

## **Emprego da Pilarização na Argila Regional do Tipo Montmorilonita na Reação de Isomerização do Buteno-1**

### **Use of Pillarization in Regional Montmorillonite Clay in the Butene-1 Isomerization Reaction**

DOI:10.34117/bjdv7n4-541

Recebimento dos originais: 15/03/2021

Aceitação para publicação: 22/04/2021

#### **Rosemário Cerqueira Souza**

Doutor em Química

Instituição Instituto de Química, DQA Universidade Federal da Bahia Salvador, Bahia, Brasil

E-mail: rcs\_mario@hotmail.com

#### **Tales Pinheiro Vasconcelos**

Grauação em Engenharia de Minas

Fundação Politécia- Departamento de Engenharia de Minas - Universidade Federal da Bahia-Salvador, Bahia, Brasil

E-mail: tales.pv@hotmail.com

#### **Cesário Francisco das Virgens**

Doutor em Química

Instituição: Programa de pós-graduação em química aplicada -Universidade do Estado da Bahia-Departamento de Ciências Exatas e da Terra – DCET I

Endereço: Rua Silveira Martins, 2555, Salvador, Bahia, CEP: 41150-000

E-mail: cvirgens@uneb.br

### **RESUMO**

A argila regional do tipo montmorilonita oriunda de Santo Amaro da Purificação, região do Recôncavo Baiano foi submetida a tratamento químico para destruição da matéria orgânica, em seguida sofreu pilarização usando o precursor hidroxiaacetatoferro (III) com o intuito de gerar um catalisador versátil para ser empregado na reação de isomerização do buteno 1. Os sólidos foram caracterizados por técnicas convencionais tais como: DRX, TG/DTA, medida de área superficial específica, MEV e RTP, visando avaliar a sua importância como argilomineral passível de reestruturação da sua composição química e cristalográfica. Os resultados indicaram que a pilarização resultou na formação de pilares de óxido de ferro termicamente estáveis. Os sítios ácidos de Brønsted, detectados por FTIR de piridina absorvida, foram ativos na reação de isomerização geométrica de butenos, com 22% de seletividade ao isômero cis e 47% ao isômero trans.

**Palavras-chave:** Montmorilonita, Isomerização do Buteno-1, Pilarização.

### **ABSTRACT**

The regional montmorillonite clay from Santo Amaro da Purification, the region of Recôncavo Baiano, was subjected to chemical treatment for the destruction of organic

matter, after which the pillarization technique was applied using the hydroxyacetatoferro precursor (III) in order to generate a isomerization of butane 1. The solids were characterized by conventional techniques such as: DRX, TG/DTA, specific surface area measurement, MEV and RTP, in order to evaluate their importance as a clay-resercible that can be restructured chemical composition and crystallographic.. The results indicated that the pillarization resulted in the formation of thermally stable iron oxide. The Brønsted acid sites, detected by absorbed pyridine FTIR, were active in the geometric isomerization of butenes, with 22% selectivity to the cis isomer and 47% to the trans isomer.

**Keywords:** Montmorillonite, Buthene-1 isomerization, pillarization

## 1 INTRODUÇÃO

A montmorilinita pilarizada com ferro como catalisador para a isomerização de buteno, apresenta aspectos muito importantes dentro da geoquímica e petroquímica (1-2). Nos últimos anos, tem crescido o interesse no estudo dos argilominerais modificados por processos químicos e físicos sendo que os gerados quimicamente são vistos com grande potencial catalítico favorável em diversas reações (3). O emprego de metais aplicados através da técnica de pilarização nos argilominerais recebe uma atenção especial. Na conversão de hidrocarbonetos tem-se procurado utilizar esses materiais por serem de baixo custo, versátil, de boa convesão/seletividade e exibirem uma estrutura microporosa com propriedades ácidas que são satisfatórias para serem empregados nas reações de isomerização. A isomerização de cadeia em hidrocarbonetos ocorre através de arranjos moleculares pelo ataque de espécie eletrofílica em posições moleculares onde há densidade eletrônica relativamente alta. O arranjo pode ser inter ou intramolecular, a depender das condições sob as quais se processe a obtenção. É comum se processarem com formação de carbênios alquílicos ou de espécies catiônicas p-alicíclicas quando ocorrem sobre sítios ácidos de Brønsted ou Lewis respectivamente, ou através de intermediários aniônicos p-alicíclicos, quando a reação é procedida por catalise básica, pela abstração de prótons  $H^+$  de hidrocarbonetos (4).

A acidez é um fator preponderante para esta reação, especialmente o sítio ácido de Brønsted, que interage com a molécula de buteno através de um ataque eletrofílico do próton  $H^+$ , formando carbênio alquílico adsorvido, o qual irá rearranjar formando isômero cis- e trans-, ou seguir uma via alternativa, monomolecular, em condições energéticas apropriadas para evoluir para a formação de isobutenos lineares (5). Sendo uma síntese de arranjos moleculares, pelo ataque de espécies eletrofílicas a posições moleculares de alta densidade eletrônica, gera halogenados, polímeros, copolímeros e

outros derivados. A argila pilarizada com óxido de ferro tem potencial para a reação de isomerização de buteno-1, por apresentar sítios ácidos de Brønsted superficiais. Este fator favorecerá uma interação bimolecular, competindo com os mecanismos seletivos mono e bi-molecular, originando produtos diversos. Assim, este trabalho propôs o uso de Montmorilonita pilarizada com ferro como catalisador na isomerização de buteno-1 para produção de cis-buteno, trans-buteno e iso buteno.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 COLETA E CONDICIONAMENTO DA ARGILA BRUTA

A argila bruta coletada em Santo Amaro da Purificação do horizonte 21-SAC-53 foi inicialmente submetida ao processo de remoção total de matéria orgânica. Foi utilizado um erlenmeyer de 500 mL contendo 200g da argila seca (terra fina seca ao ar, TFSA). Em seguida adicionados 250 mL de água destilada, mantendo sob agitação durante 10 min. Após este tempo, foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio, a 30 volumes, e feito o aquecimento em banho-maria, a 40 °C, por um período de 24h.

### 2.2 PRÉ-TRATAMENTO DA ARGILA

O pré-tratamento consistiu na calcinação da argila geralmente em atmosfera oxidante a uma temperatura frequentemente alta, com o propósito de garantir que toda a matéria orgânica fosse eliminada. A amostra foi inicialmente colocada em reator de quartzo e submetida ao aquecimento cuidadoso com taxa de 1°C/min utilizando um fluxo de ar sintético a 30 mL/min em uma mufla, permanecendo durante 4h em 300 °C. Procedimento para que argila desidratada entre em processo de pilarização, reforça o tratamento químico para eliminação da matéria orgânica.

### 2.3 PREPARAÇÃO DO COMPLEXO TRINUCLEAR NITRATO DE HIDROXIACETATOFERRO(III)

Foram pesadas 40,4 g de nitrato de ferro,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Merck PA em um béquer e em seguida adicionou-se 25 mL de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) Merck PA, sob aquecimento brando, próximo de 40 °C.

Em seguida adicionou-se 70 mL de anidrido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>O Merck PA e homogeneizando em banho de gelo até a total formação de precipitado. Todo o material foi filtrado e lavado sistematicamente com éter de petróleo e seco na estufa a vácuo a 45 °C durante 1h. Em seguida, o complexo foi condicionado em um dessecador. O

rendimento percentual de preparação foi de 57% do agente pilarizante (complexo), considerado satisfatório dentro do que foi proposto pelo modelo descrito na literatura (6).

## 2.4 PILARIZAÇÃO DA ARGILA COM NITRATO DE HIDROXI-ACETATOFERRO(III)

Em um erlenmeyer (de 250 mL) contendo 1,0g de argila sódica (Mont-Na 1%), adicionou-se 50 mL de água destilada, submetendo-o ao aquecimento de 40 °C, sob agitação durante 24h. Em seguida, para a troca iônica, foram adicionados 50 mL e solução de 0,06 mol L<sup>-1</sup> de complexo de ferro, mantendo-se a suspensão sob agitação durante 4h.

Após 24h, a suspensão foi colocada em uma estufa (com controle de circulação forçada e controle de umidade interna) a 50 °C, sendo em seguida mantida em repouso durante 3h. Ao fim do procedimento o pH era 3,4.

O sólido resultante foi então lavado repetidamente com água destilada, para eliminar o excesso do complexo, em seguida liofilizado por 8 h. O catalisador assim preparado foi designado Mont-Fe, cuja razão molar de troca iônica teórica é de Na/Fe = 2,0.

Uma parte da amostra foi inicialmente colocada em reator de quartzo e submetida ao aquecimento cuidadoso com taxa de 1 °C/min utilizando fluxo de Ar Sintético a 30 mL/min em uma mufla, permanecendo durante 4 h na temperatura de 350 °C. Após este tratamento designou-se de catalisador Mont-Fe350 °C.

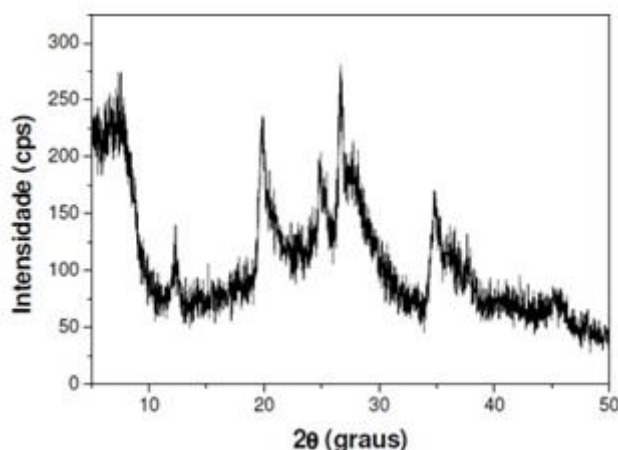
Seguindo o procedimento anterior, a outra parte da amostra impregnada, passou pelo o mesmo tratamento térmico, porém sua temperatura final foi mantida a 500 °C por 4h, com o objetivo de avaliar o comportamento final dos pilares em diferentes temperaturas. A este catalisador foi designado de Mont-Fe500 °C.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A argila bruta (Mont-Bruta), coletada na região de Santo Amaro da Purificação, foi caracterizada inicialmente por DRX e Termogravimetria.

**Figura 1.** DRX da amostra de argila bruta, coletada na região de Santo Amaro da Purificação.



A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X da amostra de argila bruta. O padrão de difração é característico de uma argila esmectita do tipo montmorilonita. Não foi observado nenhum pico de difração referente a qualquer outra fase cristalina, que pudesse estar contaminando a argila. A tabela 1 mostra os picos característicos da montmorilonita.

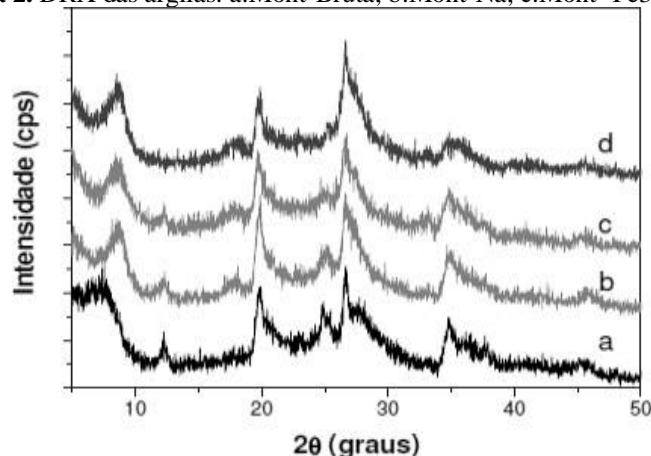
**Tabela 1.** Picos e reflexões do DRX da argila bruta.

$2\theta_{experimental}$	$d_{experimental}$
7,38	11,98
12,28	7,21
19,92	4,45
24,90	3,57
26,66	3,34
28,68	3,11
34,76	2,58

As diferenças entre os valores experimentais e os valores esperados são devidas ao fato da mesma apresentar matéria orgânica e outros compostos misturados. O pico em  $7,38^\circ$ , referente ao espaçamento basal da argila, corresponde a uma distância interplanar  $d(001) = 11,98 \text{ \AA}$ .

Ao analisar os difratogramas de Raios-X das amostras Mont-Bruta, Mont-Na, Mont-Fe350 e Mont-Fe500, na figura 2 foi possível verificar que a estrutura da argila permaneceu intacta, mesmo depois da troca iônica e calcinação.

**Figura 2.** DRX das argilas: a.Mont-Bruta; b.Mont-Na; c.Mont- Fe350; d.Mont-Fe500.



O decréscimo no valor da distância interlamelar entre as amostras Mont-Bruta e Mont-Na se deve ao fato de que no primeiro caso o espaço interlamelar da argila está preenchido por matéria orgânica, como discutido anteriormente baseado nos resultados de termogravimetria.

O sensível aumento do espaçamento basal entre a amostra sódica e as amostras pilarizadas com ferro evidenciou a formação dos pilares nos espaços interlamelares da argila, como pode ser visto nos resultados de  $d_{001}$  (Tabela 2) sugerindo que a formação dos pilares com o complexo trinuclear de Ferro(III) foi eficaz. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (7).

**Tabela 2.** Picos e reflexões de DRX das argilas tratadas

$2\theta_{experimental}$	$d_{experimental}$
Mont-Bruta	11,98
Mont-Na	10,16
Mont-Fe 350°	18,07
Mont-Fe 500°	17,53

A Tabela 3 também indica que a calcinação da argila trocada com o complexo de ferro, visando a formação de pilares de  $Fe_2O_3$ , é mais eficiente quando realizada na temperatura de 500 °C. Estruturalmente a argila já contém certo percentual de ferro, devido à sua origem mineralógica.

Os valores encontrados para Mont-Bruta demonstram teores significativos de ferro que são mantidos mesmo após o processo de saturação com o sódio, indicando que o ferro deve estar fazendo parte da constituição da lamela e não presente como íons Fe(III) trocados.

Observou-se que a troca catiônica com o complexo implica num aumento do teor de ferro e decréscimo dos íons Na, como esperado, mas também se observou alguma

desaluminação o que pode ter afetado as propriedades ácidas da argila. Comparando a amostra Mont-Na (7,2%) com a Mont-Fe500 (18,43%), sugere-se que houve a substituição efetiva dos cátions  $\text{Na}^+$  pelo íon complexo nos espaços interlamelares. O aumento no teor de Fe é coerente com o aumento da distância interplanar entre as lamelas, conforme evidenciado pelo DRX.

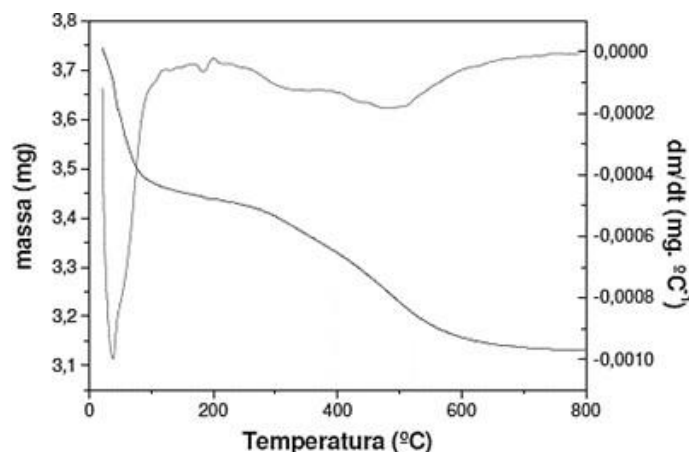
**Tabela 3.** Picos e reflexões de DRX das argilas tratadas

AMOSTRAS	% Fe	% Al	% Na
Mont-Bruta	7,51	11,80	0,24
Mont-Na	7,20	11,60	2,10
Mont-Fe500	18,43	9,59	0,03

### 3.2 TERMOGRAVIMETRIA

A curva termogravimétrica (Figura 3) revela uma perda de massa total de 16,3% de voláteis, dividida em duas regiões principais: i) abaixo de 130°C (7,6%), referente a perda de água adsorvida superficialmente ou no espaço interlamelar; ii) entre 220 e 680°C (8,7%), referente à matéria orgânica no espaço interlamelar. Os dois perfis de perda de massa nesta região não puderam ser atribuídos, porque a natureza química da matéria orgânica não era conhecida.

**Figura 3.** Curva termogravimétrica da amostra de argila bruta, coletada em Santo Amaro da Purificação.

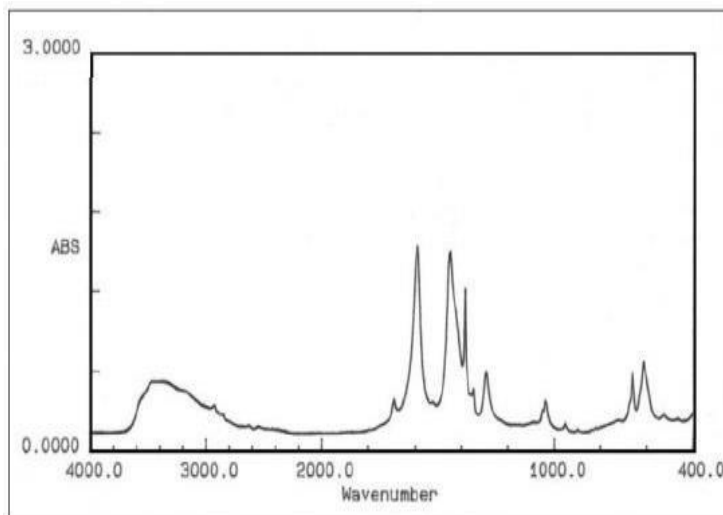


### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

A síntese do complexo de ferro no processo de pilarização da argila pode ocorrer por duas vias: interna ou externa. A síntese interna ocorre quando o agente pilarizante é preparado *in situ*, entre o espaço interlamelar da argila com formação gradual dos pilares com troca simultânea dos cátions  $\text{Na}^+$ . Na síntese externa, o agente pilarizante é preparado separadamente e submetido à troca com os cátions presentes na argila. Esta

reação geralmente ocorre em pequeno espaço de tempo. Ambas as sínteses originam pilares entre as lamelas, porém a síntese externa é a mais utilizada por admitir uma preparação do agente pilarizante em condições controladas sem interferentes.

**Figura 4.** Espectro na região do infravermelho do complexo de ferro trinuclear.

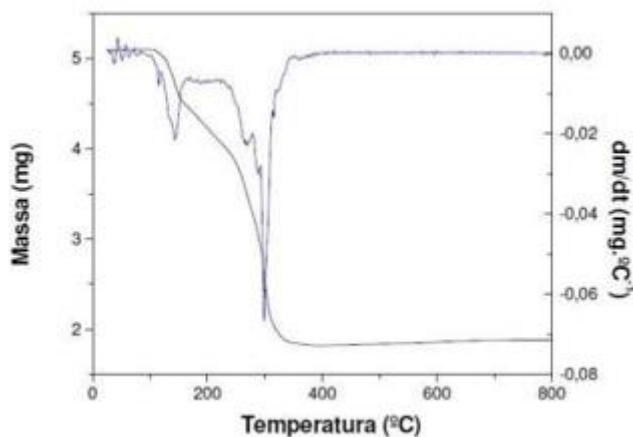


A formação do complexo de nitrato de hidroxiaacetatoferro(III), de espécie trinuclear foi observado por FTIR conforme (Figura 4) onde as bandas em 1590 e 1448  $\text{cm}^{-1}$ , são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos acetato, respectivamente. A diferença entre as duas bandas é de 142  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugere que o grupo acetato está coordenado como ponte entre átomos de Ferro (8), confirmando a obtenção de um composto de maior nuclearidade. São observadas também outras bandas em 1292, 1036, 951, 662 e 614  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações internas do ligante acetato. No espectro pode-se ainda observar uma banda larga em: 3451  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo OH (9).

A curva termogravimétrica do complexo trinuclear de ferro em ar sintético é mostrado na Figura 5. Observam-se duas regiões: i) abaixo de 175 °C, referente a perda de água de cristalização do complexo, mas também a dessorção de água residuais da síntese, correspondendo a uma perda total de 13%; ii) entre 175 e 400 °C, referente a perda dos ligantes acetatos e dos íons nitrato, em múltiplos estágios, resultando em uma perda de massa de 51%. Os valores de perda de massa encontrados estão em concordância com os valores esperados, tomando como base a estequiometria do complexo.



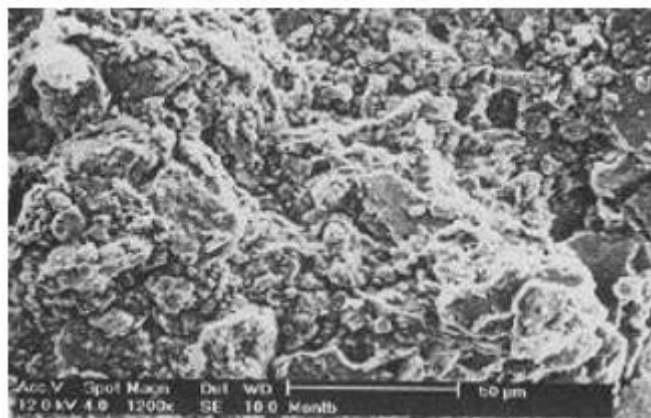
**Figura 5.** Curva termogravimétrica do complexo trinuclear de ferro.



### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

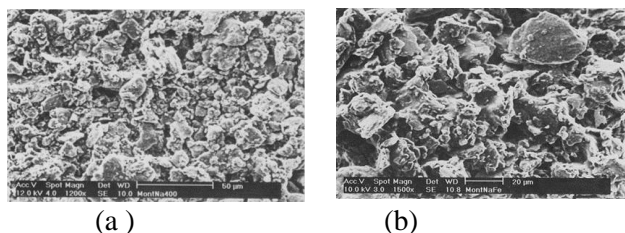
A morfologia da argila bruta é essencialmente a de agregados de cristalitos em placa, cujo tamanho varia enormemente, conforme a figura 6.

**Figura 6.** Micrografia da amostra Mont-Bruta, com aumento de 1200 vezes.



Após o processo de troca iônica com Na, nota-se uma diminuição no tamanho dos agregados de cristalitos (Figura 7a). Embora o processo de pilarização não afete a morfologia básica dos aglomerados, é possível verificar que a superfície externa dos agregados se torna mais uniforme e menos rugosa (Figura 7b).

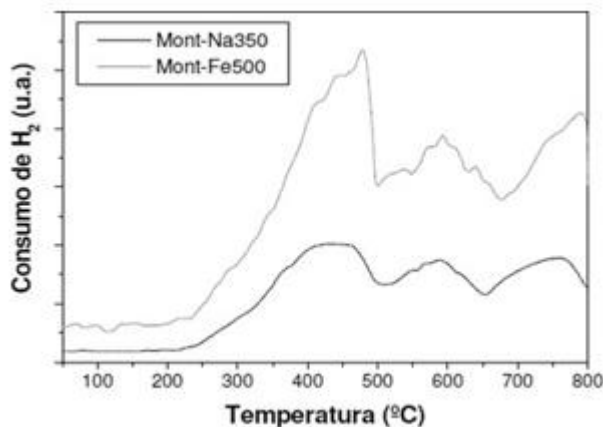
**Figura 7.** (a) Micrografia da amostra Mont- Na350°C, com aumento de 1200 vezes. (b) Micrografia da amostra Mont-Fe500, com aumento de 1500 vezes.



### 3.5 ANÁLISE DA REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (RTP)

Os perfis de redução das amostras Mont-Na e Mont- Fe500 são mostrados na Figura 8. Esses perfis apresentam picos largos na região entre 300 e 800 °C, coerentes com a formação de magnetita: i) entre 300 e 500 °C, devido a redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ , (10); ii) entre 500 e 650°C, correspondente a redução respectiva do  $Fe^{2+}$  para  $Fe^0$ , segundo a literatura (11) e iii) acima de 650°C, com máximo em 750°C, provavelmente devido à redução do ferro isomorficamente substituído nas lamelas da argila, que colapsa acima de 550°C.

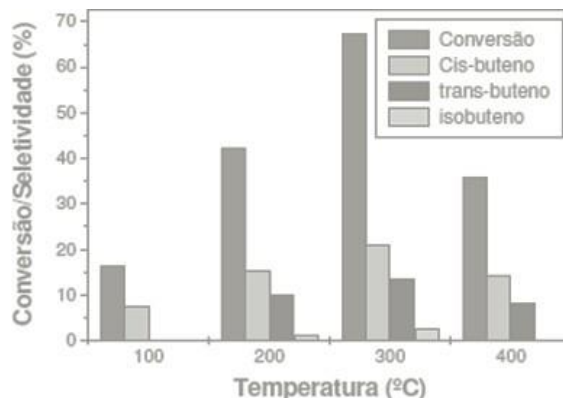
**Figura 8.** Perfil de redução termoprogramada (RTP) das amostras de montmorilonita sódica (Mont-Na) e pilarizada com óxido de ferro (Mont-Fe500).



### 3.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 9 mostra os resultados de conversão e seletividade aos principais produtos da reação sobre o catalisador Mont-Fe500.

**Figura 9.** Conversão e seletividade na isomerização de buteno-1 sobre o catalisador Mont-Fe500.



A conversão de buteno-1 esta em função da temperatura com um máximo de 67,3% à 300 °C, onde as seletividades a cis e trans-buteno são, respectivamente, 21,1 e 13,6%, e 0,15% a isobuteno (Figura 9). A razão cis/trans = 1,5, aproxima das condições de equilíbrio termodinâmico na temperatura de trabalho. As propriedades ácidas do catalisador são fortemente determinantes para a reação conforme mecanismo sugerido, confirmando assim que os sítios ácidos de Brønsted, detectados por FTIR de piridina adsorvida para a argila pilarizada com óxido de ferro são os sítios ativos desta reação.

#### 4 CONCLUSÕES

A argila oriunda da cidade de Santo Amaro da Purificação – BA, após a pilarização com complexo tri- nuclear de ferro(III), apresentou perfis distinto da argila pura devido a perda dos ligantes acetatos e dos íons nitrato como evidenciado pelo FTIR. O emprego do processo de pilarização resultou em pilares estáveis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como mostrado na RTP, mas o aumento do espaçamento basal foi de apenas 0,19Å, como evidenciado no DRX. Observou-se também que o processo de pilarização regenerou parte dos sítios ácidos de Brønsted, ocupados por cátions  $\text{Na}^+$ , como demonstrado por FTIR de piridina adsorvida contudo, não houve mudanças significativas da morfologia dos cristalitos da argila. Pode-se notar que a temperatura de 300 °C foi alcançada uma conversão de 67,3% do buteno-1, correspondendo aos isômeros cis/trans e isobuteno. Assim, pode-se verificar que a atividade na isomerização esquelética de buteno-1 é função das propriedades ácidas do catalisador e o emprego da argila pilarizada com ferro revelou-se com grande potencial enquanto catalisador para a reação de isomerização do buteno-1

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao apoio do LABCAT/IQ/UFBA, e ao Programa de Mestrado do Instituto de Engenharia Química/UFBA e aos colaboradores diretos e indiretos.

## REFERÊNCIAS

1. A.A. Silva et al. In Anais do VII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IV Encontro Americano de Pós-Graduação, Paraíba, **2004**, 1311– 1314.
2. L.C.A Oliveira et al. *Braz. J. of Chemical Engineering*, **2003**, 20, 45–50.
3. 10. F.R.V. Díaz; P.M. Büchler. *Mineral Complex*,**2004**, 21, 239–245.
4. F.J. Luna; U. Schuchardt. *Química Nova*, **1999**, 22, 104–109
5. J. Zhang et al. *J. of Catalysis*, **2008**, 254, 263–271
6. S. Yamanaka; M. Hattori. *Catal. Today*, **1988**, 2, 261– 270
7. T. Mishra; P. Mohapatra; K.M. Parida. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 79, 279–285.
8. P. Sharma; J. Ofner; A. Kappler. *Supporting Information*, **2010**, 44, 1–8.
9. J.C. Dai; J.T. Huang. *Applied Clay Science*, **1999**, 15, 51–65.
10. G. Zhang et al. *American Mineralogist*, **2007**, 92, 1411–1419
11. M. Oliveira et al. *Coal Combustion and Gasification Products*, **2011**, 3, 51–62.