabela V.5.

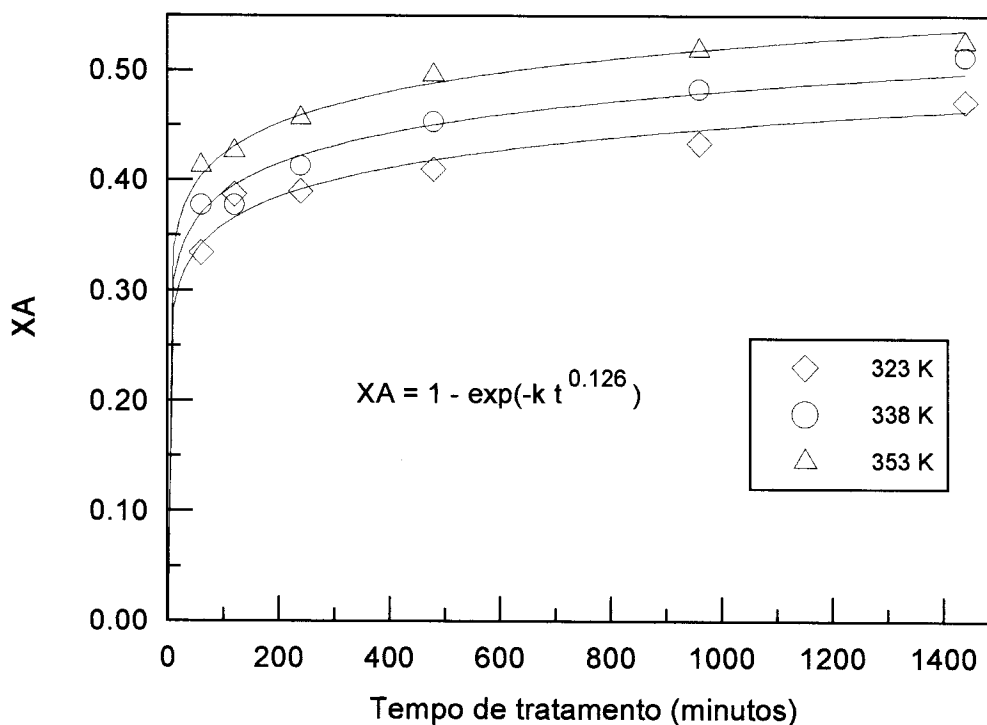


Figura V.23 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo, zeólita de partida USY2. Valores de k na tabela V.5.

A variação com a temperatura dos k normalizados por n médio para cada zeólita de partida (tabela V.5) pode ser aplicada à equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{eq. V.7}),$$

onde E_a seria a energia de ativação do processo em estudo.

Aplicando o próprio TableCurve à equação V.7 com os dados da tabela V.5 e tomando o valor da constante R como sendo $8,314 \text{ J/mol.K}$, obtemos uma energia de ativação de $5,6 \text{ KJ/mol}$ para a zeólita USY1 e de $6,7 \text{ KJ/mol}$ para a zeólita USY2. O bom ajuste da equação de Arrhenius pode ser observado na figura V.24, ao se aplicar o logaritmo à equação V.7.

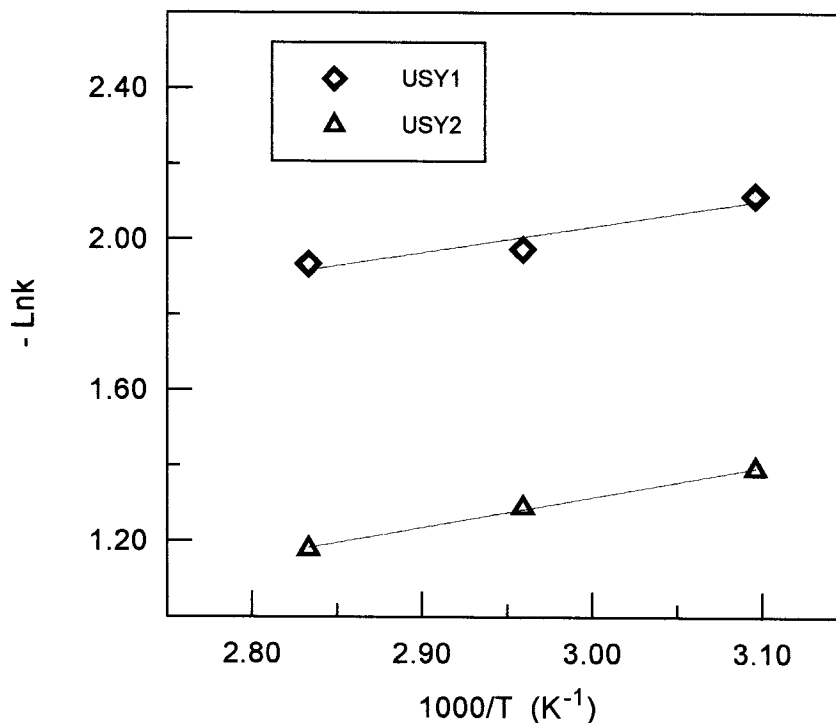


Figura V.24 - Gráfico de Arrhenius para a variação de k (equação V.5) com a temperatura.

Os valores obtidos para as energias de ativação se encontram uma ordem de grandeza abaixo daqueles encontrados na literatura para a cristalização de zeólitas faujasíticas, entre 50 e 60 KJ/mol, com a aplicação de diferentes modelos (KACIREK & LECHERT (1976), ZHDANOV & SAMULEVICH (1980) e FERREIRA (1991)). Além disso, o valor do parâmetro n na descrição da cinética de cristalização de zeólitas pela equação V.4 é indicado por ZHDANOV & SAMULEVICH (1980) como sendo maior que quatro.

Por outro lado, se quisermos comparar a reinserção ao fenômeno da extração de alumínio, temos por exemplo as energias de ativação obtidas por WANG et alii (1991) para a desaluminização hidrotérmica de NH_4NaY , para a qual estabeleceram uma cinética de primeira ordem: 20 KJ/mol para a

etapa de desaluminização rápida (primeiras três horas) e 70 KJ/mol para a etapa de desaluminização lenta. STEEL & DOORYHEE (1993) estudaram a desaluminização de NH_4Y durante a calcinação em duas temperaturas, ajustando os dados de parâmetro de cela unitária a uma equação semelhante ao modelo aqui utilizado, obtendo n em torno de 0,5 e valores de k que nos permitem uma estimativa de 52 KJ/mol para a energia de ativação.

Desse modo, podemos concluir que apesar do fenômeno da reinserção de alumínio pelo tratamento alcalino de zeólitas ultra-estabilizadas se ajustar bem a uma equação genérica de cristalização de zeólitas (também aplicada à desaluminização), as baixas energias de ativação indicam uma maior facilidade do processo ocorrer, em relação àqueles outros fenômenos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O presente trabalho confirmou a reinserção de alumínio na estrutura zeolítica por meio do tratamento com solução de NaOH. As principais conclusões são as seguintes:

1 - A análise dos filtrados mostrou ser muito rápida a solubilização das espécies alumínicas não-estruturais no meio fortemente alcalino, sendo que as mesmas vão se transferindo gradativamente para a fase sólida, numa taxa que aumenta conforme crescem a temperatura e o grau de desaluminização da zeólita de partida.

2 - A solubilização de silício é muito pequena, provavelmente correspondendo à sílica não-estrutural presente, tornando-se mais significativa apenas nos tempos mais longos para as amostras tratadas à temperatura mais alta. Isto pode ser um indicativo de substituição isomórfica de silício por alumínio nesta fase.

3 - O aumento brusco da SAR superficial obtida por XPS no início do tratamento mostra a fácil solubilização das espécies alumínicas que migraram para a superfície durante o processo de ultra-estabilização (o que, por sua vez, foi comprovado pelos baixos valores da SAR superficial nas zeólitas de partida).

4 - A inserção do alumínio na rede cristalina da zeólita foi confirmada pela sensível redução na SAR estrutural determinada tanto por infra-vermelho como por RMN de ^{29}Si . Esta inserção mostrou ser mais rápida com o aumento da temperatura e do grau de desaluminização da zeólita de partida.

5 - A tendência de estabilização da SAR estrutural nos tempos mais longos sugere que parte do alumínio não-estrutural não chegou a ser solubilizado, fato que pode estar relacionado com a permanência do pico a cerca de 3690 cm^{-1} na região de hidroxila dos espectros de infra-vermelho. Este alumínio estaria em locais de difícil acesso ou na forma de espécies altamente condensadas.

6 - As bandas de infra-vermelho na região de hidroxila também mostraram a rápida solubilização das espécies catiônicas de alta mobilidade, bem como a possível inserção de alumínio nos ninhos de hidroxila.

7 - O aumento no parâmetro de cela unitária obtido por DRX confirmou, de forma geral, a expansão provocada pela reinserção do alumínio na estrutura.

8 - A rápida solubilização de grande parte do alumínio não-estrutural também foi confirmada pela drástica redução nas espécies octaédricas determinadas por RMN de ^{27}Al . Foi menor a redução da banda relacionada às espécies penta-coordenadas.

9 - A redução de mesoporosidade determinada por adsorção de nitrogênio aponta para a reinserção do alumínio nos defeitos estruturais gerados durante a ultra-estabilização. Esta redução também foi maior com o aumento da temperatura e com o aumento do grau de desaluminização da zeólita.

10 - Os resultados se mostraram coerentes com os mecanismos de reinserção propostos na literatura. O comportamento observado indica que a inserção nos defeitos estruturais seria predominante, mas com a escassez dos mesmos nos tempos mais longos à temperatura elevada poderia ser ativado o processo de substituição isomórfica.

11 - Conseguiu-se um bom ajuste dos dados a um modelo básico de cristalização de zeólitas. No entanto, os baixos valores obtidos para as energias de ativação (em torno de 6 KJ/mol) indicam a maior facilidade de ocorrência do fenômeno da reinserção em relação aos fenômenos de cristalização e desaluminização.

CAPÍTULO VII**BIBLIOGRAFIA**

- ANDERSON, M.W.; KLINOWSKI, J. & XINSHENG, L. - Alumination of highly siliceous zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 1596-1597, 1984.
- ANDERSON, M.W. & KLINOWSKI, J. - Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. IV. Acidity. *Zeolites* **6**: 455-466, 1986.
- AOUALI, L.; JEANJEAN, J.; DEREIGNE, A.; TOUGNE, P. & DELAFOSSE, D. - Structural evolution of dealuminated Y zeolites during various chemical treatments. *Zeolites* **8**: 517-522, 1988.
- AUKETT, P.N.; CARTLIDGE, S. & POPLETT, I.J.F. - Effect of benzene alkylation on the state of aluminium in zeolite ZSM-5. *Zeolites* **6**: 169-174, 1986.
- BARRET, E.P.; JOYNER, L.G. & HALENDA, P.P. - The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **73**: 373-380, 1951.
- BARRIE, P.J.; GLADDEN, L.F. & KLINOWSKI, J. - Neutron diffraction studies of realuminated zeolite Y. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 592-594, 1991.
- BECKER, K.; BERGK, K.; BRUNNER, E.; EINICKE, W.; FREUDE, D.; KRAAK, P.; MEIER, B.; RENGER, P.; RESCHETILOWSKI, W.; SCHOEDEL, R.; SCHOELLNER, R.; SCHWIEGER, W.; TSCHRITTER, H. & VOIGTBERGER, K. - Element insertion in crystalline aluminosilicate by reaction with alkaline solutions of metal compounds. Patente DE 4116630, 1992.

- BEYER, H.K.; BELENYKAJA, I.M.; HANGE, F.; TIELEN, M.; GROBET, P.J. & JACOBS, P.A. - Preparation of high-silica faujasites by treatment with silicon tetrachloride. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **81**: 2889-2901, 1985.
- BEZMAN, R.D. - On the efficiency of insertion of aluminium into the framework of Y-type zeolite by the hydrothermal process of Liu, Klinowski, and Thomas. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 1562-1563, 1987.
- BOSÁČEK, V.; FREUDE, D.; FRÖHLICH, T.; PFEIFER, H. & SCHMIEDEL, H. - NMR studies of ^{27}Al in decationated Y zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* **85**: 502-507, 1982.
- BOSÁČEK, V. & FREUDE, D. - Non-framework Al species in Y zeolites investigated by ^{27}Al MAS NMR and by IR spectroscopy. In: GROBET, P.J. et al., ed. - *Innovation in zeolite materials science*. Amsterdam, Elsevier, 1988. p. 231-237.
- BRECK, D.W. & SKEELS, G.W. - Zeolite chemistry IV: Evidence for the elimination and subsequent reinsertion of framework aluminium during the stabilization of NH_4^+ -exchanged zeolite Y. In: REES, L.V.C., ed. - *Proceedings, 5th International Conference on Zeolites*. London, Heyden, 1980. p. 335-343.
- BRECK, D.W. - *Zeolite molecular sieves; structure, chemistry and use*. Malabar, Robert E. Krieger Publishing Company, 1984. 770 pp.
- CHANG, C.D.; CHU, C.T.-W.; MIALE, J.N.; BRIDGER, R.F. & CALVERT, R.B. - Aluminum insertion into high silica zeolite frameworks. 1. Reaction with aluminum halides. *Journal of the American Chemical Society* **106**: 8143-8146, 1984.

- CHANG, C.D.; HELLRING, S.D.; MIALE, J.N.; SCHMITT, K.D.; BRIGANDI, P.W. & WU, E.L. - Insertion of aluminium into high-silica-content zeolite frameworks. 3. Hydrothermal transfer of aluminium from Al_2O_3 into [Al]ZSM-5 and [B]ZSM-5. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **81**: 2215-2224, 1985.
- CHEVREAU, T.; CHAMBELLAN, A.; LAVALLEY, J.C.; CATHERINE, E.; MARZIN, M.; JANIN, A.; HÉMIDY, J.F. & KHABTOU, S. - Amorphization levels, nature and localization of the extraframework phases of dealuminated Y zeolites. *Zeolites* **10**: 226-234, 1990.
- DAVIS, M.E. - Zeolites and molecular sieves: Not just ordinary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 1675-1683, 1991.
- DESSAU, R.M. & KERR, G.T. - Aluminum incorporation into high silica zeolites. *Zeolites* **4**: 315-318, 1984.
- ENGELHARDT, G.; LOHSE, U.; SAMOSON, A.; MÄGI, M.; TARMAK, M. & LIPPMAA, E. - High resolution ^{29}Si n.m.r. of dealuminated and ultrastable Y-zeolites. *Zeolites* **2**: 59-62, 1982.
- ENGELHARDT, G.; LOHSE, U.; PATZELOVÁ, V.; MÄGI, M. & LIPPMAA, E. - High resolution ^{29}Si n.m.r. of dealuminated Y-zeolites. 1. The dependence of the extent of dealumination on the degree of ammonium exchange and the temperature and water vapour pressure of the thermochemical treatment. *Zeolites* **3**: 233-238, 1983.
- ENGELHARDT, G. & LOHSE, U. - A reexamination of the hypothesis of Breck and Skeels concerning the reinsertion of aluminum in the framework of dealuminated Y zeolites. *Journal of Catalysis* **88**: 513-515, 1984.

- FALABELLA, E.; IBAÑES, M.; MARTINS, R. & PRIMERANO, Y. - Evidences of reinsertion of aluminium tetrahedra in the framework of KOH treated ultra-stable zeolites. *Revista Sociedad Venezolana de Catálisis*, aceito para publicação no volume nº **8**, 1995.
- FERREIRA, J.M.M. - Cinética e mecanismo de síntese de faujasitas. *Tese de Mestrado COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, 1991. 220 pp.
- FICHTNER-SCHMITTLER, H.; LOHSE, U.; ENGELHARDT, G. & PATZELOVÁ, V. - Unit cell constants of zeolites stabilized by dealumination; determination of Al content from lattice parameters. *Crystal Research and Technology* **19(1)**: K1-K3, 1984.
- FLEISCH, T.H.; MEYERS, B.L.; RAY, G.J.; HALL, J.B. & MARSHALL, C.L. - Hydrothermal dealumination of faujasites. *Journal of Catalysis* **99**: 117-125, 1986.
- FRITZ, P.O. & LUNSFORD, J.H. - The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites. *Journal of Catalysis* **118**: 85-98, 1989.
- GILSON, J.-P.; EDWARDS, G.C.; PETERS, A.W.; RAJAGOPALAN, K.; WORMSBECHER, R.F.; ROBERIE, T.G. & SHATLOCK, M.P. - Penta-co-ordinated aluminium in zeolites and aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 91-92, 1987.
- GROBET, P.J.; GEERTS, H.; TIELEN, M.; MARTENS, J.A. & JACOBS, P.A. - Framework and non-framework Al species in dealuminated zeolite Y. In: KARGE, H.G. & WEITKAMP, J., ed. - *Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders*. Amsterdam, Elsevier, 1989. p. 721-734.

- GROBET, P.J.; GEERTS, H.; MARTENS, J.A. & JACOBS, P.A. - Correct determination of aluminium in Y zeolites by magic-angle spinning n.m.r. spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 1688-1690, 1987.
- GROSS, Th.; LOHSE, U.; ENGELHARDT, G.; RICHTER, K.-H. & PATZELOVÁ, V. - Surface composition of dealuminated Y zeolites studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Zeolites* **4**: 25-29, 1984.
- HAMDAN, H. & KLINOWSKI, J. - Isomorphous substitution of framework silicon by aluminium in silicalite: Factors determining resolution of ^{29}Si MAS-NMR spectra of pentasil zeolites. *Chemical Physics Letters* **139**: 576, 1987.
- HAMDAN, H.; SULIKOWSKI, B. & KLINOWSKI, J. - Hydrothermal isomorphous substitution of aluminum in faujasitic frameworks: Second-generation zeolite catalysts. *Journal of Physical Chemistry* **93**: 350-356, 1989.
- JACOBS, P.A. & UYTTERHOEVEN, J.B. - Assignment of the hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y. Part 2. After different pretreatments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **69**: 373-386, 1973.
- JORIK, V. - Semiempirical approach to determination of framework aluminum content in faujasite-type zeolites by X-ray powder diffraction. *Zeolites* **13**: 187-191, 1993.
- KACIREK, H. & LECHERT, H. - Rates of crystallization and a model for the growth of NaY zeolites. *Journal of Physical Chemistry* **80**: 1291-1296, 1976.
- KERR, G.T. - Chemistry of crystalline aluminosilicates. VII. Thermal decomposition products of ammonium zeolite Y. *Journal of Catalysis* **15**: 200-204, 1969.

- KERR, G.T. - Determination of framework aluminum content in zeolites X, Y, and dealuminated Y using unit cell size. *Zeolites* **9**: 350-351, 1989.
- KLINOWSKI, J.; THOMAS, J.M.; FYFE, C.A. & GOBBI, G.C. - Monitoring of structural changes accompanying ultrastabilization of faujasitic zeolite catalysts. *Nature* **296**: 533-536, 1982.
- KLINOWSKI, J.; ANDERSON, M.W. & THOMAS, J.M. - On the siting of aluminium in zeolite omega. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 525-526, 1983.
- KLINOWSKI, J.; FYFE, C.A. & GOBBI, G.C. - High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance studies of dealuminated zeolite Y. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **81**: 3003-3019, 1985.
- KUBELKOVÁ, L.; SEIDL, V.; NOVÁKOVÁ, J.; BEDNÁROVÁ, S. & JÍRU, P. - Properties of Y-type zeolites with various silicon/aluminium ratios obtained by dealumination with silicon tetrachloride; distribution of aluminium and hydroxyl groups and interaction with ethanol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **80**: 1367-1376, 1984.
- LEVENSPIEL, O. - *Engenharia das reações químicas*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1974. Vol.1, 211 pp.
- LIU, X.; KLINOWSKI, J. & THOMAS, J.M. - Hydrothermal isomorphous insertion of aluminium into the framework of zeolite Y: A convenient method of modifying the siting of Al and Si in faujasitic catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 582-584, 1986.

- LOEWENSTEIN, W. - The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**: 92-96, 1954.
- LOHSE, U.; LÖFFLER, E.; HUNGER, M.; STÖCKNER, J. & PATZELOVÁ, V. - Hydroxyl groups of the non-framework aluminium species in dealuminated Y zeolites. *Zeolites* **7**: 11-13, 1987.
- LUTZ, W.; LOHSE, U. & FAHLKE, B. - Chemical reactions during alkaline treatment of dealuminated Y zeolites; impossibility of aluminium reinsertion into the framework. *Crystal Research and Technology* **23**: 925-933, 1988.
- LYNCH, J.; RAATZ, F. & DUFRESNE, P. - Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms. *Zeolites* **7**: 333-340, 1987.
- LYNCH, J. et alii - Characterization of the secondary pore system in dealuminated HY zeolites; comparison between isomorphous substitution and hydrothermal treatment. In: *Characterization of porous solids*. Amsterdam, Elsevier, 1988.
- MCDANIEL, C.V. & MAHER, P.K. - Zeolite stability and ultrastable zeolites. In: RABO, J.A., ed. - *Zeolite chemistry and catalysis* (ACS Monograph 171). Washington, American Chemical Society, 1976. p. 285-331.
- MAKAROVA, M.A. & DWYER, J. - FTIR analysis of the hydroxyl region in US-Y zeolites. *Journal of Physical Chemistry* **97**: 6337-6338, 1993.
- MAN, P.P. & KLINOWSKI, J. - Quadrupole nutation ^{27}Al nmr studies of isomorphous substitution of aluminium in the framework of zeolite Y. *Chemical Physics Letters* **147**: 581-584, 1988.

- NARAYANA, M. & MURRAY, B.D. - Process for realuminating zeolites. US Patent 5118482, 1992.
- OLSON, D.H.; KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L. & MEIER, W.M. - Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry* **85**: 2238-2243, 1981.
- PATZELOVÁ, V. & JAEGER, N.I. - Texture of deep bed treated Y zeolites. *Zeolites* **7**: 240-242, 1987.
- PONTHIEU, E.; GRANGE, P.; JOLY, J.-F. & RAATZ, F. - Modification of offretite and omega zeolites: Part I. Structural characterization. *Zeolites* **12**: 395-401, 1992.
- RAY, G.J.; MEYERS, B.L. & MARSHALL, C.L. - ^{29}Si and ^{27}Al n.m.r. study of steamed faujasites - evidence for non-framework tetrahedrally bound aluminium. *Zeolites* **7**: 307-310, 1987.
- RESCHETIŁOWSKI, W.; EINICKE, W.-D.; JUSEK, M.; SCHÖLLNER, R.; FREUDE, D.; HUNGER, M. & KLINOWSKI, J. - Magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance and adsorption studies of dealumination and realumination of zeolite ZSM-5. *Applied Catalysis* **56**: L15-L20, 1989.
- RESCHETIŁOWSKI, W.; EINICKE, W.-D.; MEIER, B.; BRUNNER, E. & ERNST, H. - Studies of secondary synthesis on modified pentasil zeolites. In: ÖHLMANN, G. et al., ed. - *Catalysis and adsorption by zeolites*. Amsterdam, Elsevier, 1991. p. 529-535.
- SAMOSON, A.; LIPPMAA, E.; ENGELHARDT, G.; LOHSE, U. & JERSCHKEWITZ, H.-G. - Quantitative high-resolution ^{27}Al NMR: Tetrahedral non-framework aluminium in hydrothermally treated zeolites. *Chemical Physics Letters* **134**: 589-592, 1987.

- SCHERZER, J. - The preparation and characterization of aluminum-deficient zeolites. In: WHYTE Jr., T.E. et al. eds. - *Catalytic Materials: relationship between structure and reactivity* (ACS Symposium Series 248). American Chemical Society, 1984. p. 157-200.
- SHANNON, R.D.; GARDNER, K.H.; STALEY, R.H.; BERGERET, G.; GALLEZOT, P. & AUROUX, A. - The nature of the nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y. *Journal of Physical Chemistry* **89**: 4778-4788, 1985.
- SHIHABI, D.S.; GARWOOD, W.E.; CHU, P.; MIALE, J.N.; LAGO, R.M.; CHU, C.T.-W. & CHANG, C.D. - Aluminum insertion into high-silica zeolite frameworks. II. Binder activation of high-silica ZSM-5. *Journal of Catalysis* **93**: 471-474, 1985.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. - Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984 IUPAC). *Pure and Applied Chemistry* **57**: 603-619, 1985.
- SMITH, J.V. - Origin and structure of zeolites. In: RABO, J.A., ed. - *Zeolite chemistry and catalysis* (ACS Monograph 171). Washington, American Chemical Society, 1976. p. 3-79.
- SOBRINHO, E.V.; CARDOSO, D.; FALABELLA S.-AGUIAR, E. & SILVA, J.G. - Disproportionation of ethylbenzene over deeply dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A:General* **127**: 157-164, 1995.
- SOHN, J.R.; DeCANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H. & O'DONNELL, D.J. - Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands. *Zeolites* **6**: 225-227, 1986.

- SOUSA-AGUIAR, E.F. - Aluminium healing in faujasite structures (I). *Relatório técnico DICAT/CENPES/PETROBRÁS*, 1987.
- SOUSA-AGUIAR, E.F. & DUARTE, M.A.I. - Characterization of the textural properties of KOH treated faujasites. *Relatório técnico DICAT/CENPES/PETROBRÁS*, 1988.
- SOUSA-AGUIAR, E.F. & MARTINS, R.L. - Aluminium healing in faujasite structures (II). *Relatório técnico DICAT/CENPES/PETROBRÁS*, 1988.
- SOUSA-AGUIAR, E.F.; DUARTE, M.A.I.; MASCARENHAS, Y.P. & MARTINS, R.L. - Evidências de reinserção de alumínio na rede cristalina de zeólitas ultra-estáveis por meio de tratamento com soluções alcalinas. *Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise*. Guarujá, IBP, 1989. p. 43-52.
- STEEL, A.T. & DOORYHEE, E. - Time dependence of the structural changes occurring in NH₄-Y zeolite on dealumination: A preliminary study using energy-dispersive X-ray diffraction. *Zeolites* **13**: 336-340, 1993.
- SULIKOWSKI, B.; RAKOCZY, J.; HAMDAN, H. & KLINOWSKI, J. - Structural and catalytic consequences of isomorphous substitution of silicon by aluminium and vice versa in the framework of pentasil zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 1542-1543, 1987.
- SZOSTAK, R. - Modified zeolites. In: VAN BEKKUM, H. et al., ed. - *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam, Elsevier, 1991. p. 153-199.
- SZOSTAK, R. - *Molecular sieves; principles of synthesis and identification*. New York, van Nostrand Reinhold, 1989. 524 pp.

- TALLON, J.L. & BUCKLEY, R.G. - Thermal decomposition of the zeolite catalyst ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry* **91**: 1469-1475, 1987.
- UNGER, B.; RESCHETIŁOWSKI, W.; WENDLANDT, K.P. & FREUDE, D. - Catalytic and aluminum-27 magic angle spinning NMR studies on thermally treated as-synthesized ZSM-5. *Z. Chem.* **28(5)**: 194-195, 1988.
- WANG, Q.L.; GIANNETTO, G.; TORREALBA, M.; PEROT, G.; KAPPENSTEIN, C. & GUISET, M. - Dealumination of zeolites. II. kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite. *Journal of Catalysis* **130**: 459-470, 1991.
- WARD, J.W. - Thermal decomposition of ammonium Y zeolite. *Journal of Catalysis* **18**: 348-351, 1970.
- ZHANG, Z.; LIU, X.; XU, Y. & XU, R. - Realumination of dealuminated zeolites Y. *Zeolites* **11**: 232-238, 1991.
- ZHDANOV, S.P. & SAMULEVICH, N.N. - Nucleation and crystal growth of zeolites in crystallizing aluminosilicate gels. In: REES, L.V.C., ed. - *Proceedings, 5th International Conference on Zeolites*. London, Heyden, 1980. p. 75-84.
- ZUKAL, A.; PATZELOVÁ, V. & LOHSE, U. - Secondary porous structure of dealuminated Y zeolites. *Zeolites* **6**: 133-136, 1986.

APÊNDICES

Apêndice A - Composição Química

Tabela A.1 - Composição das amostras sólidas.

Amostra	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% Na ₂ O	Massa seca obtida (g)
R1A1	20,77	68,57	10,65	12,86
R1A2	20,54	68,51	10,94	12,97
R1A4	20,85	68,15	10,99	13,04
R1A8	20,86	67,89	11,24	13,12
R1A16	21,05	67,69	11,25	13,09
R1A24	20,99	67,41	11,59	13,17
R1B1	20,57	68,48	10,92	13,02
R1B4	21,00	67,68	11,31	13,09
R1B8	21,04	67,49	11,47	13,10
R1B16	21,42	67,09	11,48	13,12
R1B24	21,36	67,06	11,58	13,19
R1C1	20,77	68,09	11,13	12,99
R1C2	20,94	67,42	11,65	13,04
R1C4	20,99	67,20	11,82	13,12
R1C8	21,05	67,35	11,61	13,13
R1C16	21,25	66,88	11,88	13,18
R1C24	21,35	66,80	11,86	13,20
R2A1	20,14	70,00	9,87	12,76
R2A2	20,42	69,41	10,18	12,87
R2A4	20,73	68,97	10,30	12,95
R2A8	20,82	68,33	10,84	13,06
R2A16	20,86	67,54	11,62	13,12
R2A24	21,16	67,54	11,31	13,19
R2B1	20,40	69,55	10,04	12,84
R2B2	20,70	68,95	10,37	13,00
R2B4	20,96	68,66	10,40	13,06
R2B8	20,90	68,36	10,75	13,15
R2B16	21,48	67,19	11,34	13,13
R2B24	21,42	67,36	11,21	13,21
R2C1	20,49	68,94	10,57	12,91
R2C2	21,02	68,35	10,65	13,02
R2C4	21,33	67,60	11,08	13,07
R2C8	21,37	67,10	11,56	13,12
R2C16	21,52	67,35	11,16	13,20
R2C24	21,45	67,02	11,54	13,19

Tabela A.2 - Composição dos filtrados.

Amostra	Conc. Al (mg/l)	Conc. Si (mg/l)	Conc. Na (mg/l)	Volume de filtrado (ml)
R1A1	310	100	1430	424
R1A2	292	93	1400	426
R1A4	264	89	1300	425
R1A8	242	89	1300	424
R1A16	217	89	1200	428
R1A24	198	89	1100	427
R1B1	300	110	1480	421
R1B4	243	96	1300	422
R1B8	206	98	1300	421
R1B16	176	100	1200	424
R1B24	164	105	1200	422
R1C1	280	120	1390	420
R1C2	264	115	1260	424
R1C4	240	115	1260	426
R1C8	212	126	1190	419
R1C16	180	136	1190	416
R1C24	156	144	1190	417
R2A1	420	130	1680	431
R2A2	408	103	1560	425
R2A4	355	101	1480	425
R2A8	302	103	1410	424
R2A16	254	100	1340	426
R2A24	228	103	1260	425
R2B1	400	120	1680	424
R2B2	333	108	1410	425
R2B4	290	108	1300	423
R2B8	252	116	1160	423
R2B16	216	116	1200	424
R2B24	172	117	1190	423
R2C1	350	120	1560	424
R2C2	280	115	1260	421
R2C4	244	118	1260	422
R2C8	201	124	1260	420
R2C16	172	136	1160	421
R2C24	152	151	1160	421

Tabela A.3 - Composição das zeólitas de partida.

Zeólita	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% Na ₂ O
NaY	21,0	66,1	13,2
USY1	23,63	72,62	3,73
USY2	23,61	72,36	3,99

Tabela A.4 - Composição dos filtrados com tempos de tratamento mais curtos.

Amostra	Conc. Al (mg/l)	Conc. Si (mg/l)	Conc. Na (mg/l)	Volume de filtrado (ml)
R1CM5	370	114	1480	418
R1CM10	347	113	1420	422
R1CM30	310	113	1380	421
R1CM60	283	114	1360	420
R2CM5	544	125	1660	422
R2CM10	501	124	1660	420
R2CM30	421	121	1520	421
R2CM60	377	117	1460	422

Apêndice B - Cálculos

B.1. Notação

MS = Massa atômica do Si	28,09
MA = Massa atômica do Al	26,98
MN = Massa atômica do Na	22,99
PS = Massa molecular do SiO ₂	60,08
PA = Massa molecular do Al ₂ O ₃	101,96
PN = Massa molecular do Na ₂ O	61,98

MZ = Massa seca obtida, em gramas

VF = Volume de filtrado obtido, em litros

[i] = Concentração do elemento i, em mg/l

B.2. Massa dos elementos nas amostras sólidas

$$\text{Massa de Si (g)} = \frac{\% \text{SiO}_2}{100} \frac{MS}{PS} MZ \quad (\text{eq. B1})$$

$$\text{Massa de Al (g)} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{100} \frac{2MA}{PA} MZ \quad (\text{eq. B2})$$

$$\text{Massa de Na (g)} = \frac{\% \text{Na}_2\text{O}}{100} \frac{2MN}{PN} MZ \quad (\text{eq. B3})$$

B.3. Massa dos elementos nos filtrados

$$\text{Massa do elemento i (g)} = \frac{[i]}{1000} VF \quad (\text{eq. B4})$$

B.4. SAR e NAR molares globais

$$\text{SAR} = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \frac{PA}{PS} \quad (\text{eq. B5})$$

$$\text{NAR} = \frac{\% \text{Na}_2\text{O}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \frac{PA}{PN} \quad (\text{eq. B6})$$

B.5. SAR global das séries R1CM e R2CM

Somando-se as equações B1 e B4 para silício e B2 e B4 para alumínio tem-se a massa total de cada elemento em gramas, MT_{Si} e MT_{Al} (da tabela IV.1). São obtidas assim as equações B7 e B8, onde as incógnitas são $\%SiO_2$ e $\%Al_2O_3$ (mássicas):

$$\frac{\%SiO_2}{100} \frac{MS}{PS} MZ + \frac{[Si]}{1000} VF = MT_{Si} \quad (\text{eq. B7})$$

$$\frac{\%Al_2O_3}{100} \frac{2MA}{PA} MZ + \frac{[Al]}{1000} VF = MT_{Al} \quad (\text{eq. B8})$$

Isolando-se as incógnitas, dividindo-se a equação B7 pela B8 e substituindo-se a equação B5, tem-se a SAR molar:

$$SAR = \frac{2MA}{MS} \frac{1000 MT_{Si} - [Si] VF}{1000 MT_{Al} - [Al] VF} \quad (\text{eq. B9})$$