

4. CONCLUSÕES

A alga marrom *Sargassum* sp demonstrou uma boa captação de cádmio em soluções sintéticas. Mesmo na sua forma "imobilizada" a alga apresentou uma boa estabilidade química, além de ter suas propriedades físicas e mecânicas melhoradas. Assim, a alga *Sargassum* sp tratada com formaldeído (37%) é uma boa alternativa no tratamento de efluentes líquidos contendo cádmio.

BIBLIOGRAFIA

1. BABICH, H., STOTZKY, G. Effects of cadmium on the biota: influence of environmental factors. *Advanced in Applied Microbiology*, v. 23, p. 55-117, 1978.
2. HOLAN, Z. R., et al. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 41, p. 819-825, 1993.
3. MESQUITA, L. M. S. Biosorção de cádmio por duas linhagens de *Micrococcus luteus*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
4. COSTA, A. C. A., et al. *In: First Labs Latin American Biodeterioration Symposium, 1992, Campos do Jordão, São Paulo.*
5. PORATH, J. *Methods in Enzymology*, v. 34, p. 13-30, 1974.
6. TAGER, A. Physical chemistry of polymers. 2. ed. Moscow: Mir Publishers, [s.d.].
7. MANO, E. B. Introdução a polímeros. s.l.: Edgard Blücher, 1985, p. 8.

PAINEL 22

Zeólitas NaY Trocadas com Terras-raras

Paula Bernadete de Moura Ferreira
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Fatima Maria Zanon Zotin
Orientadora, Eng^a Química, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos processos industriais envolvem etapas catalíticas, e a sua melhoria resulta da descoberta de rotas químicas mais específicas, usualmente envolvendo novos catalisadores. Um dos processos catalíticos mais utilizados atualmente é o de craqueamento, ou seja, a conversão de grandes moléculas de petróleo em hidrocarbonetos menores, principalmente aqueles incluídos na composição da gasolina (1).

Os primeiros processos de craqueamento não eram catalíticos, mas nos últimos 50 anos, muitos catalisadores foram desenvolvidos para esse fim e até hoje o processo catalítico vem sendo aplicado com sucesso. O maior advento na tecnologia de craqueamento nas últimas três décadas tem sido o desenvolvimento de catalisadores à base de zeólitas (1). As zeólitas são aluminossilicatos, naturais ou sintéticos. Sua estrutura é composta por canais e cavidades, ocupados por íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo, assim, intensa troca iônica (2).

Os catalisadores de craqueamento, de modo geral, devem ter uma alta seletividade aos hidrocarbonetos que compõem a

gasolina (especialmente aromáticos e isômeros do grupo alcanos), associada a uma baixa produção de gás e coque. Esses catalisadores perdem a atividade pela formação do coque em sua superfície (1).

Os primeiros catalisadores de craqueamento usados comercialmente em grande escala foram sílicas-aluminas amorfas e sílicas-magnésias. Em 1960 as zeólitas com íons Na^+ trocados com cátions de terras-raras foram adicionadas à matriz amorfa, melhorando a atividade e a seletividade dos catalisadores. Os novos catalisadores tinham notavelmente maior atividade, maior seletividade para gasolina e maior estabilidade hidrotérmica que os catalisadores amorfos usados até aquele momento (1).

Atualmente os catalisadores de craqueamento comerciais típicos são constituídos por dois componentes, a saber:

- (a) a zeólita - principal responsável pela atividade e seletividade do catalisador de craqueamento;
- (b) a matriz - responsável pelas propriedades físicas do catalisador, podendo ter alguma função catalítica.

A matriz pode ser de três tipos: ativa (por exemplo, a alumina), inerte (caulim) e sintética (3). A matriz tem uma atividade muito menor que os componentes zeolíticos; conseqüentemente a distribuição dos produtos e a atividade dos catalisadores comerciais contendo zeólitas podem ser atribuídas, principalmente, à pequena percentagem (10% a 20%) de zeólita presente (1).

O tipo de zeólita usada em processos de craqueamento é a faujasita (zeólita Y) com a fórmula química $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde $3 < w < 6$ e $x < 9$ (1). A estrutura da zeólita Y tem como unidade fundamental a sodalita, que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO_4^- e SiO_4^- . Esses octaedros são interligados através de prismas hexagonais. Cada unidade de sodalita é

ligada a outras quatro, numa configuração tetraédrica, pelos prismas hexagonais (2).

Para atuar como catalisador de craqueamento, a zeólita NaY deve ser convertida à forma ácida, porque a forma sódica é inativa à reação de craqueamento de petróleo. O conteúdo de sódio deve ser reduzido ao menor nível possível para obter-se alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons Na^+ podem ser trocados por outros cátions mono, di e trivalentes (como, por exemplo, os cátions de terras-raras) (2).

A troca iônica com cátions de terras-raras (RE^{3+}) depende do estado hidratado ou anidro da zeólita. A quantidade de água durante o processo é muito importante, pois os cátions de terras-raras se hidrolisam dentro das cavidades zeolíticas para formar complexos hidroxilados do tipo $[\text{RE}(\text{OH})_2^+]$ (sítios ácidos de Bronsted), que são responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas (4). Os sítios ácidos de Lewis são formados pela desidroxilação de dois sítios ácidos de Brønsted.

A presença dos cátions de terras-raras fortalecem a estrutura cristalina da zeólita e, apesar de reduzir o número de sítios ácidos, a atividade aumenta devido ao aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted, já que não há relação direta entre a atividade e os sítios ácidos de Lewis (5). Segundo Lemos *et al.* (5, 6), há duas possíveis explicações para o aumento da força dos sítios ácidos:

- (a) o campo iônico dentro da zeólita aumenta através da introdução de cátions trivalentes, favorecendo a dissociação das ligações ácidas O-H;
- (b) novos sítios ácidos são formados pela hidrólise da água de solvatação desses cátions.

As misturas tradicionais utilizadas para troca iônica nas zeólitas consistem, normalmente, de soluções de terras-raras ricas em La e Ce. A mudança do cenário mundial de fornecimento de terras-raras tem revelado que os usuários deverão se reestruturar para uma oferta de misturas de terras-raras mais

baratas, que apresentam uma composição consideravelmente diferente daquela observada nas misturas tradicionais. De fato, misturas ricas em neodímio e principalmente, praseodímio, vêm sendo oferecidas no mercado a preços bem mais acessíveis, indicando que, para o segmento dos catalisadores, deverá haver incentivo à pesquisa, com o intuito de se analisar a influência desses elementos nas propriedades dos catalisadores de craqueamento.

2. OBJETIVO

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito de várias terras-raras, principalmente as leves, em zeólitas, analisando-se seu comportamento em reações de craqueamento.

Na primeira etapa pretende-se selecionar a técnica mais adequada de preparação desses catalisadores. Duas técnicas são estudadas. Uma delas é a troca iônica direta entre a zeólita NaY e a solução de terras-raras (obtenção de NaREY). A outra consiste na obtenção da zeólita NH_4^+Y (por troca iônica entre NaY e solução de NH_4OH) e posterior troca com a solução de terras-raras (NH_4REY).

3. METODOLOGIA

As soluções de terras-raras (Sm, Gd, Nd e La) são preparadas a partir de seus óxidos, cuja abertura é feita utilizando-se uma solução de ácido nítrico concentrado e aquecimento. Essas soluções apresentaram um pH em torno de 1 e estão distantes do pH adequado à troca iônica (pH variando entre 3,5 e 4,0). Assim, ajustou-se o pH com uma solução de NH_4OH 10%.

A padronização da solução de terras-raras é feita usando-se uma solução de EDTA previamente padronizada e o indicador xilenol-orange. A alíquota analisada teve seu pH previamente ajustado com o indicador alaranjado de metila (0,4%) em álcool

e foi tamponada com uma solução de hexametileno tetraamina (10%).

As trocas iônicas com os cátions de terras-raras foram realizadas em dois tipos de zeólita a NaY e NH_4^+Y , seguindo o procedimento de Lemos *et al.* (5, 6).

Na troca iônica a partir da zeólita NaY, os cátions de terras-raras são introduzidos na zeólita pelo contato com a solução de terras-raras, durante 2 h à temperatura de 80°C. Em seguida, a mistura é filtrada a vácuo, e o filtrado é submetido à análise volumétrica. A zeólita trocada é seca durante 8 h à temperatura de 110°C e posteriormente calcinada durante 4 h à temperatura de 500°C, com velocidade de aquecimento de 2°C/min.

Na obtenção da zeólita NH_4^+Y os íons Na^+ são trocados por íons NH_4^+ que se decompõem à temperatura superior a 300°C, gerando a forma ácida (8). Neste trabalho as zeólitas NH_4^+Y trocadas com terras-raras somente foram calcinadas após as trocas iônicas, para gerar a zeólita RE^{3+}HY .

Na preparação da zeólita NH_4^+Y partiu-se de uma zeólita comercial NaY, fornecida pelo CENPES/PETROBRÁS. A troca iônica é executada pelo contato da zeólita NaY com a solução de NH_4NO_3 , com agitação, por uma hora. O procedimento de troca é repetido 8 vezes (3 vezes utilizando-se uma solução NH_4NO_3 1 M à temperatura ambiente e 5 vezes utilizando-se uma solução NH_4NO_3 2,2M, a 80°C) seguindo o procedimento de Lemos *et al.* (7). Após a troca a zeólita foi secada durante 8 h à temperatura de 110°C.

Na troca iônica com cátions de terras-raras, eles são introduzidos na zeólita NH_4^+Y pelo contato com a solução de terras-raras durante 2 h à temperatura de 80°C. Em seguida, a mistura é filtrada a vácuo e o filtrado é submetido à análise volumétrica. A zeólita trocada foi seca durante 8h à temperatura de 110°C e, posteriormente, calcinada durante 4 h à temperatura de 500°C, com velocidade de aquecimento de 2°C/min.

4. RESULTADOS

Os resultados referentes às trocas iônicas executadas diretamente com a zeólita NaY foram obtidos, considerando-se que a composição química da célula unitária da zeólita Y é $\text{Na}_{55}[(\text{AlO}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{137}]$, razão Si/Al=2,5 e que as relações de troca iônica são $3\text{Na}^+=1\text{TR}^{3+}$ e $1\text{Na}^+=1\text{NH}_4^+$.

Empregando-se a técnica volumétrica, foi possível obter a quantidade de terras-raras trocada na zeólita após a troca iônica. Sabendo-se o valor máximo de troca teórica, encontrou-se a porcentagem de troca real alcançada na zeólita NaY (Tabela 1).

Verifica-se que a porcentagem de troca iônica variou, o que poderia ser explicado por uma diferença no raio iônico hidratado dessas terras-raras. Entretanto, não é o caso, uma vez que esses raios são aproximadamente idênticos. A diferença observada deve-se provavelmente à água presente na zeólita. Apesar das trocas terem sido realizadas num período de 24 horas e a zeólita ter sido mantida seca em frasco bem fechado, provavelmente houve adsorção de água do ar, o que diminuiu a porcentagem de troca. Experimentos futuros serão devidamente planejados para evitar esse problema.

Tabela 1 - Porcentagem de troca iônica na zeólita NaY

Zeólita	pH da sol. de troca	(%) de troca iônica
SmNaY	3,71	55
GdNaY	4,06	55
LaNaY	3,83	45
NdNaY	3,73	39

No que se refere à troca iônica a partir da zeólita NH_4^+Y , a primeira etapa desse estudo tratou da obtenção da referida zeólita a partir de NaY. Para tanto, foram realizadas diversas trocas iônicas com NH_4NO_3 , visando-se atingir uma alta porcentagem de troca, com a eliminação quase completa dos íons Na^+ presentes na zeólita. A utilização de uma temperatura mais elevada durante a troca foi necessária para retirar os íons Na^+ localizados nas cavidades de difícil acesso. O acompanhamento da troca iônica com NH_4NO_3 foi feito

analisando-se os filtrados por absorção atômica, após as trocas (Tabela 2). As trocas iônicas com as soluções de NH_4NO_3 forneceram uma porcentagem de troca de 98%.

A posterior troca iônica com as terras-raras resultou nos valores apresentados na Tabela 2. Observa-se que são necessárias várias trocas iônicas para se atingir o valor aproximado de 42%, que, segundo Lemos *et al.* (5-7), proporciona catalisadores mais ativos. Essa maior dificuldade de troca iônica provavelmente deve-se à acidez mais elevada da zeólita NH_4^+Y .

Tabela 2 - Análise dos filtrados após troca iônica com NH_4NO_3

Trocas	Temp. (°C)	NH_4NO_3 (M)	Na^+ (g/l)
1A	ambiente	1,0	12,8
2A	ambiente	1,0	5,2
3A	ambiente	1,0	2,2
1B	100	2,2	1,9
1C	100	2,2	1,8
2C	100	2,2	1,8
3C	100	2,2	1,3
4C	100	2,2	0,86

Porcentagem de troca iônica na zeólita NH_4^+Y		
Zeólita	pH da sol. de troca	(%) de troca iônica
Sm NH_4^+Y^*	3,01	35,62
Gd NH_4^+Y^*	3,09	21,38
La NH_4^+Y	3,05	22,60
Nd NH_4^+Y	3,10	18,60

* Total de duas trocas

BIBLIOGRAFIA

1. LEMONIDOY, A.A., et al. *Laboratory evaluation procedures of fluid cracking catalysts*, Chimika Chronika, New Series, v. 20, p 139-158, 1991.
2. NASSAR, E.J. et al, Efeito do tempo de reação na incorporação de európio III em zeólita y por meio de reação no estado sólido. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 7, 1993, Gramado, RS. Anais. v. 1, p. 1-10.
3. ALMEIDA, M.B.B., SOUZA-AGUIAR, E.F. *Interação entre a zeólita e a sílica em catalisadores de craqueamento*. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 7, 1993, RS. Anais v. 1, p. 20-30.
4. ROSA, I.LV., SERRA, O.A. Zeólitas Y trocadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$: troca reversa com Na^+ e NH_4^+ , Química Nova, v. 16, n. 2, p. 85-88, 1993.
5. LEMOS, F. et al., Influence of the Cerium content of CeHY catalysts on their physicochemical and catalytic properties, Appl. Catal., v 29, p 43-54, 1987.
6. LEMOS, F. et al, *Influence of the lanthanum content of laHY catalysts on their physico-chemical and catalytic properties*, Appl. Catal., v. 39, p. 227-238, 1988.
7. LEMOS, F. et al, *Influence of cation content on the catalytic properties of PrNaY zeolites in the cracking of n-Heptane*, J. Mol. Catal., v 53, p. 265-273, 1989.

PAINEL 23

Biolixiviação de Ferro de Minerais Industriais

Sandro de Souza Gomes

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Luciana M. S. de Mesquita

Orientadora, Eng^a Química, M.Sc

DESTAQUE

1. INTRODUÇÃO

Minerais industriais, como o talco e o quartzo, podem ter sua qualidade comprometida pela presença de óxidos metálicos, o que limita a sua utilização. Essas impurezas podem ser extraídas por processos físico-químicos como a flotação, nem sempre suficientemente eficientes para que o mineral atinja a qualidade exigida em aplicações mais nobres. Para melhorar a qualidade do mineral e atingir os níveis exigidos, propõe-se, associar aos métodos físico-químicos, os métodos biotecnológicos, através da biolixiviação com microrganismos heterotróficos.

A biolixiviação de minerais oxidados, utilizando-se microrganismos heterotróficos, como fungos e algumas bactérias, baseia-se no fato de certos produtos do metabolismo, principalmente ácidos orgânicos, serem capazes de solubilizar metais de minerais oxidados. Esse processo pode ser considerado essencialmente químico, uma vez que não fornece energia ao microrganismo. Além disso, outros produtos excretados pelo microrganismo têm influência na lixiviação desses metais (1).