

Lindomar Roberto Damasceno da Silva*

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Campus do Pici - Universidade Federal do Ceará - CP 6002 - 60451-970 - Fortaleza - CE

Luis Carlos Garla

Departamento de Química - FFCL-RP - Universidade de São Paulo - Av. Bandeirantes, 3900 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 18/11/97; aceito em 21/7/98

ACTIVITY AND SELECTIVITY OF CATALYSTS BASED ON MODIFIED KAOLIN. Studies of the use of a soil from river Pardo basin located at the Ribeirão Preto region, were realized with the aim of preparing catalysts. A clay, high purity kaolin type, was obtained after purification followed by treatment with acid and then calcined. The activity and selectivity of the catalysts were determined using cyclohexene as substrate. The majority of the catalysts obtained yield a conversion higher than 70%.

Keywords: activity and selectivity; kaolin modified; catalysts.

INTRODUÇÃO

O estudo das argilas como catalisadores é devido, principalmente, à indústria petroquímica, onde são utilizadas com grandes vantagens na produção de gasolina e como descolorante de óleo, embora o seu uso nos processos catalíticos seja limitado por suas características químicas e estruturais, e pelas possíveis alterações da sua superfície¹⁻³. As argilas apresentam comprovada atividade catalítica para muitas reações como craqueamento, desidratação e hidratação, condensação, adição e eliminação de cloro, isomerização e ciclização de compostos orgânicos e polimerização⁴⁻⁶. É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca iônica. Tratamentos térmicos e lixiviações ácidas, podem aumentar sua área específica e seu volume de poros, além de levar ao surgimento de sítios ácidos dos tipos de Lewis, nos átomos de alumínio, e de Brönsted, com força ácida, H_0 , elevada^{7,8}. Cerca de 75% dos processos químicos existentes usam argilas em alguma etapa do processo industrial de fabricação dos respectivos produtos finais⁹. Outro aspecto importante é a facilidade com a qual as argilas são encontradas¹⁰⁻¹².

Em vista do potencial químico do caulim, pretende-se realizar ensaios visando a obtenção de matrizes ácidas a partir de um caulim sedimentar, para catalisar reações de isomerização do cicloexeno, verificando a atividade e seletividade das matrizes obtidas.

PROCEDIMENTOS

A preparação das matrizes catalíticas foi realizada conforme os procedimentos apresentados no fluxograma da Figura 1.

A etapa de separação da argila se baseou em ensaio sedimentológico que consistiu na colocação em suspensão aquosa em uma proveta de 1 L, 30g do sedimento com ajuste do pH~10, através da adição de hidróxido de amônio para auxiliar na desfloculação da argila¹³. A mistura foi agitada vigorosamente durante 30 minutos, e em seguida foi deixada em repouso durante 16 horas e 30 minutos¹⁴. Este procedimento permitiu também, a determinação da distribuição dos diâ-

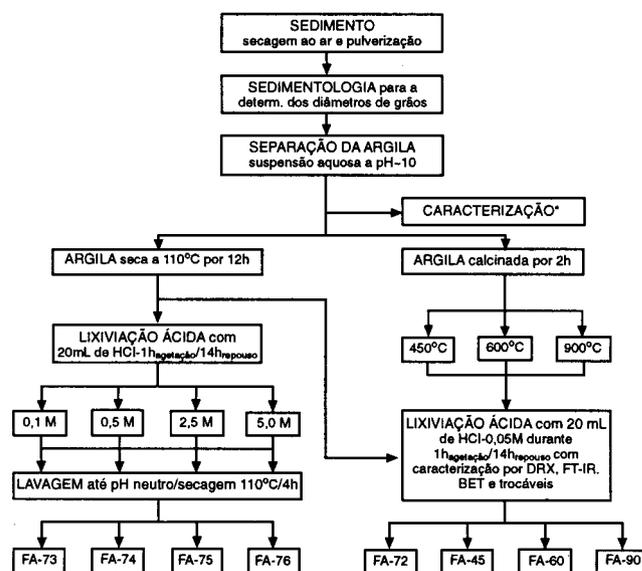


Figura 1. Obtenção de catalisadores ácidos a partir do caulim.

tros de partículas¹⁴⁻¹⁶. Decorrido este tempo, a suspensão até 10 cm de profundidade foi sifonada e seca em banho-maria. A fração de argila resultante, foi dividida em duas partes sendo uma delas submetida a lixiviações com ácido clorídrico em concentrações variando entre 0,1 e 5,0 mol.L⁻¹, resultando, respectivamente, nos catalisadores FA-73, FA-74, FA-75 e FA-76. A outra parte foi novamente dividida em outras quatro partes. Uma foi seca a 110°C, e as demais calcinadas, durante 2 horas, a 450°C, 600°C e 900°C. Após as calcinações estas amostras foram lixiviadas com ácido clorídrico 0,05 mol.L⁻¹, levando a obtenção dos catalisadores FA-72, FA-45, FA-60 e FA-90, respectivamente.

Após a obtenção de todos os catalisadores, foram realizadas caracterizações utilizando várias técnicas, como a difração de raios X, em um difratômetro modelo Universal X-Ray Diffractometer H2G 4/C da Carl Zeiss. As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de radiação $Cu_{K\alpha}$ 1,5423Å, operado a 36 KV e 20 mA. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet

E-mail: lindomar@dqi.ufc.br

modelo 5ZDX FT-IR, com diluições das amostras em KBr. As áreas específicas foram obtidas em um medidor de área CG 2000 da Instrumentos Científicos CG.

As determinações de acidez superficial foram realizadas fazendo-se passar amônia sob pressão, durante 10 horas, através dos catalisadores. Em seguida, purgou-se o excesso de gás com um fluxo de argônio. Todas as amostras saturadas com amônia também foram investigadas por espectroscopia na região do infravermelho. Este mesmo procedimento foi empregado no envenenamento dos sítios ácidos, com verificação do comportamento catalítico através das reações envolvendo o cicloexeno.

Os testes de atividade e seletividade dos catalisadores foram realizados sob condições de fluxo constante em um microrreator de leito fixo. Os gases de arraste utilizados foram o hidrogênio e o argônio sob fluxo de 0,5 L.h⁻¹ e velocidade de injeção do substrato de 0,65 mL.h⁻¹. Os produtos gasosos foram coletados e identificados por cromatografia em fase gasosa, em um cromatógrafo a gás CG500A com detector do tipo DIC, em uma coluna empacotada com 6 m de comprimento e diâmetro 1/8", tendo como suporte o Chromosorb P e fase estacionária composta com 20% de SE-30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a purificação e caracterização verificou-se que a argila era um caulim de elevada pureza, no qual apenas o argilomineral caulinita foi identificado. Este foi submetido a uma análise química total, para a determinação dos teores das espécies, Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti, cujos valores estão mostrados na Tabela 1. Os resultados desta análise indicaram a presença de 2,66% de ferro total. Essa espécie pode significar prejuízos para a atividade catalítica, pois a sua presença leva a formação de coque¹⁷. Esta, juntamente com os trocáveis, Na, K, Ca e Mg, podem ser lixiviadas com uma solução diluída de ácido¹⁸. Esta lixiviação leva a um aumento na concentração da espécie H⁺, que poderá representar um aumento na acidez de Brønsted. Além da lixiviação, foram realizadas calcinações em temperaturas que coincidem com as principais transformações térmicas pelas quais o caulim passa, quando aquecido a temperaturas de até 1000°C. A calcinação a 450°C levou a uma perda de massa de 10,07%; a 600°C o caulim perdeu 14,73% e a 900°C a perda foi de 15,33%. A calcinação a 450°C leva a argila a perder água, e dá início ao processo de desidroxilação; já a perda de massa a 600°C, se refere ao final dessa desidroxilação.

Nesta temperatura a caulinita passa a apresentar uma fase de baixa cristalinidade, a metacaulinita, como mostra a curva de difração de raio-X da Figura 2B, onde os átomos de alumínio estruturais assumem coordenação tetraédrica, tornando a estrutura mais vulnerável ao ataque ácido. A 900°C a metacaulinita sofre uma transição de fase, assumindo a estrutura do espinélio. Esta mudança implica na eliminação de um mol de SiO₂ por mol de mineral. Portanto, as alterações na composição química são respectivamente, 2Si₂Al₂O₅(OH)₄ (caulinita), 2Si₂Al₂O₇ (metacaulinita) e Si₃Al₄O₁₂ (espinélio)¹⁹. Estas mudanças puderam ser acompanhadas por difração de raios X, Figura 2 e espectroscopia na região do infravermelho, Figura 3. Hunt²⁰ observou que a secagem da caulinita acarreta uma diminuição da intensidade da banda em 3450cm⁻¹, referente às hidroxilas entre as folhas tetraédricas e octaédricas, e a forte banda em 1632cm⁻¹ é atribuída às hidroxilas interlamelares. O espectro B mostra alterações significativas nas bandas referentes às hidroxilas interlamelares, corroborando o processo de desidroxilação. Parte destas hidroxilas persiste, como mostram as bandas em 3699cm⁻¹ e 3621cm⁻¹, que só desaparecerão com as calcinações a partir de 600°C, espectros C e D. Estas alterações tem implicações fundamentais no funcionamento dos catalisadores, pois acarretam alterações na acidez e na textura dos mesmos.

As lixiviações às quais as amostras calcinadas foram submetidas, tiveram comportamentos diversos em relação a cada uma das espécies químicas removidas, como mostra a Tabela 2. A amostra FA-72, foi a que apresentou melhores resultados quanto à remoção de alcalinos e alcalinos terrosos. Este comportamento está relacionado com as propriedades intrínsecas da caulinita, que apresenta uma estrutura resistente ao ataque com ácido diluído ficando apenas as espécies livres susceptíveis a troca iônica. Nas amostras calcinadas, FA-45, FA-60 e FA-90, verifica-se uma inversão no comportamento de troca, onde o efeito é extremado em relação à desaluminização em função da desestruturação provocada pela calcinação. As amostras submetidas a lixiviações ácidas apenas, tiveram resultados crescentes com o aumento na concentração do ácido, favorecendo também a desaluminização. No entanto, a intensidade desta é muito menor do que a verificada para as amostras calcinadas. A consequência da lixiviação ácida pode ser acompanhada pelas curvas de difração de raio-X da Figura 4, e pelos espectros vibracionais apresentados na Figura 5. As bandas mais afetadas pelos tratamentos ácidos foram as das hidroxilas,

Tabela 1. Porcentagem de perda ao fogo e das espécies químicas presentes no caulim, determinadas por via úmida.

Perda ao fogo	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
16,08	0,04	0,72	0,20	0,19	2,66	43,82	34,85	1,18

Tabela 2. Espécies químicas presentes no sobrenadante após a lixiviação ácida com HCl 0,05 mol.L⁻¹.

Amostras	Espécies químicas removidas, µmoles						%Al removido
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	
Série ácida							
72	28	25	123	42	10	47	0,01
45	9	18	44	12	6	502	0,14
60	7	17	20	15	1	635	0,17
90	5	17	4	9	10	594	0,16
Série calcinada							
73	35	11	69	28	8	53	0,01
74	37	19	66	30	16	241	0,07
75	55	35	61	30	38	290	0,08
76	37	22	77	37	63	341	0,09

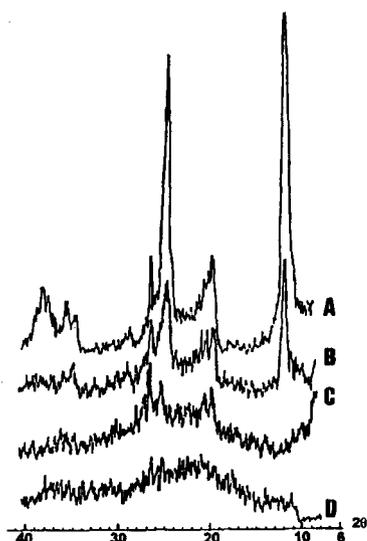


Figura 2. Curvas de difração de raio-X das amostras calcinadas. (A) 110°C; (FA-72); (B) 450°C (FA-45); (C) 600°C (FA-60) e (D) 900°C (FA-90).

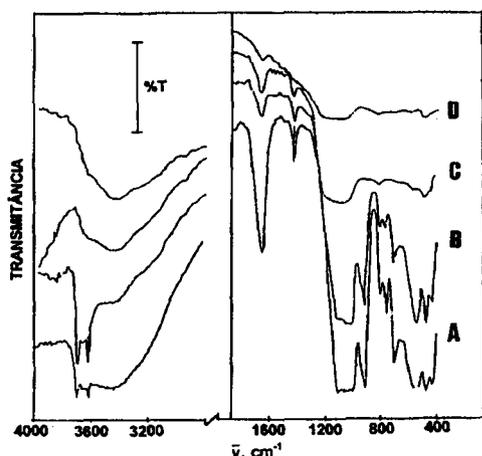


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinadas após lixiviação ácida. (A) FA-72; (B) FA-45; (C) FA-60 e (D) FA-90. A barra vertical equivale a 5% de transmitância.

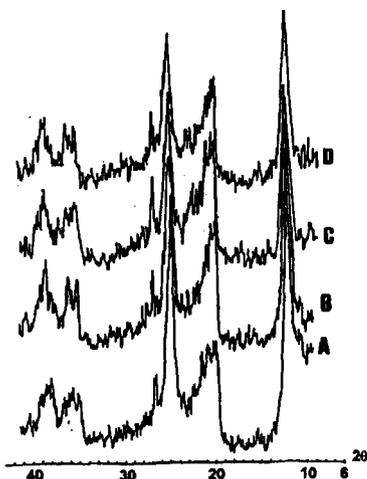


Figura 4. Curvas de difração de raio-X das amostras lixiviadas com ácido clorídrico. A) 0,1M (FA-73); (B) 0,5M (FA-74); (C) 2,5M (FA-75) e (D) 5,0M (FA-76).

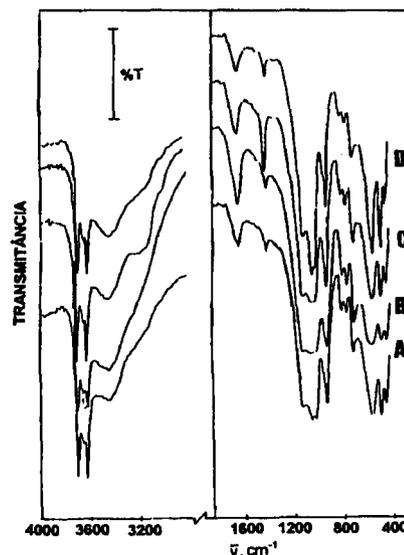


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras após lixiviação ácida. (A) FA-73; (B) FA-74; (C) FA-75 e (D) FA-76. A barra vertical equivale a 5% de transmitância.

principalmente aquelas presentes nos espaços entre as folhas de silicato e hidróxido, que aparecem em 1390cm^{-1} a 1650cm^{-1} . Observou-se ainda, alterações nas posições das bandas em 538cm^{-1} e em 469cm^{-1} , que são atribuídas aos acoplamentos Al—O e Si—O, que podem estar relacionados com a remoção dos óxidos livres e sais solúveis.

Como o desempenho dos catalisadores depende diretamente de suas áreas, associadas aos sítios catalíticos dispersos sobre as mesmas, foram realizadas determinações de área específica de todas as amostras preparadas, resultando nos valores mostrados na Tabela 3. Como os argilominerais são constituídos por micropartículas com estrutura lamelar, estes tendem a apresentar áreas específicas muito baixas em relação às dos suportes tradicionais como a sílica gel, a γ -alumina e o carvão ativo. A caulinita "in natura", além de apresentar área específica relativamente baixa, não é porosa. A área determinada para a caulinita foi de $61\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados encontrados para as áreas dos catalisadores obtidos, mostram que as preparações empregando apenas a lixiviação ácida, apresentaram áreas específicas maiores do que as amostras que sofreram calcinação. A lixiviação com ácido clorídrico $5,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que resultou no catalisador FA-76, levou a um aumento de 28% da área específica, em relação à caulinita. Já a diminuição da área para alguns catalisadores da série calcinada não era esperada, porém acredita-se que isto se deva ao uso de agentes químicos como o desfloculante hidróxido de amônio. Apesar dessa substância permitir uma melhor desagregação da argila, segundo Swartzen-Allen e Matijevic¹³, o uso do mesmo poderá levar a interações químicas do íon NH_4^+ com a argila, de difícil reversibilidade. Esta espécie desloca os trocáveis Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , e sendo mais volumosa, poderia alterar as propriedades texturais, como por exemplo, reduzindo a área específica. Por esta razão, tem havido ultimamente, a tendência em substituir a desagregação

Tabela 3. Valores de áreas específicas para os catalisadores.

Série Calcinada	Série Ácida		
Catalisador	Área, (m^2/g)	Catalisador	Área, (m^2/g)
FA-72	38	FA-73	65
FA-45	41	FA-74	66
FA-60	64	FA-75	72
FA-90	58	FA-76	78

química, por processos físicos que não destruam a estrutura dos argilominerais, como o ultra-som com potência de até 40KHz. No caso específico da amostra calcinada a 900°C, o abaixamento da área pode ser explicado pelas mudanças de fase.

Folhas de aluminossilicatos carregadas negativamente constituem bases conjugadas de oxilácidos, usualmente fortes, que se estendem indefinidamente em duas dimensões¹⁹. A superfície de uma argila pode ser fortemente ácida, onde os sítios ácidos de Brönsted são atribuídos às hidroxilas terminais e aos íons hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio interlamelares. A alta acidez é devido principalmente a estes últimos, e a medida desta acidez é feita tendo por base a função de Hammett expressa em H_0 . Lavando-se a argila com ácido mineral ocorre um aumento da acidez superficial, que no caso do HCl, é de $-6H_0$ a $-8H_0$, o que é atribuída às trocas catiônicas que ocorrem durante o tratamento^{7,13,21}. Para se medir a acidez superficial dos catalisadores utilizou-se amônia, que permite distinguir entre os sítios de Lewis e de Brönsted. Os espectros da Figura 6-I, mostram fracas absorções na região de 1430 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} , que correspondem ao ν_{N-H} assimétrico, para adsorção sobre os sítios de Lewis, e absorções na região de 1600 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} , correspondem ao ν_{N-H} assimétrico para adsorções sobre os sítios de Brönsted. A maior acidez está associada ao aumento da intensidade das bandas características de cada sítio ácido. Com isso, os catalisadores FA-45 e FA-60, resultantes das calcinações a 450°C e 600°C, foram os que apresentaram maior acidez, que é atribuído às modificações estruturais que estes tratamentos térmicos causaram à caulinita. Os catalisadores da série ácida, apresentaram acidez variável, Figura 6-II, porém associada à severidade (concentração) da lixiviação com aumento gradativo dessa acidez.

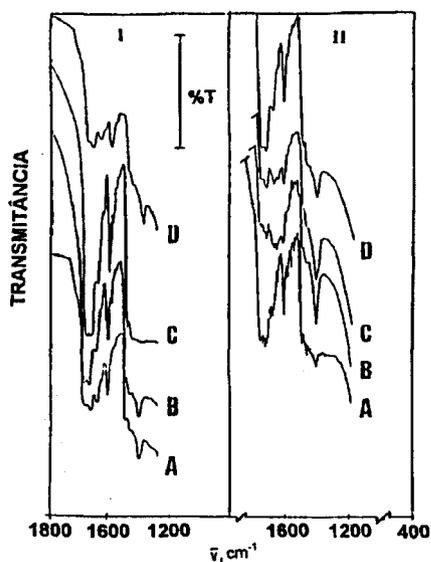


Figura 6. Bandas de absorção na região do infravermelho para a amônia adsorvida nos sítios ácidos dos catalisadores. I - Série calcinada: (A) FA-72; (B) FA-45; (C) FA-60 e (D) FA-90. II - Série ácida: (A) FA-73; (B) FA-74; (C) FA-75 e (D) FA-76. A barra vertical equivale a 5% de transmitância.

AValiação DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Foram efetuados testes de conversão do substrato na ausência do catalisador, Figura 7, com aumento gradativo da temperatura, desde 50°C até 500°C e verificou-se que praticamente não ocorreu conversão térmica, com isso, os resultados obtidos foram atribuídos unicamente, aos catalisadores. A Figura 8 apresenta um cromatograma típico do cicloexeno e outro da análise dos produtos da conversão catalítica. Os principais produtos identificados são o 2-metilpenteno-1, o metilciclopentano e o cicloexano.

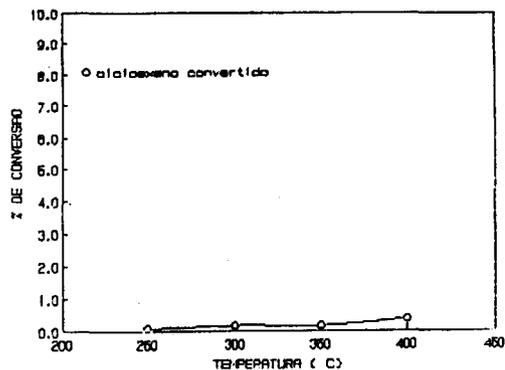


Figura 7. Conversão térmica do cicloexeno.

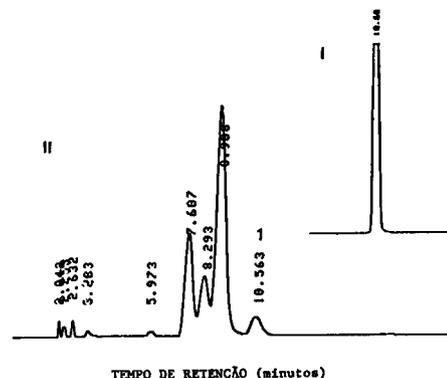


Figura 8. Cromatogramas típicos. I - Cicloexeno; II - Produtos de reação. I - Cicloexeno. Os valores apresentados são os tempos de retenção em minutos.

Nas Figuras de 9 a 12, expõe-se uma comparação entre os desempenhos dos catalisadores preparados. Observa-se um aumento na conversão de cada catalisador com o aumento gradativo da temperatura, Figura 9 e 11. Verifica-se que a capacidade conversora está associada à preparação dos catalisadores.

Para a série calcinada, Figura 9, o catalisador FA-60 é o mais ativo nas temperaturas de 200 a 350°C, e na temperatura de 400°C sua conversão é quase igual a apresentada pelo catalisador FA-45. O catalisador FA-90, ao contrário, teve conversão muito reduzida, até mesmo a 400°C, fato que pode ser justificado pela calcinação a 900°C, que leva a estrutura da caulinita ao colapso, diminuindo a área específica e a capacidade de troca iônica, e isto faz com que a atividade seja menor que a dos catalisadores FA-45 e FA-60, em todas as temperaturas. Como a única diferença que existe na preparação desses catalisadores é a temperatura de calcinação, pode-se atribuir o melhor desempenho do catalisador, às mudanças de fase. Ainda para a série calcinada, verifica-se que não ocorre uma desativação apreciável dos catalisadores com o tempo, Figura 10, que aliado à alta conversão, indica que os catalisadores FA-45 e FA-60 apresentam boa atividade catalítica.

Acredita-se que o declínio verificado nas atividades dos catalisadores FA-72 e FA-90, nas primeiras horas de corrida, possa estar relacionado com a formação de uma substância escura e oleosa, com aspecto de óleo lubrificante queimado, dentro do reator, que em contato com o leito catalítico levou a uma redução na atividade, mas que devido a temperatura do forno, 400°C, foi sendo volatilizada com o tempo, e com isso, desimpedindo o fluxo dos produtos da conversão catalítica. Esta substância também foi detectada nos testes com os outros dois catalisadores, o FA-45 e o FA-60, porém com muito menos intensidade, não sendo suficiente para provocar um declínio na atividade inicial.

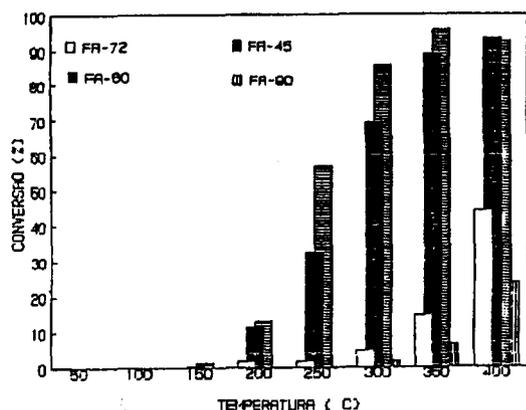


Figura 9. Variação da conversão do cicloexeno para os catalisadores da série calcinada em função da temperatura.

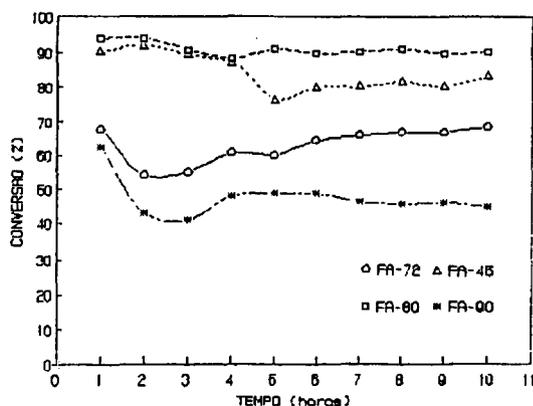


Figura 10. Variação da conversão do cicloexeno para os catalisadores da série calcinada em função do tempo.

Para a série ácida, Figura 11, verifica-se que as atividades de conversão crescem com o aumento da concentração do ácido usado na lixiviação. Isso é válido para cada uma das temperaturas utilizadas. Como na série calcinada, a conversão para a série ácida aumenta com o aumento da temperatura, mas se observa que abaixo de 200°C, praticamente não existe conversão do substrato, e que mesmo nessa temperatura a conversão é muito baixa. Isto está, possivelmente, associado ao fato dos tratamentos ácidos não terem sido tão drásticos, a ponto de realizar uma grande desaluminização da caulinita usada na preparação dos catalisadores. Caso isso ocorresse, haveria um aumento apreciável na conversão⁴.

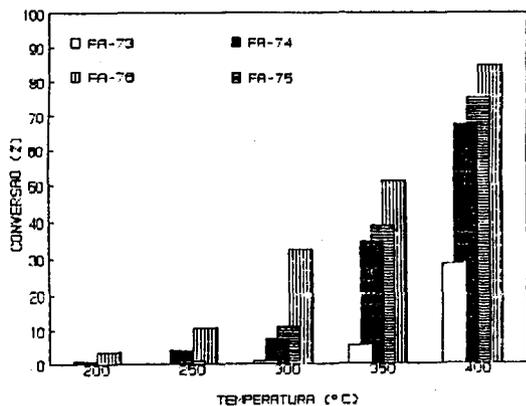


Figura 11. Variação da conversão do cicloexeno para os catalisadores da série ácida em função da temperatura.

Para a série ácida, Figura 12, também se observa que não ocorre desativação significativa com o tempo. Esse fato, aliado a alta conversão, indica que os catalisadores dessa série, apresentam boa estabilidade e atividade na conversão do cicloexeno.

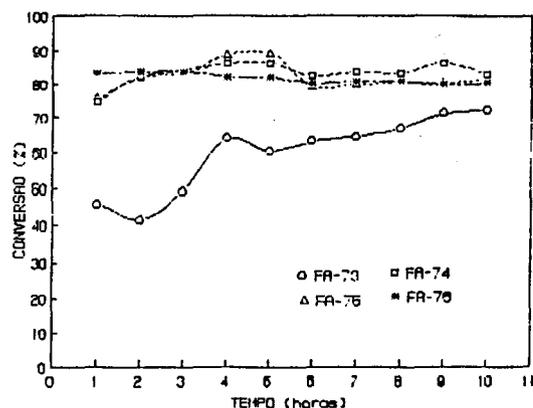


Figura 12. Variação da conversão do cicloexeno para os catalisadores da série ácida em função do tempo.

O envenenamento dos sítios ácidos pela amônia, Figura 13, impediu as reações de conversão do substrato, ressaltando a importância desses sítios na realização dessas reações.

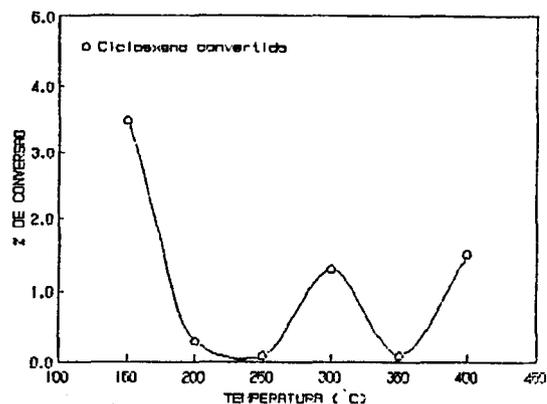


Figura 13. Variação da conversão do cicloexeno e da seletividade, em função da temperatura em fluxo contínuo de hidrogênio e do substrato, para o catalisador FA-72 envenenado com amônia.

CONCLUSÕES

As lixiviações favoreceram o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted. E através dos testes de conversão catalítica verificou-se que as alterações estruturais, decorrentes dos tratamentos térmicos, afetaram o desempenho dos catalisadores.

Acredita-se que os baixos valores de área específica obtidos para os catalisadores da série calcinada, são consequência das alterações estruturais, da caulinita.

Os metais presentes não se caracterizam como sítios catalíticos, visto que o envenenamento do catalisador não induz a nenhum tipo de conversão.

Finalmente, existem fortes razões para acreditar que argilas caulínicas sejam bons materiais para a obtenção de catalisadores com elevada atividade catalítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FINEP por terem financiado esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. Grim, R. E.; *Applied Clay Mineralogy*, 1962, McGraw-Hill, New York.
2. Miale, J., Chen, Y.; Weisz, P. B.; *J. Catal.* **1996**, 278.
3. Vieira-Coelho, A. C.; Santos, P. S.; *R. Bras. Eng. Quim.* **1988**, XI.
4. Martins, R. L.; Macedo, J. C. D.; In *Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1987, Rio de Janeiro.
5. Theocharis, C. R.; Jacod, J. K.; Gray, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **1988**, 84,1509.
6. J. C. D. Macedo, PI 8804981, 1988.
7. Helsen, J.; *J.Chem. Educ.* **1982**, 59, 1063.
8. Benesi, H. A.; Winquist, B. H. C.; *Advances in Catalysis* **1978**, 27, 97.
9. Vieira-Coelho, A. C.; Santos, P. S.; *B. técn. PETROBRÁS* **1988**, 31, 143.
10. Alves, A. J. O.; Ribeiro, M. R.; *Rev. Bras. Cie. Solo* **1995**, 19, 297.
11. Batista, M. A.; Dos Santos, M. C.; *Rev. Bras. Cie. Solo* **1995**, 19, 287.
12. Moniz, A. C.; Oliveira, J. B.; Curi, N.; *Rev. Bras. Cie. Solo* **1995**, 19, 375.
13. Swartzen-Allen, S. L.; Matijevic, E.; *Chem. Rev.* **1974**, 74, 385.
14. Suguio, K.; *Introdução à Sedimentologia*, 1973, Ed. Edgard Blucher Lt-EDUSP, São Paulo.
15. Baid, B. Y.; Valadares, J. M. A.; *Análise dos Elementos Maiores de Rochas, Argila e Solos*, 1975, Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas-SP.
16. EMBRAPA-SNLCS, 1974; *Manual de Métodos e Análise de Solos*, São Paulo.
17. Rengasamy, P.; Krishna, G. S. R.; Sarma, V. A. K.; *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 211.
18. Rengasamy, P.; Krishna, G. S. R.; Sarma, V. A. K.; *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 211.
19. Brindley, G. E.; Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, 1975, Mineralogical Soc. Monograph, New York.
20. Hunt, J. M.; Eisher, M. P.; Bonham, L. C.; *Anal. Chem.* **1950**, 22, 1478.
21. Turner, R. C.; Brydson, J. E.; *Soil Sci.* **1967**, 103, 111