

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

TPR e DRX DA ZEÓLITA Cu-Y TROCADA COM SAIS DE COBRE

Myriam L. M. Navarro¹, Sandra S. Ximeno Chiaro², Pedro A. Arroyo³, Ricardo C. Pinto², A. Augusto U. de Souza¹, Selene M. A. Guelli U. de Souza¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Caixa Postal 476, 88040-900, Florianópolis/SC, myriam@enq.ufsc.br

² CENPES/PETROBRAS, Cidade Universitária, Qd.7, 21949-900, Ilha do Fundão/RJ, sandrachiaro@petrobras.com.br

³ Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Bl. D-90, 87020-900, Maringá/PR, arroyo@deq.uem.br

Resumo – Espécies de cobre formadas durante a preparação de dois adsorventes zeolíticos Y trocados com cobre foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) e por Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂). Os adsorventes estudados, CuY1 e CuY2, foram obtidos por troca iônica do íon sódio pelo íon cobre por dois caminhos diferentes, um por troca iônica direta a partir de sal de Cu⁺ e outro utilizando sal de Cu²⁺ e posterior redução parcial. Diferentes tipos de espécies de cobre foram identificados por TPR-H₂ e DRX para o CuY2. Os mesmos ensaios para o CuY1 revelam a possibilidade de uma única espécie bem distribuída na estrutura zeolítica.

Palavras-Chave: TPR; DRX; adsorção; enxofre; cobre.

Abstract – Species of copper formed during the preparation of two zeolitic Y adsorbent changed with copper have been characterized by X-Ray Diffraction (DRX) and by Temperature Programmed Reduction (TPR-H₂). The studied adsorbents CuY1 and CuY2 have been gotten by ionic exchange of the ion sodium for the ion copper for two different ways, one for direct ionic exchange from salt of Cu⁺ and another one using salt of Cu²⁺ and posterior partial reduction. Different types of species of Cu have been identified by TPR-H₂ and DRX for the CuY2. The same assays for the CuY1 show the possibility of only one well distributed species in the zeolite structure.

Keywords: TPR, DRX, adsorption, sulfur, copper.

1. Introdução

Um importante desafio para o controle da poluição atmosférica consiste na eliminação de óxidos de enxofre, pois estes são nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. O conteúdo de enxofre nos combustíveis é uma preocupação ambiental porque o enxofre é convertido a SO_x durante a combustão, que contribui não somente à chuva ácida, mas também envenena o conversor catalítico no tratamento da emissão de exaustão.

A hidrodesulfurização (HDS) é o processo mais utilizado para a remoção de compostos de enxofre em combustíveis, em condições de elevadas pressões e temperaturas, além do consumo de hidrogênio. Esta finalidade, apesar de sua eficiência e viabilidade, tem sido comprometida com as especificações mais rigorosas das novas regulamentações dos combustíveis de transportes encarecendo o custo do processo. Entretanto, a descoberta de materiais que adsorvem compostos de enxofre em condições mais brandas e com maior intensidade tem sido alvo de intensa pesquisa (Barros, 2002; Hernández-Maldonado *et al.* 2005).

As zeólitas trocadas com cobre têm recentemente atraído grande interesse como adsorventes na dessulfurização de combustíveis derivados do petróleo (Yang *et al.*, 2001; Takahashi *et al.*, 2002; Hernández-Maldonado e Yang, 2003; Yang *et al.*, 2003; Yang, 2003). A ligação de complexação química tipo π , que os átomos de cobre formam com as moléculas de enxofre, tem sido o diferencial na capacidade de adsorção destas moléculas. Estudos demonstraram que o

estado de oxidação do cobre influencia na formação de ligações de complexação π , sendo que é o íon Cu^{+1} que tem a propriedade de formação destas ligações e não o Cu^{+2} (Yang, 2003). Portanto, a determinação do estado de oxidação do cobre e as espécies formadas na superfície ou nas cavidades da estrutura zeolítica são de suma importância já que permitem iniciar a determinação da suas propriedades adsorptivas.

Neste trabalho foram empregados dois adsorventes zeolíticos Y trocados com Cu, denominados de CuY1 e CuY2, obtidos um a partir de troca direta com CuCl, e outro por $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e posterior redução, respectivamente. Estes adsorventes foram analisados quimicamente e usando ensaios de Redução à Temperatura Programada por Hidrogênio (TPR-H₂) e Difração de Raios-X (DRX).

2. Parte Experimental

A zeólita NaY utilizada para a troca iônica do sódio pelo cobre possui uma relação Si/Al = 2,84 e uma capacidade de troca catiônica teórica (CTC) de 3,90 meq/g. A troca iônica foi efetuada por dois caminhos diferentes que serão chamados neste trabalho de CuY1 para indicar o primeiro método empregado e de CuY2 indicando o segundo método de troca iônica. Para a obtenção da CuY2, a zeólita NaY foi primeiro trocada por três vezes com uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%) por 24 h a 75°C. Após a troca, a suspensão foi filtrada e secada em estufa por uma noite a 150°C. A quantidade de cátion cobre utilizada na troca foi baseada na razão equivalente 1:1 com o sódio (25 átomos de Cu^{2+} por célula unitária). A redução de Cu^{2+} a Cu^+ do adsorvente CuY1 foi realizada mediante calcinação controlada em calcinador de leito fixo em fluxo utilizando uma mistura de 5% de N₂ em He. A temperatura do calcinador foi aumentada gradativamente de 50 até 450°C com rampas de 1h a 105, 200, e 300°C, mantendo por 6h ao atingir 450°C. O adsorvente CuY1 foi obtido, por troca iônica direta com sal de CuCl, pelo mesmo procedimento descrito para o CuY2, excetuando-se as etapas de calcinação e redução. As amostras foram analisadas quimicamente na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

2.1. Redução à Temperatura Programada por Hidrogênio (TPR-H₂).

Para o experimento de redução à temperatura programada, realizado no equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics, aproximadamente 0,3 g das amostras foram previamente tratadas a 130°C durante a noite em estufa a vácuo e em seguida, oxidadas *in situ* a 300°C por 1 hora em fluxo de ar sintético. Nos cálculos, considera-se a massa seca obtida antes da redução. Para a eliminação de resíduos, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente em fluxo de argônio e, em seguida, carregada por uma mistura redutora de 10 % H₂ em Ar, com vazão de 50 mL/min. Este sistema foi aquecido até 500°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min. As válvulas do equipamento, assim como o detector, operaram a 100°C. Para otimização da análise a corrente do detector foi mantida em 50 mA. O perfil de dessorção da amostra é obtido a partir do sinal de temperatura e do sinal de tensão do detector de condutividade térmica.

2.2. Difração de Raios-X (DRX).

O difratômetro de Raios-X PHILIPS foi utilizado nos ensaios de difração dos adsorventes trocados com Cu. As amostras foram secas a 120°C por 12 horas. O equipamento opera na região K_α do Cu, voltagem de 40 KV e corrente de 20 mA, com o ângulo 2θ variando de 5° a 70° e velocidade de varredura de 4°/min.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos da composição química em base mássica (seca) das amostras CuY1 e CuY2 e da zeólita NaY utilizada na troca iônica são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise química dos adsorventes.

Amostra	Cu (%)	Na (%)	AlO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Cl ⁻ (%)	Troca Iônica (%)*
NaY	-	9,0	23,1	67,9	-	-
CuY1	8,2	2,8	25,3	63,7	-	66
CuY2	27,5	2,4	20,2	48,4	1,5	222

(*) considerando que todo o cobre está como Cu^{2+}

O adsorvente CuY1 obtido a partir do método de troca com cloreto de cobre alcançou 66% da capacidade de troca iônica. Já o adsorvente CuY2 obtido a partir do sal de nitrato de cobre alcançou um teor equivalente a 222% da capacidade de troca. Da literatura alguns autores citam a obtenção de teores de Cu superiores à capacidade de troca iônica, utilizando o método de impregnação ao ponto úmido a partir do acetato de Cu (Gervasini *et al.*, 2000), por

sucessivas trocas a pH inferior a 6 (Moretti *et al.*, 1999), por troca iônica no estado sólido a partir do CuCl em zeólita HY (Li *et al.*, 2001; Shibata e Seff, 1997).

A zeólita NaY de partida tem uma fórmula de cela unitária de $\text{Na}_{51}^+[(\text{AlO}_2)^-]_{51}(\text{SiO}_2)_{145}]$. A partir dos resultados da análise química para a amostra CuY1 e considerando-se que a relação $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ é constante (sem desaluminação) e que todo o cobre presente é Cu^{2+} , a cela unitária correspondente fica: $\text{Cu}_{17,3}^{2+}\text{Na}_{16,4}^+[(\text{AlO}_2)^-]_{51}(\text{SiO}_2)_{145}]$. Por outro lado, supondo que todo o cobre é Cu^+ , a fórmula da cela unitária obtida não se ajusta com os resultados de laboratório obtidos (% de Cu e % de Na). Este resultado dá a indicação de que a maior parte do cobre presente na amostra CuY1 está na forma de Cu^{2+} .

A análise de cloretos realizada na amostra CuY2 resultou em um valor residual de 1,5 % em base seca, o que justifica a necessidade de uma lavagem do material após a troca iônica.

3.1. Redução à Temperatura Programada por Hidrogênio (TPR-H₂).

As informações obtidas da literatura mostram que a redução do cobre pode ocorrer em mais de uma etapa dependendo das espécies envolvidas e da interação destas espécies com o suporte. Segundo Wang *et al.* (2000), dependendo do método de preparação utilizado para a troca iônica, os sítios metálicos podem ser constituídos por cátions isolados e/ou espécies metálicas dispersas como oxo-cátions $(\text{Me-O-Me})^{+(2n-2)}$ ou cátions $(\text{MeO})^{+(n-2)}$, sendo *n* a valência do metal. Bulánek *et al.* (2001) propõem maior redutibilidade dos íons Cu em zeólitas com menor teor de Al.

Na Figura 1 são apresentados os perfis de consumo de H₂, em unidades arbitrárias, como função da temperatura de redução para os adsorventes CuY1 e CuY2. Na faixa de temperatura estudada, o perfil de TPR-H₂ do CuY1 apresenta um único pico de redução, largo e centrado a 194°C; já no perfil do CuY2 foram detectados três picos bem definidos: o primeiro centrado a 204°C é bem mais intenso que o da amostra CuY1; um segundo pico centrado em 365°C com um ombro em 337 °C e o terceiro pico com máximo em 472°C. Este último pico apresenta uma queda acentuada logo após o máximo em função da programação de temperatura do equipamento.

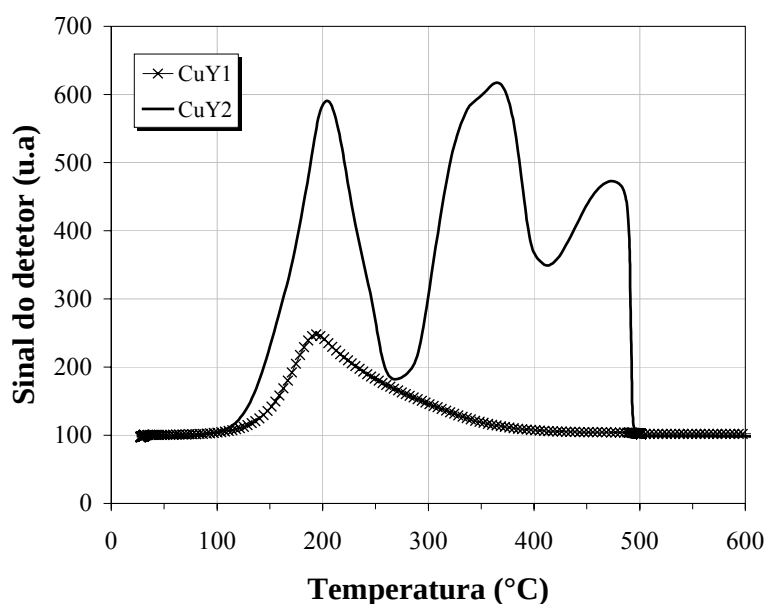


Figura 1. Perfis de TPR dos adsorventes CuY1 e CuY2.

Os dois adsorventes mostraram um pico de redução ao redor de 200°C, que segundo a literatura pode estar associado à redução de íons Cu^{2+} a Cu^+ provenientes de espécies isoladas (Urquieta-González *et al.*, 2002) ou em oxo-cátions $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ (Urquieta-González *et al.*, 2002). Este pico poderia ainda expressar o consumo total de H₂ correspondente à redução de Cu^{2+} a Cu^0 de espécies de CuO (Bulánek *et al.*, 2001; Urquieta-González *et al.*, 2002).

Os picos presentes a temperaturas superiores, observados apenas no adsorvente CuY2, corresponderiam à redução de Cu^+ a Cu^0 (Urquieta-González *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2004). Os máximos correspondentes à redução de Cu^+ a Cu^0 seriam sensíveis ao aumento da relação Si/Al na zeólita (Oliveira *et al.*, 2004).

3.2. Difração de Raios-X (DRX).

A Figura 2 apresenta o difratograma de Raios-X para as duas amostras zeolíticas, CuY1 e CuY2, e para a zeólita NaY matriz. De forma geral, verifica-se que os diferentes métodos utilizados para a obtenção de CuY1 e CuY2 preservaram a estrutura característica da zeólita, quando comparada com o difratograma da zeólita NaY de partida. Destaca-se ainda, comparando os dois difratogramas com a NaY original, um aumento do conteúdo de material amorfo caracterizado pelo aumento do sinal de linha base.

A análise dos padrões de difração para as amostras NaY e CuY1 indicou excelente ajuste com o padrão JCPDS 43-0168, típico de zeólita Y sódica. Já para a amostra CuY2 o padrão de reconhecimento dos picos de difração indicou, além do padrão JCPDS 43-0168, a presença de um padrão de difração coincidente com um oxiclureto de Cu^{+2} , identificado como paratacamite JCPDS 25-1427. Nos destaques (a), (b) e (c) da Figura 2, os picos de difração foram identificados como oxiclureto correspondentes ao ângulo 2θ em 16,2; 32,5; 38,5; 39,7; 50,7 e 53,8°. Embora pelas informações da literatura alguns dos picos observados pudessem ser atribuídos a uma mistura de cobre metal – Cu^0 – representada pelos picos a 43 e 50° (Rao *et al.*, 1999), óxido cúprico – CuO – pelos picos de baixa intensidade a 35,7 e 38,5° (Urquieta-González *et al.*, 2002) e óxido cuproso – Cu_2O – a $2\theta = 39,7^\circ$ (Oliveira *et al.*, 2004), o banco de pesquisa não acusou estas estruturas.

Os resultados de difração para o adsorvente CuY1 são indicativos de uma boa distribuição do íon cobre nas cavidades da estrutura cristalina. Por outro lado, não se elimina a possibilidade de existirem cristais de cobre com tamanho inferior a 4 nm que não seriam detectados pelos Raios-X.

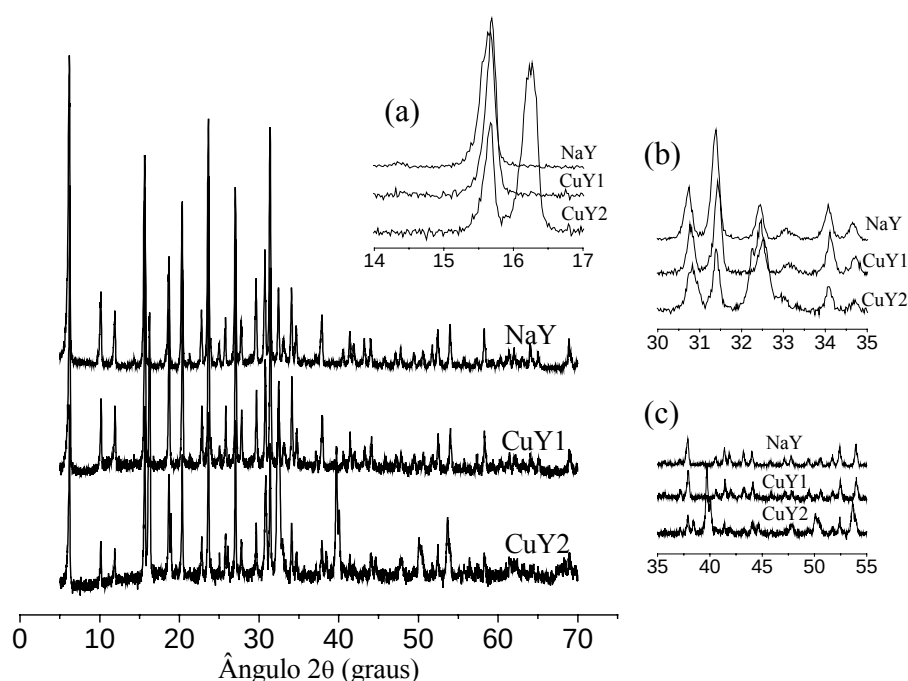


Figura 2. Difrátogramas de Raios-X das zeólitas NaY, CuY1 e CuY2. Em destaque as regiões do espectro onde as amostras de CuY1 e CuY2 apresentam diferenças relativas à estrutura original da NaY.

4. Conclusões

No presente trabalho, dois adsorventes zeolíticos trocados com cobre foram analisados quimicamente e determinados a Redução à Temperatura Programada (TPR- H_2) e Difração de Raios-X (DRX), visando sua posterior aplicação na remoção de compostos de enxofre presentes na gasolina automotiva por processos de adsorção. Os métodos de preparo e os precursores conduziram à obtenção de dois adsorventes com características químicas diferentes. Observou-se que o adsorvente CuY1 incorporou 8,2% de cobre, correspondendo a uma CTC de 66%; com esses valores, a cela unitária equivalente é $\text{Cu}_{17,3}^{2+}\text{Na}_{16,4}[(\text{AlO}_2^-)_{51}(\text{SiO}_2)_{145}]$, supondo somente a presença do íon Cu^{2+} . A amostra CuY2 apresentou teor de cobre de 27,5%, muito acima de sua CTC (222%), além de presença de pequena fração de íons cluretos na estrutura.

Através da análise de DRX das amostras, observa-se pouca alteração das estruturas cristalinas com o cobre. As fases cristalinas da zeólita CuY2 indicam presença de cristais de hidroxiclureto de cobre – $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ –. Para a zeólita CuY1, não se observam sinais evidentes da presença de cobre ou óxidos de cobre sugerindo uma boa distribuição do íon cobre na estrutura cristalina.

A análise de TPR- H_2 reforça as observações de DRX, indicando a ausência de espécies de cobre isoladas. Estes resultados contudo não permitem afirmar quanto à presença de espécies de Cu^{+1} dispersas na zeólita. Para tal, será necessária a complementação com medidas de adsorção de CO e NO, aliadas a outras medidas espectroscópicas como ESR e XPS.

A caracterização da zeólita CuY2 evidenciou uma estrutura mais complexa de análise, onde há indicações de que uma fração do Cu^{+1} foi trocada no interior da estrutura zeolítica enquanto o restante poderá estar externo à estrutura.

Uma fração destas espécies está claramente sob a forma de oxicloreto de Cu^{+2} . Assim como em CuY1, caso estes adsorventes mostrem resultados promissores nos testes de adsorção, será interessante promover caracterizações complementares que permitam melhor elucidar a estrutura obtida.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH09-ANP/MME/MCT. Agradecimentos ao Laboratório de Caracterização da gerência de Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, CENPES, da PETROBRAS onde foram realizadas as análises.

6. Referências

- BARROS, A.L. Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina. Dissertação de mestrado. UFPE, Recife – PE, 2002.
- BULÁNEK R., WICHTERLOVÁ B., SOBALIK Z., TICHÚ J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, p. 13-25, 2001.
- GERVASINI, A., PICCIAU, C., AUROUX, A. Characterization of copper-exchanged ZSM-5 and ETS-10 catalysts with low and high degrees of exchange. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35–36, 457–469, 2000.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 123-129, 2003.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, F. H., QI, G., YANG, R. T. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.*, 56, 111–126, 2005.
- LI, Z., XIE, K., SLADE, R.C.T. High selective catalyst CuCl/MCM-41 for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. *Appl. Catal. A: Gen.*, 205, 85–92, 2001.
- MORETTI, G., DOSSI, C., FUSI, A., RECCHIA, S., PSARO, R. A comparison between Cu-ZSM-5, Cu-S-1 and Cu-mesoporous-silica-alumina as catalysts for NO decomposition. *Appl. Catal. B: Environ.* 20, 67–73, 1999.
- OLIVEIRA, A. M. PERGHER S. B., MORO, C. C., BAIBICH, I. M. Decomposição do NO sobre Cu suportado em zeólitas. *Quim. Nova*, v. 27, n° 2, p. 226-230, 2004.
- RAO, R.S., BAKER, T.K., VANNICE, A. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. *Catalysis Letters*, 60, 51–57, 1999.
- SHIBATA, W., SEFF, K. Pb^{2+} exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6 and 7. *Zeolites*, 19(1), 87–89, 1997.
- URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., MARTINS L., PEGUIN R.P.S., BATISTA M.S.. Identification of extra-framework species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure. *Materials Research*, v. 5, n° 3, p. 321-327, 2002.
- TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2487 – 2496, 2002.
- WANG, X., CHEN, H., SACHTLER, W.M.H. Catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 26, p. L227-L239, 2000.
- YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons, New York, NY*, 2003.
- YANG, R. T., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, F. H. Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions. *Science*, 301, 79 – 81, 2003.
- YANG, R. T., TAKAHASHI, A., YANG, F. H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 6236 – 6239, 2001.