

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONÍTICA PILARIZADA COM PILARES MISTOS DE Al/Fe E IMPREGNADA COM Pd

M. V. C. SILVA¹, P. W. T. S. TORRES¹, J. L. FERREIRA², A. H. PIZARRO³ e C. B. MOLINA³

¹ Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

³ Universidad Autónoma de Madrid, Sección de Ingeniería Química

E-mail para contato: marcus.ufpa@yahoo.com.br

RESUMO – Bentonitas pilarizadas com pilares mistos de Al/Fe são excelentes catalisadores de reações de oxidação. Quando o Pd é impregnado, esses materiais se tornam catalisadores de reações de hidrodesscloração e oxidação ao mesmo tempo, por exemplo. Neste trabalho, uma bentonita norte-americana foi pilarizada com polihidroxocátions de Al e Fe, gerando a Al-Fe-PILC. Em seguida o Pd foi impregnado ao material, gerando a Pd-Al-Fe-PILC. As amostras foram caracterizadas por DRX, ATD/TG e pela análise de área superficial específica (ASE) pelo método BET. Houve um aumento do espaçamento basal da bentonita de 12,4 Å na amostra original para 17,81 Å na Al-Fe-PILC e 17,05 Å na Pd-Al-Fe-PILC. A ASE aumentou de 19,05 m²/g na amostra original para 173,49 m²/g na Al-Fe-PILC e 92 m²/g na Pd-Al-Fe-PILC. As estabilidades térmicas dos materiais foram bastante elevadas, com a desidroxilação (colapso parcial da estrutura) ocorrendo em torno de 678°C. O processo de pilarização ocorreu com sucesso e os materiais sintetizados possuem grande potencial para serem utilizados como catalisadores.

1. INTRODUÇÃO

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes ou pilares moleculares entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas (Luna e Schuchardt, 1999).

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da esmectita com água; troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico. Nessa última

etapa, os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Nos últimos anos, argilas pilarizadas têm sido bastante utilizadas como catalisadores de reações químicas, como por exemplo: oxidação de tartazina (Bankovic *et al.*, 2012), síntese de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (Mnasri *et al.*, 2012), pirólise catalítica de polietileno (De Stefanis *et al.*, 2013) e hidroisomerização do heptano (Kooli, 2014).

Argilas pilarizadas com pilares mistos são sintetizadas a fim de produzir materiais com estabilidade térmica mais elevada e para serem utilizadas em reações químicas mais específicas. Ultimamente diversos estudos estão sendo realizados com esses materiais, como por exemplo: Zr-Fe-PILC (Molina *et al.*, 2006) e Fe-Cr-PILC (Tomul, 2012) na oxidação catalítica de fenol, Al-Cu-PILC na oxidação de alaranjado de metila (Galeano *et al.*, 2010), Al-Fe-PILC para oxidação catalítica de 4-clorofenol (Catrinescu *et al.*, 2012) e Cr-Al-PILC na desidrogenação oxidativa de propano (León *et al.*, 2014).

Recentemente está sendo estudada a realização simultânea de reações de oxidação e hidroxidação de 4-clorofenol, com o objetivo de produzir compostos bem menos contaminantes e evitar a formação de subprodutos tóxicos (Yalfani *et al.*, 2011; Munoz *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2014). Para esses estudos, os autores utilizaram catalisadores que atuam simultaneamente nas duas reações citadas. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivar sintetizar e caracterizar uma argila bentonítica com pilares mistos de Al/Fe, que é muito utilizada em reações de oxidação. Objetivou-se também sintetizar e caracterizar um material que poderá ser utilizado em reações simultâneas de oxidação e hidroxidação, a partir da impregnação de paládio na bentonita pilarizada com pilares mistos de Al/Fe.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Processo de pilarização com Al/Fe e impregnação de Pd

A argila bentonítica utilizada nesse trabalho é proveniente da Fisher Scientific Company / USA. Para o processo de pilarização com Al e Fe, a primeira etapa realizada foi a preparação da solução pilarizante, pela adição lenta de NaOH (0,2 M) a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) misturada com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sob agitação magnética contínua à temperatura ambiente. A solução resultante foi mantida a uma temperatura de 90°C durante 3 horas e posteriormente mantida à temperatura ambiente por duas horas. A solução pilarizante foi adicionada lentamente à suspensão de argila (1% m/v), sob agitação magnética contínua à temperatura ambiente. Após esse processo de intercalação, a mistura foi lavada sucessivas vezes por agitação/centrifugação até condutividade próxima da água destilada. O produto sólido obtido foi seco a 60°C por 15 horas e calcinado a 350°C por duas horas. Em seguida, o material foi desagregado em almofariz, classificado abaixo de 0,15 mm (100 mesh) em peneiramento manual e recebeu o nome de Al-Fe-PILC. Essa metodologia teve como referência o estudo de Cañizares *et al.* (1999).

A Al-Fe-PILC sintetizada foi tratada com uma solução de PdCl_2 (dissolvido em HCl 1M), pelo método da impregnação (Vicente e Lambert, 2001). Em seguida a amostra foi seca a 25°C por duas horas e a 60°C durante 15 horas. Posteriormente, a amostra foi calcinada a

500°C por duas horas. Esse catalisador foi sintetizado com 1% em massa de Pd e recebeu o nome de Pd-Al-Fe-PILC.

2.2. Técnicas de caracterização

A amostra natural e os materiais sintetizados foram caracterizados por Difração de Raios-X, análise da área superficial específica pelo método BET e Análise Termodiferencial.

Difração de Raios-X: as análises foram realizadas em um Difrátômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ / θ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W / 60 kV), e filtro $K\beta$ de Níquel. As condições instrumentais utilizadas foram as seguintes: varredura de 3 a 75° em 2θ , voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02° em 2θ , tempo/ passo de 81 s, fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°, máscara de 10 mm e movimentação circular da amostra com frequência de 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore.

Área superficial específica (ASE): a área superficial específica foi obtida a partir de medidas de adsorção de N_2 a 77 K, usando analisador QUANTACHROME/Nova – 1200. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção, a partir das quais foram calculados os valores de ASE pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller). Antes das medidas de adsorção, as amostras passaram por pré-tratamento térmico a 200 °C por 2 h.

Análise Termodiferencial: as análises foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador. As amostras foram depositadas em cadinhos de alumina. A varredura iniciou na faixa de temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na bentonita utilizada nesse trabalho há a presença predominante da montmorillonita-esmectita, com a identificação dos seus três picos principais. Comparando os difratogramas da bentonita natural e da Al-Fe-PILC, pode-se verificar que o espaçamento basal – $d(\text{\AA})$ – das reflexões d_{001} passa de 12,4 \AA na natural para 17,8 \AA após a pilarização, como mostra a figura 1. O valor de d_{001} alcançado para a Al-Fe-PILC é similar aos obtidos por outros trabalhos empregando outras metodologias: Bankovic *et al.* (2012) alcançaram 17,4 \AA , Catrinescu *et al.* (2012) obtiveram 16,8 \AA e De Stefanis *et al.* (2013), 17,3 \AA . Após a impregnação com Pd, o espaçamento permaneceu praticamente constante, 17,7 \AA . Esse aumento no espaçamento basal é um indicativo de que os polioxidocátions de Al e Fe foram fortemente fixados nos espaços interlamelares da montmorillonita depois da calcinação, comprovando a eficiência do método de pilarização. Na Pd-Al-Fe-PILC, apesar do pico principal da montmorillonita apresentar um valor elevado de espaçamento basal, houve uma grande redução da cristalinidade e da intensidade, mostrando que grande parte dos pilares sofreram colapso, possivelmente devido a alta acidez da solução de $PdCl_2$ utilizada. Esse mesmo comportamento foi obtido por Oliveira *et al.* (2008).

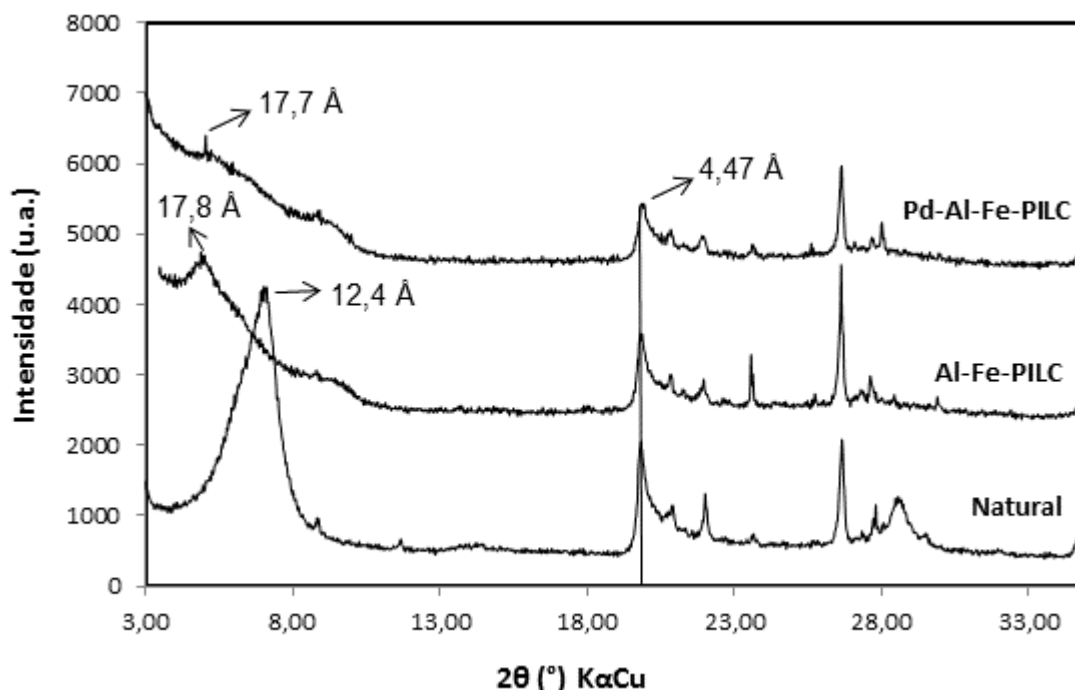


Figura 1 – Difrátogramas da amostra natural, Al-Fe-PILC e Pd-Al-Fe-PILC

De acordo com a tabela 1, verifica-se que com a pilarização o valor da área superficial específica (ASE) aumentou em mais de 9 vezes o valor da argila natural, passando de 19,05 a 173,49 m²/g, comprovando o sucesso do experimento. Essa é uma consequência da criação de microporos entre as lamelas da argila após a pilarização, surgindo uma porosidade regular. O valor de 173,49 m²/g obtido nesse trabalho para a Al-Fe-PILC foi ligeiramente maior do que os alcançados por Bankovic *et al.* (2012) e Catrinescu *et al.* (2012), com valores de ASE de 151 m²/g e 160 m²/g, respectivamente. Após a impregnação do Pd, houve uma significativa diminuição da ASE, com um valor de 92 m²/g. Esse mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos, em que após a impregnação de metais como Pd, Ce, Au, Cr, Pt e Rh, o valor da ASE diminui. Esse fato possivelmente ocorre devido aos metais se introduzirem nas camadas da argila e se depositarem nos poros (Oliveira *et al.*, 2008; Molina *et al.*, 2009; Alvarez *et al.*, 2012; Molina *et al.*, 2014; Mnasri-Ghnimi *et al.*, 2014).

Tabela 1 – Valores de Área Superficial Específica (ASE)

Amostra	ASE (m ² /g)
Natural	19,05
Al-Fe-PILC	173,49
Pd-Al-Fe-PILC	92,00

As curvas termodiferenciais da bentonita natural e das amostras modificadas são mostradas na figura 2. Na amostra natural, a perda de massa endotérmica em 101,2°C

corresponde à perda de umidade, enquanto a perda de massa endotérmica em 714,3°C corresponde a desidroxilação de esmectita pobre em ferro octaédrico, representando um colapso parcial da estrutura. Após essa temperatura, certamente o material perde parte de suas propriedades peculiares e suas aplicações catalíticas ficam comprometidas. Na região entre 800 e 1000°C, há a presença do pico duplo endo-exotérmico. O primeiro (endotérmico) corresponde à destruição total do retículo cristalino da esmectita e o segundo (exotérmico) à formação de novas fases (Aranha, 2007). Após o processo de pilarização e a impregnação de Pd, não se observaram grandes mudanças nos picos, porém existem certos deslocamentos na posição dos mesmos. O pico endotérmico em 714,3°C na bentonita natural apareceu em torno de 678°C na Al-Fe-PILC e Pd-Al-Fe-PILC. Apesar dessa ligeira diminuição da temperatura de desidroxilação, as amostras modificadas continuam apresentando elevada estabilidade térmica, propriedade fundamental para a catálise.

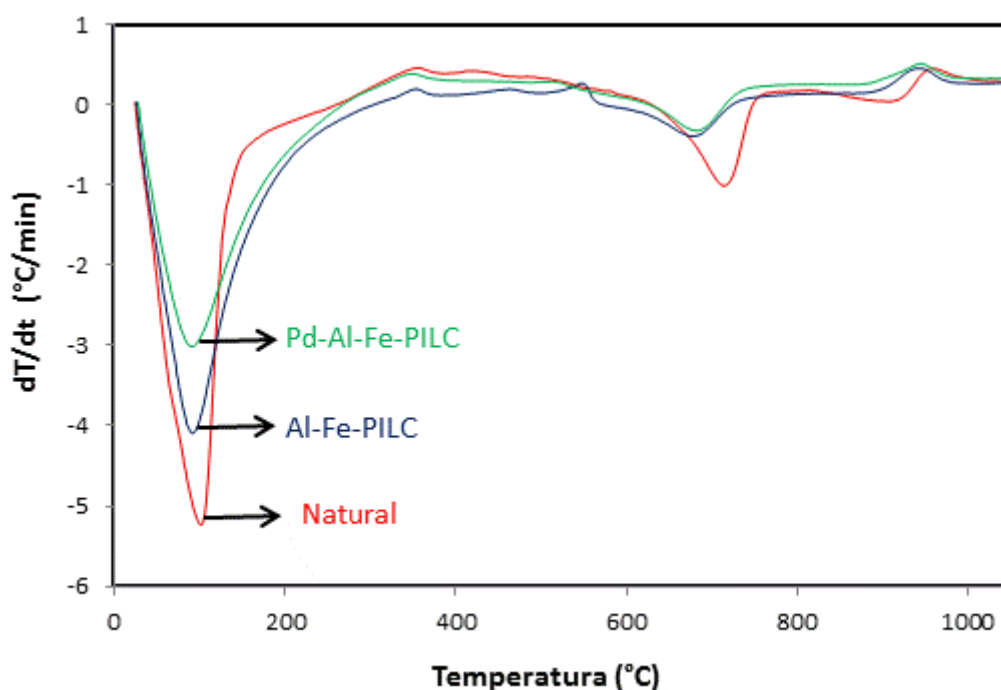


Figura 2 – Curvas termodiferenciais da amostra natural, Al-Fe-PILC e Pd-Al-Fe-PILC

4. CONCLUSÃO

Os materiais sintetizados apresentaram grandes espaçamentos basais, elevadas áreas superficiais específicas e estabilidades térmicas consideráveis. Os melhores resultados foram para a Al-Fe-PILC, indicando que esse material possui grande potencial de aplicação como catalisador de reações de oxidação, por exemplo. A Pd-Al-Fe-PILC apresentou valor de ASE menor que a Al-Fe-PILC e pelo seu difratograma, pode-se inferir que boa parte dos seus pilares se encontra colapsados. Entretanto o espaçamento basal da Pd-Al-Fe-PILC continuou sendo elevado, assim como sua estabilidade térmica, indicando que esse material possivelmente também possui potencial de aplicação como catalisador de reações simultâneas

de oxidação e hidrodesscloração, por exemplo. Testes catalíticos devem ser realizados para confirmar esses potenciais.

5. REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ, A.; MORENO, S.; MOLINA, R.; IVANOVA, S.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size. *Applied Clay Science*, v. 69, p. 22–29, 2012.

ARANHA, I. B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2007.

BANKOVIC, P.; MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.; MOJOVIC, Z.; JOVIC-JOVICIC, N.; ZUNIC, M.; DONDUR, V.; JOVANOVIC, D. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, v. 58, p. 73–78, 2012.

CAÑIZARES, P.; VALVERDE, J. L.; SUN-KOU, M. R.; MOLINA, C. B. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 267–281, 1999.

CATRINESCU, C.; ARSENE, D.; APOPEI, P.; TEODOSIU, C. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al–Fe PILC. *Applied Clay Science*, v. 58, p. 96–101, 2012.

DE STEFANIS, A.; CAFARELLI, P.; GALLESE, P.; GALLESE, F.; BORSELLA, E.; NANA, A.; PEREZ, G. Catalytic pyrolysis of polyethylene: A comparison between pillared and restructured clays. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 479–484, 2013.

GALEANO, L. A.; GIL, A.; VICENTE, M. A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, p. 271–281, 2010.

KOOLI, F. Porous clay heterostructures (PCHs) from Al₁₃-intercalated and Al₁₃-pillared montmorillonites: Properties and heptane hydro-isomerization catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 184, p. 184–192, 2014.

LEÓN, M. A. D.; SANTOS, C. D. L.; LATRÓNICA, L.; CESIO, A. M.; VOLZONE, C.; CASTIGLIONI, J.; SERGIO, M. High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr–Al pillared clay. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 336–343, 2014.

LUNA, J. F.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas – uma introdução. *Química Nova*, v. 22, p. 104–109, 1999.

MNASRI, S.; BESBES, N.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Étude de l'activité catalytique des argiles pontées aluminium, zirconium et cérium dans la synthèse du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane. *Comptes Rendus Chimie*, v. 15, p. 437–443, 2012.

MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al–Zr pillared clay. *Applied Clay Science*, v. 88–89, p. 214–220, 2014.

- MOLINA, C. B.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRÍGUEZ, J. J. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 29-35, 2006.
- MOLINA, C. B.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Pd-Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 214-223, 2009.
- MOLINA, C. B.; PIZARRO, A. H.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148-149, p. 330-338, 2014.
- MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Chlorophenols breakdown by a sequential hydrodechlorination-oxidation treatment with a magnetic Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Water Reserach*, v. 47, p. 3070-3080, 2013.
- OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K. Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. *Applied Clay Science*, v. 39, p. 218-222, 2008.
- SILVA, M. V. C.; PIZARRO, A. H.; MOLINA, C. B.; ZAMIAN, J. R.; CARVALHO, S. M. L. Remoção de 4-clorofenol de soluções aquosas empregando argilas pilarizadas: ação combinada de Hidrodescloração catalítica e Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio. *Scientia Plena*, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2014.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. M. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, p. 809-817, 2009.
- TOMUL, F. Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 380-390, 2012.
- VICENTE, M. A.; LAMBERT, J. F. Synthesis of Pt pillared clay nanocomposite catalysts from [Pt(NH₃)₄]Cl₂ precursor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, p. 4843-4852, 2001.
- YALFANI, M. S.; GEORGI, A.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; KOPINKE, F. Chlorophenol degradation using a one-pot reduction-oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 161-168, 2011.