

Caracterização de argila esmectita funcionalizada por molibdênio para uso como catalisador

(“Characterization of molybdenum functionalized smectite clay for use as a catalyst”)

Santos, G¹; Cunha, R. ¹; SOUZA, V.S.T. ¹; Nascimento, C.S. ¹; Costa, J.M¹.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Avenida Centenário, 500. Nazaré. 44.700-000. Jacobina-Ba.
jonei.costa@ifba.edu.br

Resumo

As argilas funcionalizadas e pilarizadas vem sendo estudadas a muitos anos, para uso como catalisadores, adsorventes e aditivos de um grande número de materiais. O uso de argila funcionalizada por molibdênio pode ser utilizado como catalisador para reação de transesterificação de óleos com álcool e a metátese de propeno, entretanto, sempre obtida por reagentes de alta pureza. Tecnologias que possam valorizar resíduos de mineração, é sempre uma alternativa ecologicamente desejável e pode ser uma solução economicamente satisfatória. O tratamento da argila indicou uma redução no espaçamento basal, observado pelo DRX, decorrente da incorporação do molibdênio à sua estrutura. Houve redução de intensidade nas bandas espectrais do infravermelho na ligação Al~, indicando ruptura parcial das camadas octaédricas, decorrente do tratamento térmico, mas sem provocar desestruturação do argilomineral. A argila com molibdênio incorporada, mostrou-se promissora para uso como catalisador da reação de transesterificação e esterificação de óleos com metanol.

Palavras chave: argila, molibdênio, transesterificação, pilarização

Abstract

Functionalized and pillarized clays have been studied for many years, for use as catalysts, adsorbents and additives of a large number of materials. The use of molybdenum functionalized clay can be used as a catalyst for the reaction of transesterification of oils with alcohol and the propene metathesis, however, always obtained by high purity reagents. Technologies that can value mining waste is always an ecologically desirable alternative and can be an economically satisfactory solution. The treatment of clay indicated a reduction in the basal spacing, observed by the XRD, due to the incorporation of molybdenum to its structure. There was reduction of intensity in the infrared spectral bands in the Al~ bond, indicating partial rupture of the octahedral layers, due to the heat treatment, but without causing the disintegration of the clay. The clay with molybdenum incorporated, was promising for use as catalyst of the reaction of transesterification and esterification of oils with methanol.

Keywords: clay, molybdenum, transesterification, pillarization

INTRODUÇÃO

As argilas funcionalizadas e pilarizadas, vem sendo estudadas a muitos anos, para uso como catalisadores, adsorventes e aditivos de um grande número de materiais. O uso de argila funcionalizada por molibdênio pode ser utilizado como catalisador para reação de transesterificação de óleos com álcool e a metátese de propeno, entretanto, sempre obtida por reagentes de alta pureza. Tecnologias que possam valorizar resíduos de mineração, é sempre uma alternativa ecologicamente desejável e pode ser uma solução economicamente satisfatória [1][3].

Argilas pilarizadas podem ser obtidas a partir da implantação de compostos químicos, denominados agentes pilarizantes, que se comportam como bases de proporções moleculares no qual se localizam entre as lamelas da argila, fazendo com que as mesmas se mantenham afastada, o que dará origem aos microporos. O surgimento de argilas intercaladas se dá por meio da introdução do agente pilarizante por troca iônica. A microporosidade, que surge a partir das etapas de calcinação, é uma característica do processo de pilarização que pode ser obtida a partir do arranjo de uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante cariônico de alta carga. No entanto, um sistema de canais bidimensionais se originará caso os agente pilarizantes estiverem espalhados de maneira uniforme sobre a superfície das lamelas, mas para isso, outros fatores devem ser levados em consideração, como no caso de que a lamela de argila seja inflexível e não dobre; que a adsorção de agentes pilarizantes na superfície externa seja ínfimo, além de que todas as lamelas de argila estejam devidamente pilarizadas [4] [5].

A dimensão dos poros das argilas pilarizadas varia pelo tamanho e número de cátions pilarizantes, tendo potencial de ser controlado por modificação do método e condições de preparo. Entre as condições que influenciam as propriedades físico-químicas tais como acidez residual, porosidade e estabilidade térmica dos materiais pilarizados encontram-se: o tipo e concentração de hidroxicação aplicado, o pH do meio de reação, a relação oligocátion/argila e os tratamentos térmicos consecutivos [6].

O molibdênio tem como principal fonte, o mineral molibdenita, tendo o excedente composto pela reciclagem de catalisadores. Além disso, é um mineral empregado no setor terciário, justamente por apresentar uma boa condutividade térmica, além de possuir um baixo coeficiente de expansão térmica e uma alta resistência a corrosão, todas essas características são fundamentais para as várias aplicações na indústria, seja ela automobilística, metalúrgica ou química.

Não há registros de jazidas comerciais de molibdenita no Brasil, entretanto na Bahia, mais especificamente na Serra de Carnaíba, existe um garimpo de esmeralda que tem como subproduto a molibdenita, que é tratada e concentrada por flotação a muito tempo, ocasionando em um concentrado de molibdênio de baixo teor. Os cristais de molibdenita da Carnaíba apresentaram 38% de molibdênio, 19% de micas e menos de 2% de rênio, podendo ocorrer associações com outros sulfetos metálicos como galena, pirita, calcopirita, dentre outros.

Desta forma este trabalho teve por objetivo obter uma argila pilarizada por íons de molibdênio para ser utilizada na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão. Para tanto foi utilizada uma rota de processo que utiliza o sulfeto de molibdênio extraído dos resíduos da extração de esmeralda no município de Pindobaçu-Ba.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foi utilizado uma argila esmectita da região de Vitória da Conquista-Ba e o sulfeto de molibdênio proveniente do concentrado da flotação artesanal (63% de MoS_2) do município de Pindobaçu-Ba.

O concentrado de molibdenita foi tratado termicamente à 500°C por 4 h em atmosfera oxidante para ser obtido o óxido de molibdênio, este óxido foi lixiviado por hidróxido de amônia (30%-PA) à 40°C por 5 h com refluxo e agitação. Uma solução azulada foi obtida após a filtração do lixiviado.

A incorporação de molibdênio à argila foi realizada em duas etapas: i) foi realizada uma dispersão de 10% de argila na solução de hidróxido de amônia saturado por molibdênio sobre agitação vigorosa com aquecimento à 50°C por 4h e refluxo, esta dispersão foi mantida em recipiente lacrado por 70 h; ii) após o tempo de repouso, tal solução foi adicionada a um digestor hidrotérmico, que foi mantido à 130°C por 4 h com agitação e pressão. Após resfriamento natural do reator, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada para remover o excesso de hidróxido de amônia. Após a secagem em estufa à 60°C por 12 h, a argila foi então tratada termicamente à 700°C por 4 h.

Para conferir a capacidade catalítica da argila com molibdênio incorporado, foi realizada uma reação de transesterificação de óleo de algodão com metanol, com razão molar de 7:1 e 5% de catalisador. A avaliação qualitativa do óleo e do produto da reação foi feita por FT-IR. [7]

A argila e o catalisador foram caracterizados por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios-x (DRX) é exibida na Figura 1, onde pode ser visualizado os espectros da argila *in natura*, concentrado de molibdenita e do catalisador (Argila + sulfeto de molibdênio).

O concentrado da flotação da molibdenita indicou a presença preferencial de sulfeto de molibdênio e flogoptito, sendo o flogoptito um mineral presente na rocha original onde ocorre o mineral. O sulfeto de molibdênio é o principal componente da amostra com 63% de MoS_2 , 3,0% de MgO e 2,5 % de AlO_3 .

A argila utilizada é uma montemorilonita com espaçamento basal de 15 Å e alto teor de magnésio, além de conter traços de caulinita. A composição química exibida na Tabela 1, mostra que os principais elementos contidos são a sílica, alumínio, ferro e magnésio.

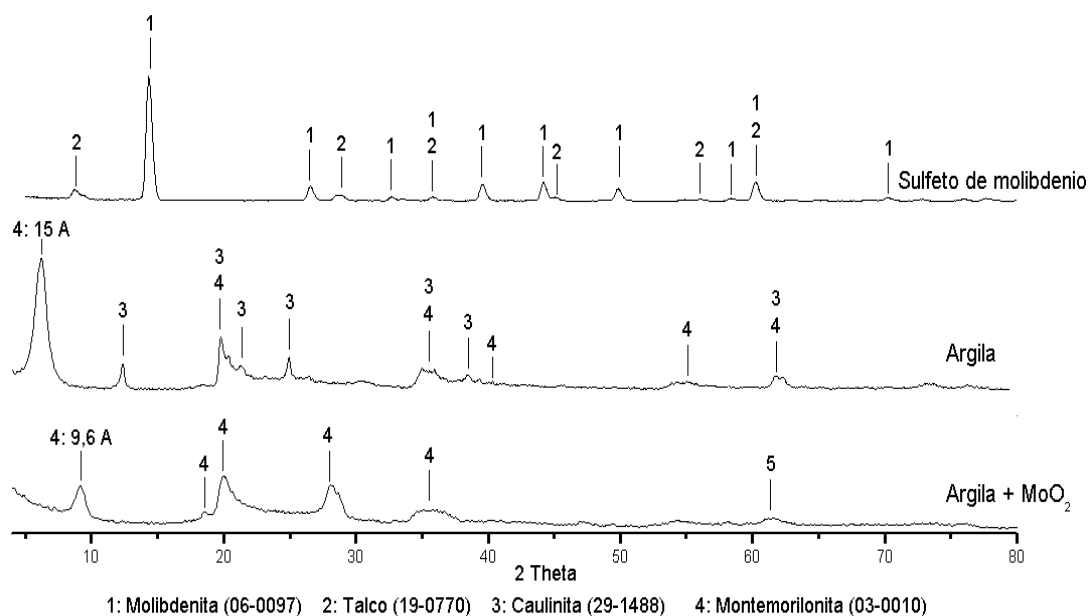


Figura 1. Difração de raios-x da argila, sulfeto de molibdênio e catalisador.

Tabela 1. Composição química da argila por FRX.

Elementos	Argila
SiO_2	62,6%
Al_2O_3	20,5%
Fe_2O_3	10,2%
MgO	4,8%
TiO_2	0,44%

CaO	0,36%
BaO	0,23%
Cr ₂ O ₃	0,15%
K ₂ O	0,12%
NiO	0,11%

O catalisador com base em argila e pelo lixiviado do sulfeto de molibdênio apresenta uma estrutura similar a da argila original, entretanto com alterações substanciais. Utilizando a Lei de Bragg, foi possível obter o espaçamento basal do catalisador, que apresentou uma alteração de 5,4 Å, saindo os originais 15 Å para 9,6 Å. Tal redução esta associada à inclusão de íons de molibdênio ao espaçamento basal, consolidado pelo tratamento térmico sofrido pelo catalisador.

Com os dados da espectroscopia de infravermelho, exibidos na Figura 2, é possível identificar as bandas vibracionais referente às ligações químicas que foram alteradas devido os processos de síntese do catalisador. Como sugerido pela análise do DRX, houve uma degradação parcial da estrutura da argila, com redução na largura da banda de ligação do Al-Si, Al-Mg, Al-O e em 1026, 793, 689 e 533 cm⁻¹ respectivamente, que está relacionada á estrutura cristalina da argila, entretanto a ligação O-Si-O são preservadas, pois não observado alterações substanciais nesta ligações em 1116. A presença de molibdênio é percebida no conjunto de bandas 578 à 417 cm⁻¹, as quais estão atribuídas a interação Mo-Si/ Mo-O, corroborando com a interpretação do DRX, que sugere uma polarização da argila por íons de molibdênio. [8]

A presença de Fe e Mg na esmectita é identificada com as bandas de Fe-O-H (1), Al-Mg-OH e Fe-Mg (3) e não são observados no catalisador devido a lixiviação destes elementos pelo hidróxido de amônia. A estrutura tetraédrica interna é identificada por Al-O-Si (2) as quais estão degeneradas no catalisador. A banda de absorção do C-O está mais acentuado no catalisador refere-se a adsorção de CO₂ pelo catalisador.

O resultado da avaliação qualitativa por infravermelho do catalisador para reação de transesterificação de óleo de algodão com metanol é exibido na Figura 3. O trabalho elegante apresentado por Cunha (2018), demonstra uma forma simples de verificar a formação de éster a partir dos seus triglicerídeos utilizando espectroscopia de infravermelho, entretanto não é objetivo desta técnica quantificar a formação de éster.

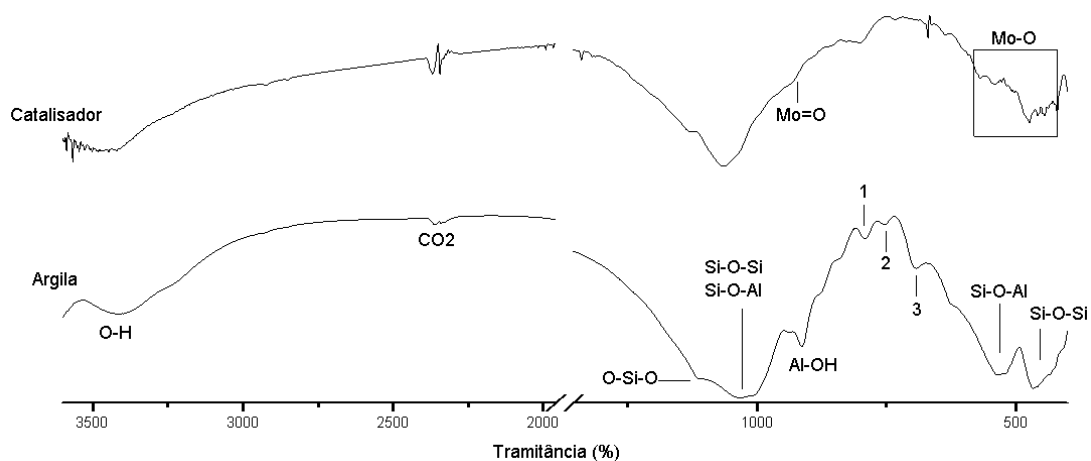


Figura 2. Espectro de infravermelho do catalisador e da argila.

A comparação entre o produto da transesterificação do óleo de algodão (B_Mo), de um biodiesel padrão e do óleo de algodão, demonstras, qualitativamente, que não deve ter ocorrido uma boa eficiência na reação. Visto que deve ser observado as bandas características do biodiesel no resultado da reação, que são as bandas em 1066, 1095, 1143 e 1334 cm^{-1} . Tal resultado indica que não deve ser sido formado sítios ativos com caráter básico suficiente para realizar a transesterificação o óleo completamente.

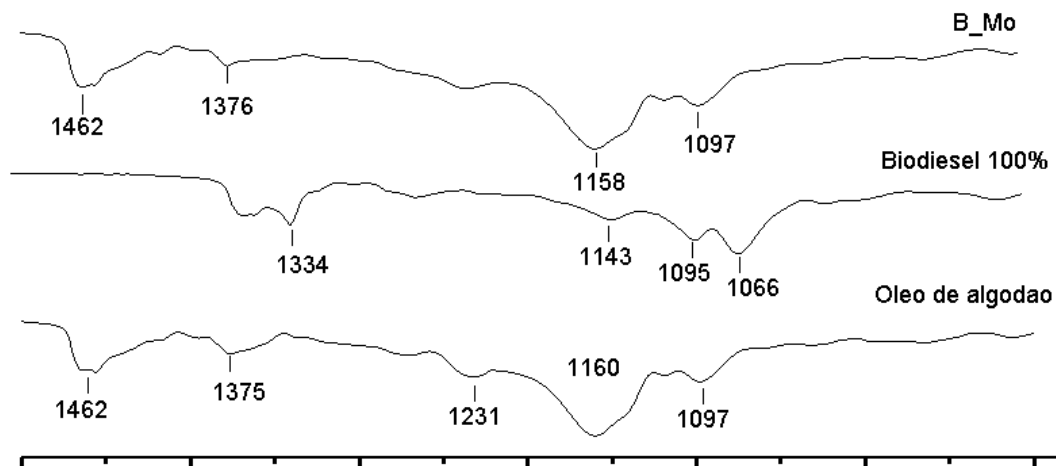


Figura 3. Espectro de infravermelho do produto da transesterificação (B-Mo), biodiesel padrão e do óleo de algodão.

CONCLUSÕES

A argila montemorilonita pode ser funcionalizada por molibdênio originário diretamente de uma fonte mineral, ou seja, direto do sulfeto de molibdênio, sem trabalho de purificação ou refino do molibdênio. Esta possibilidade permite que minérios possam ser utilizados para confecção de cerâmicas avançadas sem a necessidade de utilizar reagentes de alta pureza e com custo elevado.

O atual resíduo da região de Pindobaçu-Ba pode ter um destino mais nobre do que apenas sua extração manual e pré-concentração por flotação, com venda apenas do sulfeto de molibdênio com baixa concentração de MoO_2 , o mas pode promover o desenvolvimento regional com implementação de unidades produtivas e comercialização de produtos de alto valor.

A transesterificação de óleos com metanol requer um catalisador heterogêneo de forte caráter básico, desta forma, fica evidente que a argila pilarizada por molibdênio, não oferece a reação os sítios ácidos necessários para produzir seus ésteres.

Novos ensaios devem ser desenvolvidos para otimizar a pilarização da argila por Mo bem como realizar ensaios de esterificação do óleo, que requer sítios ácidos do catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos do Instituto de Física e ao Grupo de Pesquisa em Síntese Química e Bioatividade Molecular, ambos da Universidade Federal da Bahia.

REFERÊNCIAS

- [1] C. A. A. Silva, C. F. Silva, and J. M. E. Matos, “Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético,” *Cerâmica*, vol. 64, no. 371, pp. 454–465, 2018.
- [2] R. Shan, L. Lu, Y. Shi, H. Yuan, and J. Shi, “Catalysts from renewable resources for biodiesel production,” *Energy Conversion and Management*, vol. 178, no. October, pp. 277–289, 2018.
- [3] Z. E. Tang, S. Lim, Y. L. Pang, H. C. Ong, and K. T. Lee, “Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, no. March, pp. 235–253, 2018.
- [4] A. C. V. Coelho, P. D. S. Santos, and H. D. S. Santos, “Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades,” *Química Nova*, vol. 30, no. 1, pp. 146–152, 2007.
- [5] F. J. LUNA and U. SCHUCHARDT, “Argila pilarizadas: Uma introdução,” *Química Nova*, vol. 22, no. 1, pp. 104–109, 1999.
- [6] J. T. Kloprogge, L. V. Duong, and R. L. Frost, “A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels,” *Environmental Geology*, vol. 47, no. 7, pp. 967–981, 2005.
- [7] S. Cunha et al., “Experimento com abacate, borra de café, licuri e leite de coco para extração de óleo, produção de biodiesel e análise espectral,” *Química Nova*, vol. 41, no. 6, pp. 691–698, 2018.
- [8] H. Vrubel, “Desenvolvimento da química fundamental do molibdênio na modelagem biomimética funcional de molibdoenzimas,” Universidade Federal do Paraná, 2007.