

CARATERIZAÇÃO DA PALIGORSQUITA PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE CATALISADORES

Parra-Silva, J.¹; Silva, A.C.¹⁻²; Acchar, W.³; Mello-Castanho, S. R. H.¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), ²Consulmat Produtos Técnicos, Industria e Comercio Ltda, ³Univ. Federal do R. Grande do Norte (UFRN).
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brasil. e-mail: srmello@ipen.br

RESUMO

A reforma catalítica na indústria química e petroquímica visa melhorar o rendimento em seus processos. Os catalisadores empregados são suportados por substratos química e termicamente resistentes, o que torna interessante o uso de uma argila do tipo filosilicato. As características físico-químicas da paligorsquita a faz interessante candidata para esta aplicação. A paligorsquita é um filosilicato com estrutura T:O:T, fibrilar $[(Al,Mg)_{10}Si_{16}O_{40}(OH)_4(OH_2)_8 \cdot 8H_2O]$, e está presente em significativas reservas no nordeste do país. Estas argilas também permitem realizar a substituição do Mg^{2+} por cátions metálicos como, por exemplo, o Cu ou o Ni e, posteriormente ser estabilizada por tratamento térmico. Este trabalho com vista a verificar a aplicação das argilas do tipo paligorsquita em suporte de catalisadores, apresenta a caracterização deste material por diversas técnicas (DRX, FT-IR, BET e MEV). Os resultados obtidos quando comparados com aos da literatura indicaram o promissor uso da paligorsquita para emprego como suporte de catalisadores.

Palavras chave: Catalise, filosilicatos, paligorsquita.

1.INTRODUÇÃO

Um dos aspectos mais importantes, porém em geral pouco lembrado no contexto do desenvolvimento sustentável, consiste na eficiência dos processos

industriais de síntese química e de conversão termoquímica para geração de energia, ou seja, quanto mais eficientes estes processos, maior será o benefício direto pela redução de emissões de sub-produtos indesejáveis (gerados por reações incompletas) e o benefício indireto pelo melhor aproveitamento de matéria prima e energia neste processo, mitigando assim os danos ambientais devidos a extração destes insumos do ambiente.

Catalisadores são utilizados para a melhoria de rendimento das reações em processos químicos ou petroquímicos, assim como em reações nos processos para obtenção de energia, seja pelo aumento de eficiência da simples queima direta do combustível ou na obtenção de energia por reações eletroquímicas (células a combustível, por exemplo). O artifício da catálise encontra ainda importante aplicação, no tratamento de efluentes líquidos e gasosos para formas ambientalmente compatíveis.

Existe uma infinidade de tipos de catalisadores, contudo, em quase todos eles há a necessidade que estes sejam ancorados de forma eficiente no equipamento de processo, o que significa que o material utilizado para a fixação física do catalizador deva suportar condições de trabalho árduas, as quais envolvem corrosão química e temperaturas elevadas. Neste contexto os filossilicatos consistem em uma interessante alternativa, que reúne eficiência e baixo custo. O volume potencial de uso destes silicatos torna a sua extração e utilização em um interessante vetor econômico. Considerando-se a Paligorsquita como candidato a filossilicato para suportar catalisadores metálicos, além da importância tanto tecnológica como econômica acima descrita, por ser um mineral que ocorre na região nordeste do Brasil (Guadalupe - Piauí), adquire importância social por ser potencial agente de desenvolvimento regional. O impacto ambiental da extração desta argila é minimizado por se tratar de mineral não tóxico e a região de ocorrência possuir clima semiárido, o que reduz o custo para manter a mineração ambientalmente sustentável. Desta forma, seu uso atende todos os aspectos do “Triple botton line”, ou seja, ambiental, econômico e social.

Os filossilicatos em geral apresentam as características mais importantes necessárias aos materiais para a utilização como suportes nos catalisadores, tais como: alta área superficial específica, alta porosidade, alta seletividade e integridade

físico-química em diversos meios, entre outras. Desta forma estes materiais têm sido estudados mostrando para uso em processos catalíticos utilizados pela indústria, indicando bons resultados ⁽¹⁻¹¹⁾.

Entre os filossilicatos, a Paligorsquita (Atapulgita) caracteriza-se por sua estrutura do tipo 2:1, ou seja, apresenta com folhas de tetraedros de óxidos de silício unidas por uma folha central de octaedros de óxidos de magnésio e alumínio. Estão presentes na folha octaédrica os cátions Mg (II) e Al (III), podendo ocorrer com o átomo de alumínio, a substituição isomórfica por cátions Fe(II), Fe(III), Ti (IV), Mn (IV) ou ainda em alguns casos a posição ficar vazia. Em se tratando de um mineral natural, a presença de impurezas é comum, o que dificulta caracteriza-lo por simples análise química, contudo, a forma estrutural atribuída à Paligorsquita é $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O$ ⁽¹²⁾ e $Mg_{10}Si_{16}O_{40}(OH)_4(OH_2)_8.8H_2O$ representa sua célula unitária ⁽¹³⁾. As fig. 1 e 2 mostram o arranjo estrutural da Paligorsquita.

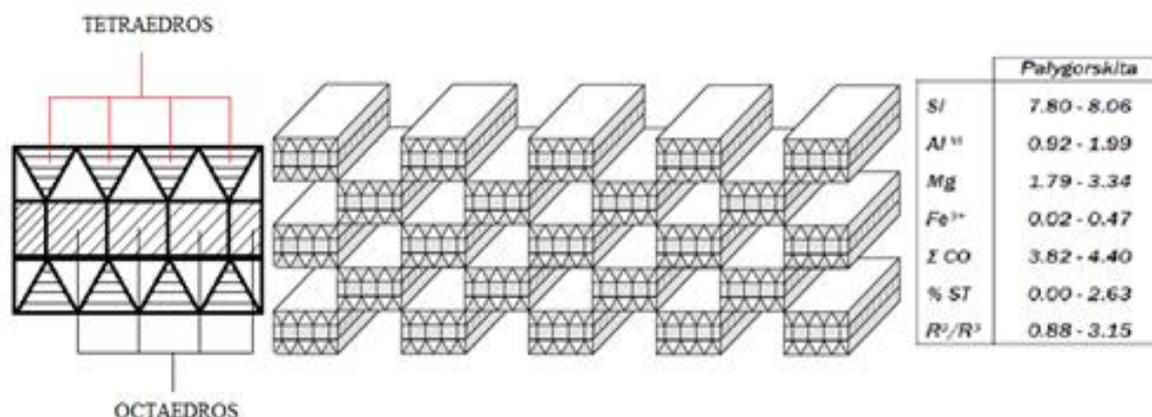


Figura 1 – Representação da estrutura T:O:T da Paligorsquita, onde estão indicados os parâmetros estruturais dos cátions

Na capa octaédrica, 80% das posições são ocupadas, principalmente por cátions Mg, Al e Fe, distribuídos na relação 1:1 de R²⁺/R³⁺.

Tal arranjo da Paligorsquita, favorece as seguintes propriedades de interesse para o uso como suporte de catalisadores ⁽¹⁰⁾:

a) **Baixa dimensionalidade**: A bidimensionalidade dos canais porosos presentes na estrutura das argilas faz que as moléculas situadas nos mesmos tenham mais

propensão para chocarem-se entre elas do que poderiam fazer em três dimensões, tendo lugar o incremento da reatividade.

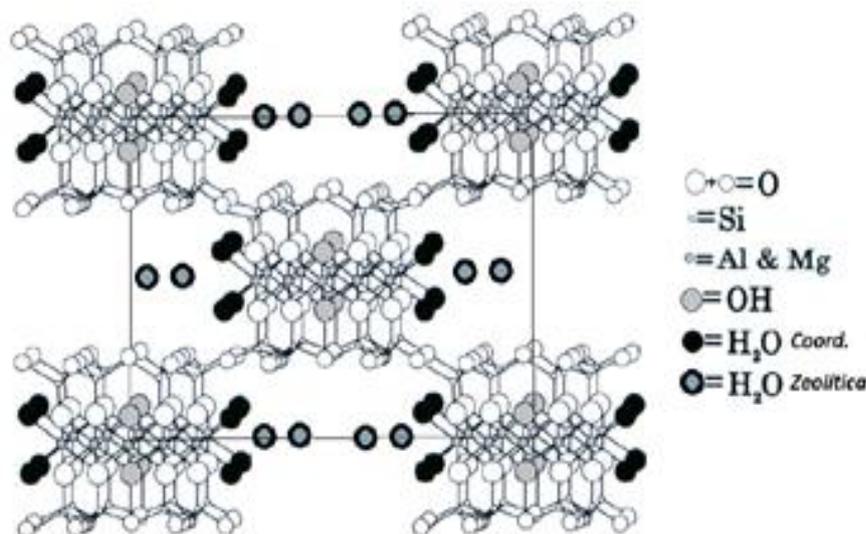


Figura 1 – Representação da estrutura cristalina da Paligorsquita

b) Acidez tipo Brønsted: A presença de cátions como Al³⁺, Fe³⁺ ou Cr³⁺, nas interlâminas proporciona acidez de Brønsted que facilita a catálise de um bom número de reações. A atividade redox das argilas pode ser obtida mediante a intercalação de cátions ativos no espaço interlaminares, como Cu²⁺ ou Fe³⁺.

c) Seletividade de tamanho e/ou forma: A pilarização desta argila forma canais moleculares que impõem seletividade de forma e tamanho às moléculas a serem catalisadas nas reações.

d) Catálise inorgânica: Os minerais argilosos são historicamente conhecidos como catalisadores de reações orgânicas, e recentemente se tem documentado também seu uso em catálise de reações inorgânicas, como por exemplo na troca substitucional em complexos de Cr(III) e Co(III), onde as argilas parecem atuar como catalisadores intercambiando prótons.

e) Alta superfície específica: Devido a esta propriedade, as argilas podem atuar como excelentes suportes de espécies reativas, e também podem proporcionar vários tipos de centros coativos com as espécies suportadas.

Algumas modificações físico-químicas das argilas, particularmente a intercalação/ pilarização, permitem uma melhora destas propriedades dos sólidos, favorecendo sua utilização catalítica em muitas reações de grande importância

industrial⁽¹⁰⁻¹¹⁾. Com isso, o estudo das aplicações catalíticas das argilas, tanto naturais como modificadas, se tem incrementado notavelmente nas últimas décadas.

O presente trabalho está centrado na caracterização da argila tipo Paligorsquita, para fornecer subsídios à escolha do processo de tratamento desta, afim de torna-la adequada ao emprego como suporte de catalisadores para reações químicas, termoquímicas ou eletroquímicas.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada Paligorsquita extraída da região de Guadalupe- Piauí, O material após secagem a 90°C durante 72h foi pulverizado (65 mesh, < 210µm) e calcinado à 400°C durante 24 horas para eliminação de material orgânico.

A caracterização da mesma foi realizada utilizando as técnicas de Difração de raios-X (DRX – Higaku Multiflex), Espectrometria de infra-vermelho com a transformada de Fourier (FT-IR - Thermo Nicolet - Nexus 870 FT-IR), área superficial específica (BET - NOVA 1200) e, Microscopia eletrônica de varredura (MEV – Hitachi Tabletop TM3000).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Fig.3 é mostrado o difratograma de raios-X da Paligorsquita natural. No difratograma da figura foi obtido no intervalo 2θ entre 5° a 80°, com taxa de varredura de 2°/min. e tempo total de exposição de 40 minutos. Nele podemos observar que as principais reflexões referentes à Paligorsquita, quartzo e dolomita foram identificadas com o auxílio das fichas cristalográficas das fichas JCPDF de nº 82-1873, 3-444 e 75-1763, respectivamente. A região referente à reflexão de maior intensidade da paligorsquita d(110) está localizada aproximadamente em 8,50°. Outras reflexões características deste argilomineral presentes no difratograma e de menor intensidade, também foram identificadas como a d(200) em 14,00° e d(400) em 28,10°, bem como a região próxima em 26,65° que é característica da presença de quartzo e estão bem documentadas na literatura⁽¹⁴⁻¹⁷⁾.

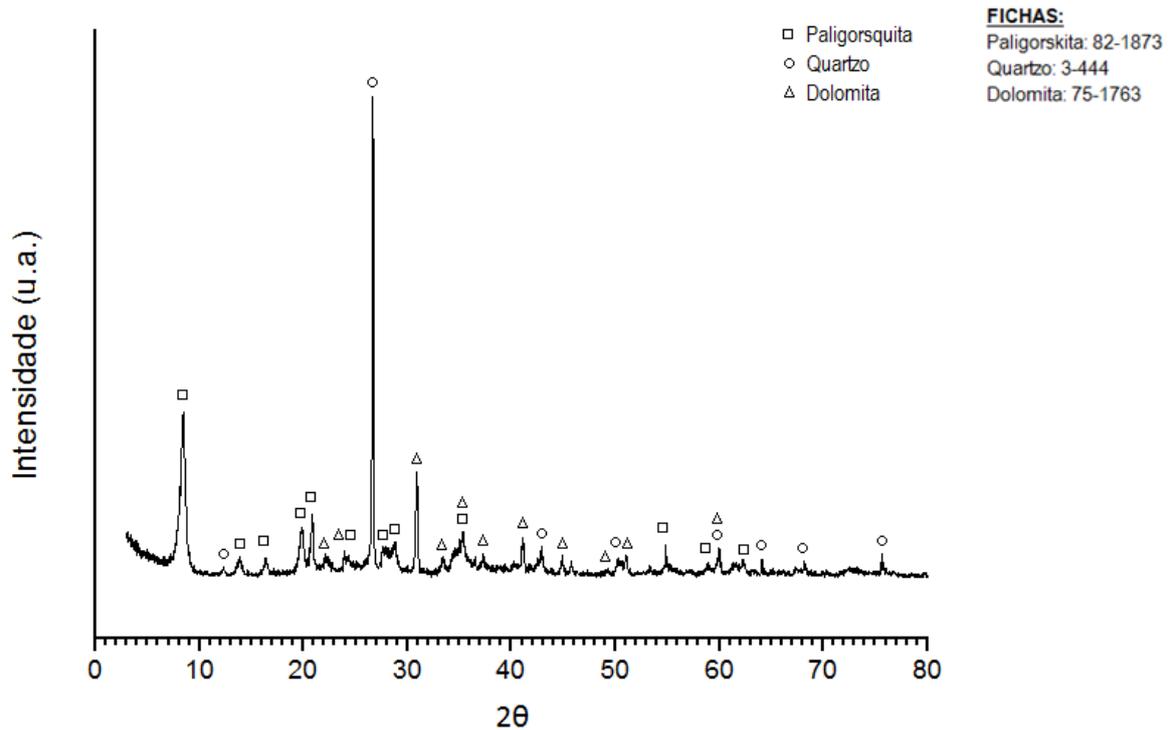


Figura 3 – Difratograma de raios-X da Paligorsquita natural

Perfil cristalino da amostra da Paligorsquita estudada apresenta uma alta cristalinidade, estando presentes praticamente Paligorsquita, Dolomite e Quartz, sendo a reflexão d(110) da Paligorsquita de maior intensidade em relação à reflexão do quartz e dolomite, o que sugere uma alta pureza na amostra.

A Fig.4 mostra um espectrograma obtido por FT-IR da Paligorsquita natural. Neste espectrograma podemos observar picos relativos a ligações que indicam uma ampla associação de tetraedros de sílica (pontos indicados por 1 e 7 na fig. 4) e ligações que indicam a presença metais formando silicatos (ponto indicado por 3 na fig. 4). Ainda pode ser observada a interface destes metais com a capa de tetraedros de SiO₂ (pontos indicados por 4, 5 e 6 na fig. 4). Parte dos metais parece não fazer da estrutura, representando impurezas (ponto indicado por 2 na fig. 4). A ligação da água estrutural deste tipo de argila foi também identificada (ponto indicado por 8 na fig. 4). Estes resultados são compatíveis com a estrutura esperada para este tipo de filossilicato.

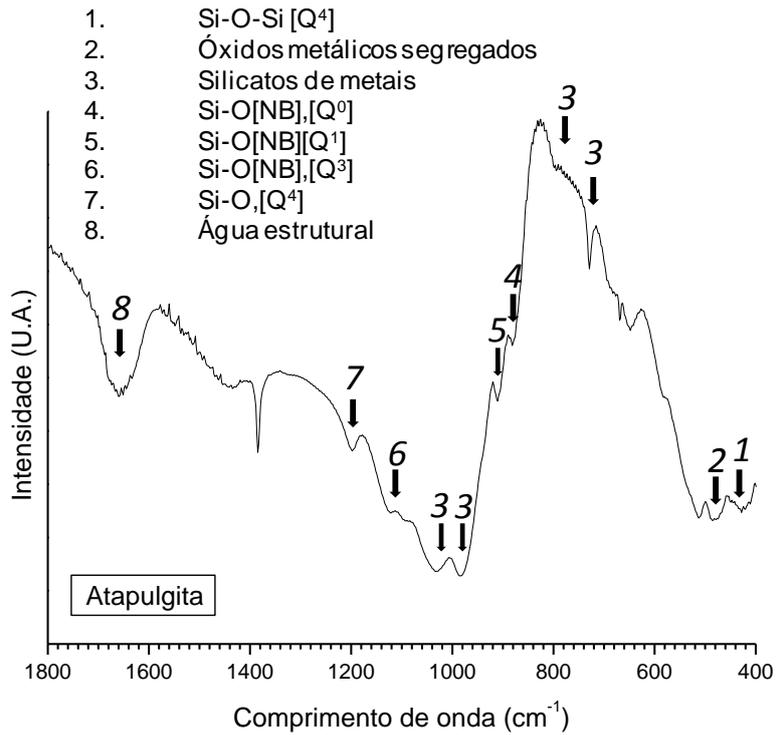


Figura 4 – Espectrograma por FT-IR da Paligorsquita natural

Nas Fig. 5 a e b são mostradas as micrografias obtidas da Paligorsquita natural.

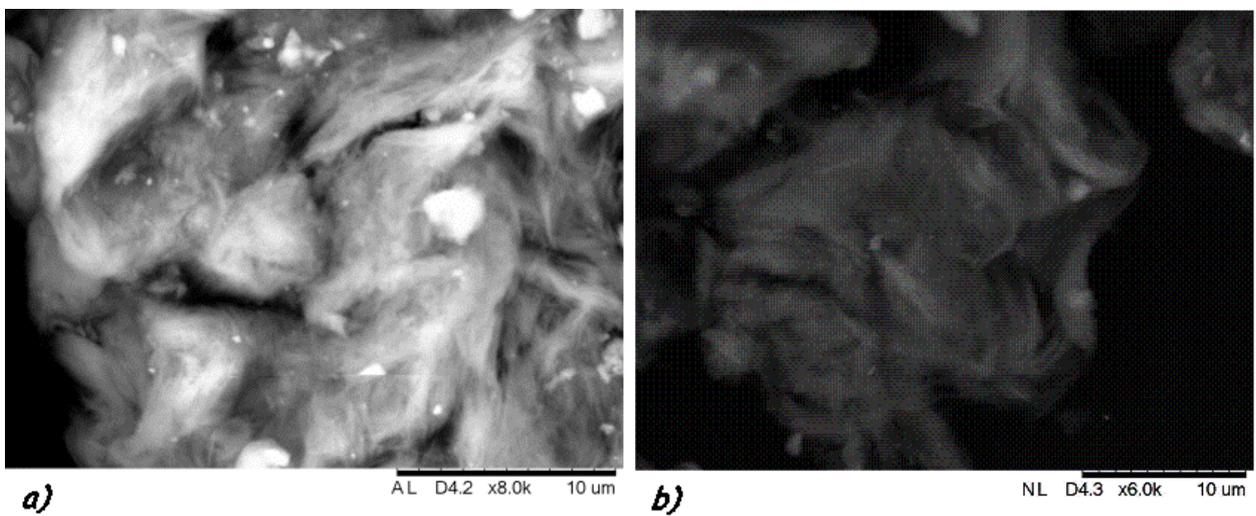


Figura 5 – Micrografias obtidas por MEV da Paligorsquita natural

Nas micrografias desta figura, podemos observar a morfologia fibrilar onde cada fibra apresenta diâmetro nanométrico. Esta morfologia é típica da paligorsquita. Estas fibras, resultado da estrutura apresentada na Fig.1, após tratamento de

pilarização podem apresentar canais internos os quais são de grande interesse para a aplicação como suporte de catalisadores.

Uma alta área superficial (BET = 143.9167 m²/g) foi observada nos ensaios. Este resultado, característica proporcionada pela morfologia de fibras emaranhadas de diâmetro nanométrico, é de grande importância para a aplicação desejada, pois a reatividade química de qualquer catalisador é proporcional à área superficial.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos quando comparados com a literatura indicaram o promissor uso da paligorskita para emprego como suporte de catalisadores.

A argila apresenta impurezas em pequena quantidade (Dolomita e Quartzo) as quais não inviabilizam o uso proposto

Os ensaios por espectrometria na região do infravermelho indicam que parte dos metais contidos não estão unidos diretamente à estrutura da argila, tal configuração pode ser indicativa de posições livres que podem facilitar a troca catiônica pelo material catalizador.

A morfologia da argila (fibras) proporciona adequada área superficial para o emprego como suporte de catalisadores.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Capes, CNPq, Fapesp e a diversos departamentos do IPEN e UFRN pelo auxílio direto ou indireto na realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

[1]. GONZALEZ F., PESQUERA C. y BENITO I. Effect of thermal treatment of the support of platinum/ palygorskite catalysts on hydrogen chemisorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 87. p. 231-239, 1992.

- [2]. BUTISTA F.M., CAMPELO J.M., GARCIA A., GUARDEÑO R., LUNA D. y MARINAS J.M.: Influence of Ni-Cu alloying on Sepiolite-supported nickel catalysts in the liquid-phase selective hydrogenation of fatty acid ethyl esters. **Journal of Molecular Catalysts A: Chemical**, v.104, p.229-235,1996.
- [3]. WANG R., JIA J., LI H., LI X, WANG H.,CHANG Y., KANG J. y LEI Z. Nitrogen-doped carbon coated palygorskite as an efficient electrocatalyst support of oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v.56, p.4526-4531, 2011.
- [4]. CHEN T., LIU H., SHI P., CHEN D., SONG L., HE H., FROST R.L.: CO2 reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/Palygorskite. **Journal Fuel**, v.107, p.699-705, 2013.
- [5]. FROST R.L., XI F. y HE H.: Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Colloid and interface science**, v. 341, p.153-161, 2010.
- [6]. LIU H., CHEN T., CHANG D., CHEN D., HE H, FROST R.L.: Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni. **Journal of Molecular A: Chemical**, v.363-364, p.304-310, 2012.
- [7]. LIU S., CHEN M., CHU L., YANG Z., ZHU C., WANG J., CHEN M.: Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts. **International Journal of Hydrogen energy**, v.38, p.1948-3955, 2013.
- [8]. ANDERSON J.A., FALCONER S.E., GALAN-FERERES M.: Ni/ sepiolite hydrogenation catalysts. Part 1: precursor –support interaction and nature of exposed metal surfaces. **Spectrochimica Acta Part A**, v.53, v.2627-2637, 1997.
- [9]. DA LUZ A.B., DE ALMEIDA S.L.: Capítulo 9: Atapulgita e Sepiolita. Rochas e Minerais Industriais. Cetem.2005.
- [10]. ADAMS J.M., MCCABE R.W. Clay Minerals as Catalysts. En: Handbook of Clay Science, Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.). Developments in Clay Science. Elsevier Ltd. Amsterdam (2006).
- [11]. GIL A., KORILI S.A., TRUJILLANO R., VICENTE M.A. (Eds.), Pillared Clays and Related Catalysts. Springer. New York-Dordrecht-Heidelberg-London (2010).
- [12]. BRADLEY, W . F .: "The Structural scheme of attapulgite". Amer. Mineralog. Vol. 25, págs. 405-410 (1940).
- [13]. SANTOS, P.D.S. Tecnologia de argilas. Ed. da USP/Edcard Blucher LTDA: São Paulo. 1975.

- [14]. CHEN, T., WANG, H.J., ZHANG, X.P., ZHENG, N.; SAED and HRTEM investigation of palygorskite. **Acta Geologica Sinica-English Edition**, v. 82, p. 385-391, 2008.
- [15]. CHISHOLM, J.E. Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite. **Canadian Mineralogist**, v.30, p.61-73, 1992.
- [16]. CHRIST, C.L., HATHAWAY, J.C., HOSTETLE, P. B., SHEPARD, A.O.; Palygorskite-new X-ray data. **American Mineralogist**, v. 54, p.198, 1969.
- [17]. JEFFERS, J.D., REYNOLDS, R.C.; Expandable palygorskite from the cretaceous-tertiary, mangyshlak peninsula, USSR. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, p. 473-476, 1987.

POSSIBLE PALYGORSKITE APPLICATION AS CATALYST SUPPORT: RAW-MATERIAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

The catalytic reforming in the chemical and petrochemical industry aims to improve the efficiency of its processes. The catalysts used are supported by substrates chemically and thermally resistant, which make it an interesting to use clay minerals of the phyllosilicate clay type. The physico-chemical characteristics of palygorskite make it interesting candidate for this application. The paligorsquita is a phyllosilicate clay with fibrillary structure T:O:T, $[(Al, Mg)_{10}Si_{16}O_{40}(OH)_4(OH_2)_8 \cdot 8H_2O]$, and is present in significant reserves in the northeast of the country. These clays also allow to realize the complete substitution of Mg^{2+} for metallic cations such as, Cu or Ni, for example, and subsequently being stabilized by thermal treatment. This study is aimed to verify the application of clays type paligorsquita in catalysts supports, this presents a characterization of this material by various techniques (DRX, FT-IR, BET and MEV). The results obtained when compared with the literature indicated the promisor use of palygorskite for use as a catalyst support.

Key words: Catalise, Phyllosilicate, Palygorskite.