

Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba

D. L. Guerra^{1*}, V. P. Lemos², R. S. Angélica², C. Airoidi¹

¹UNICAMP - Instituto de Química-U. E. de Campinas - Cp 6154 - 13083-970 - Campinas - SP - Brazil-(*)

²UFPA-Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências-Cp 1611 - 66075-110 - Belém -Pa - Brazil

*dlguerra@iqm.unicamp.br

Resumo: Amostras de esmectitas oriundas do estado do Pará, região amazônica, Brasil, foram usadas em processo de pilarização no presente estudo. As matrizes pilarizadas e natural foram caracterizadas usando DRX e análise textural usando isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio. Os íons de intercalação (Al₁₃, Ti, Zr) foram obtidos através de reações químicas com soluções de AlCl₃·6H₂O/ NaOH, etóxido de titânio/HCl, acetato de zircônio / HCl. Os resultados obtidos com o processo de pilarização apresentaram aumento do espaçamento basal de 15,6 para 20, 64 Å e área superficial de 44 para 358 m²/g (Zr-PILC). A estabilidade térmica da argila natural foi melhorada com o processo de pilarização. O material resultante foi submetido a um processo catalítico de decomposição do óleo de andiroba em um reator de leito fixo a 673 ± 1 K. A atividade catalítica foi determinada pelo produto de decomposição resultante da reação química. Os parâmetros físico-químicos foram obtidos usando DRX, FTIR e análise textural. As argilas pilarizadas apresentaram alta acidez de Brønsted, com alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos e baixa concentração de hidrocarbonetos alifáticos.

Palavras-chave: argila pilarizada; Al₁₃; esmectita.

Introdução

Com a crise do petróleo intensificada em 1973, os pesquisadores começaram uma busca por combustíveis alternativos. O álcool foi um dos combustíveis mais difundidos como alternativa para vencer esta crise. Outra alternativa seria a fabricação de veículos movidos à eletricidade, mas devido ao alto custo de fabricação e utilização, o projeto foi apontado como pouco viável do ponto de vista econômico, pois na década de oitenta o mundo já enfrentava crises energéticas, agravadas principalmente com o abandono parcial da produção da energia nuclear, fato que obrigou os pesquisadores a procurar novas alternativas para atender o consumo em escala ascendente de energia. Há vários estudos explorando óleos vegetais como matéria prima para novos combustíveis. O

craqueamento catalítico ou térmico destes óleos consiste inicialmente na decomposição dos ácidos graxos em hidrocarbonetos; um segundo craqueamento destes hidrocarbonetos é, até determinado grau, semelhante ao do petróleo [1,2,3].

Diversos óleos vegetais foram alvos de estudos sobre decomposição catalítica, e entre os mais pesquisados estão os óleos de milho, soja, canola e amendoim utilizando como catalisador materiais contendo micro e macroporos. Muitos estudos utilizaram as zeólitas e obtiveram resultados satisfatórios com este catalisador em temperaturas de 673-773 K sob pressão atmosférica [1,2,3]. O produto obtido é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos apresentando ponto de ebulição na faixa de temperatura de 443 K, e com alto grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno e Xileno) [4]. A mistura de hidro-

carbonetos que foi produzida apresentou similaridade com a obtida na conversão seletiva do metanol, em unidades de hidrocarbonetos, e apresentou também levado grau de octanagem, fator que a classifica como um combustível de boa qualidade [4].

O óleo de Andiroba é um óleo originado da semente da árvore de andiroba (*carapa guianensis*), vegetação tipicamente amazônica, de grande abundância na região. Este óleo é muito utilizado regionalmente para fins terapêuticos, por apresentar propriedades cicatrizantes e atuar como antiinflamatório. Velas de andiroba são utilizadas pela população local como repelentes de insetos hematófagos e mais recentemente a indústria de cosméticos, começa a pesquisar este óleo para fabricação dos mais diversos produtos deste setor industrial.

Dentre os materiais que podem atuar como catalisadores estão as argilas pilarizadas que tem a propriedade de manter sua estrutura quando submetida a altas temperaturas (500 a 800 °C) [5-15]. O processo de pilarização consiste na introdução de macrocátions, com raio iônico alto, na região interlamelar de uma argila natural ou sintética. Após a introdução deste íon, a matriz intercalada é submetida à calcinação, transformando estes macrocátions em óxidos rígidos capazes de sustentar a estrutura da argila quando esta é submetida a altas temperaturas (Figura 1) [15-30]. Muitos estudos utilizam as argilas pilarizadas como catalisadores nas mais diversas reações e a apontaram como material alternativo para a substituição de zeólitas, pois tem propriedades texturais e físico-químicas bastante similares as deste material.

Este trabalho tem como objetivo investigar a decomposição catalítica do óleo vegetal de andiroba na presença de argilas pilarizadas com Al, Ti e Zr e relacionar a estabilidade e seletividade catalítica com as características físico-químicas e texturais das argilas pilarizadas.

Materiais e métodos

Material de Partida

A amostra natural de esmectita empregada pertence a um perfil laterítico, proveniente da Serra de Maicuru, situada no Município de Monte alegre, Pará Brasil. Apresenta capacidade de troca catiônica (CTC), obtida através do método de interação com acetato de amônio, igual a 98 meq/100g de argila, com fórmula estrutural:

$(\text{Si}_{2,54}\text{Al}_{0,41})^{\text{IV}}(\text{Al}_{2,48}\text{Fe}_{0,79}\text{Mg}_{0,06}\text{Ti}_{0,74})^{\text{VI}}(\text{Ca}_{0,29}\text{Na}_{0,21}\text{K}_{0,25})\text{O}_{20}\text{H}_4$, os símbolos IV e VI indicam coordenadas atômicas tetraédricas e octaédricas respectivamente. Esta amostra foi separada da fração silte e foi submetida a uma temperatura de secagem de 333 ± 1 K, por um período de 2 horas.

Síntese do polioxicátion de Alumínio

As soluções pilarizantes foram preparadas a partir de $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) e de NaOH (MERCK), que foram compostas nas razões molares de $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 1,5$ e $2,0$. Estas soluções foram preparadas em temperatura ambiente sob agitação magnética por um período de 3 horas e envelhecidas por um período de 4 dias sem alteração de temperatura. Os valores de pH foram medidos em pHmetro de marca MICRONAL, modelo B-474.

Sínteses do Polioxicátion de Titânio

O etóxido de titânio é tratado com uma solução de HCl a fim de se obter razão molar HCl/Ti variando de 1 a 4. Neste caso a solução é envelhecida a temperatura ambiente por 3 horas. A solução resultante é o polioxicátion de titânio. A intercalação da esmectita com polioxicátion de Ti neste trabalho foi efetuada sob as condições: razão molar $[\text{H}^+]/[\text{Ti}^{4+}] = 0,12, 0,24$ e $0,48$; $\text{Ti}/\text{argila} = 25 \text{ mmolTi/g}$ de argila. A mistura foi submetida à agitação mecânica em temperatura ambiente por 12 horas. O sólido resultante foi lavado com água deionizada até teste negativo para Cl⁻ e depois seco ao ar. A pilarização foi feita a partir da calcinação do material intercalado em temperaturas de 573, 623, 873 e 1173 K.

Síntese do Polioxicátion de Zircônio

A solução pilarizante foi obtida a partir da reação do acetato de zircônio (15-16% de Zr) diluído em ácido acético ($2,0 \text{ mol dm}^{-3}$) sob agitação mecânica constante por um período de 2 horas. A solução de acetato de zircônio deve ser adicionada de maneira paulatina a temperatura ambiente. O tempo de envelhecimento adotado foi de 24 horas e as razões molares adotadas foram $[\text{H}^+]/[\text{Zr}] = 1,5$ e $2,0$.

Processo de Pilarização

As matrizes em forma natural foram preparadas previamente em atmosfera de etilenoglicol em temperatura ambiente por um período de 24 horas. Posteriormente foram postas sob agitação magnética com as soluções pilarizantes por um período de 3 horas a 298 ± 1 K (processo de inter-

calação). Após a intercalação a amostra foi filtrada, lavada, secada a 333 ± 1 K, calcinada em temperaturas de 623 e 873 K e conservada em dessecador por todo o período referente a etapa de caracterização.

Métodos de Caracterização

Para a análise de difração de raios X, foi utilizado o método do pó, para uma amostra sem orientação preferencial. O equipamento utilizado é de marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação $K\alpha$ do cobre ($1,54060 \text{ \AA}$), monocromatizador e gerador de tensão e corrente para 45KV, corrente de 35 mA e passo de $1^\circ/\text{min}$.

A análise química das amostras natural e pilarizada foi realizada pelo método de absorção atômica para os elementos Na, K, Ca, Mg, Al; para os elementos Si, Fe, Ti foi utilizado o método de espectroscopia na região do visível, Fe sob a forma do complexo ortofenantrolina ferrosa e Ti como peróxido complexo.

Para obtenção dos espectros de FTIR, foram utilizados 0,20 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada, foi confeccionado uma partilha pelo método de prensagem com 7 toneladas utilizando vácuo, objetivando a remoção da umidade e auxiliando a prensagem. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, modelo Perkin Elmer, FT-IR 1760 X.. As amostras foram tratadas com 4,0 Torr de piridina (molécula sonda), que adsorve em sítios ácidos de Brønsted em torno de 1550 cm^{-1} e a adsorção de Lewis em 1450 cm^{-1} .

As determinações da área específica (AE), volume total dos poros (VTP) e diâmetro médio dos poros (DMP) foram obtidas a partir de 0,249 g de cada amostra. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de $423 \pm$ K pelo período de 1 hora. Após o esfriamento, as amostras foram colocadas em contato com nitrogênio a 77K em um analisador de adsorção gasosa Quantachrome/nova-1200/5.01, iniciou-se as análises que duraram 7 horas. Através dessas análises foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção-desorção. A partir dos dados das isotermas foram calculados os valores de AE e VP. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Jaller) e o volume total de poros, calculado a pressão parcial (p/p_0) de 0,998 pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados com uma amostra de origem natural óleo de Andiroba

de composição química e propriedades físicas conhecidas.

Os experimentos foram feitos em um reator tubular de leito fixo, com aquecimento fornecido por forno elétrico com termopar, monitorando-se a temperatura na região de leito fixo. As argilas pilarizadas foram purgadas com nitrogênio a 673 ± 1 K por cerca de 35 minutos. Cerca de 1,0 g de óleo de andiroba era injetado no topo do reator, durante 1 minuto, passando por 1,5 g de argila pilarizada sob fluxo de nitrogênio. Foi utilizado um condensador mergulhado em um banho de resfriamento para coletar os produtos líquidos, e a análise destes produtos foi feita por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os produtos líquidos foram conservados em um balão mantido em banho de gelo e identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM), utilizando um cromatógrafo HP 5890-II acoplado a uma coluna capilar HP-5 e esta acoplada a um espectrômetro de massas HP5970B. A identificação dos produtos obtidos foi realizada comparando-se o espectro fornecido para cada substância com padrões fornecidos pela biblioteca eletrônica de *Wiley database* e determinando-se o seu índice de similaridade.

Resultados e discussão

Propriedades físico-químicas das Argilas Pilarizadas

Na Figura 1 estão apresentados os valores obtidos de d_{001} por difração de raios-X, com o processo de pilarização, foi observado um aumento significativo do valor do espaçamento basal das argilas pilarizadas, fato atribuído à presença de pilares na região interlamelar das argilas que promovem tais mudanças e resistência a altas temperaturas.

As argilas pilarizadas (PILCs) apresentam grande porosidade, formação de canais largos e com a calcinação em elevadas temperaturas, ocorre a desidroxilação de seus poros, parte externa dos pilares e conseqüentemente dos canais formados. Tais fatores são responsáveis pela difusão de um número considerável de moléculas. As dimensões das PILCs permitem que não haja bloqueio de seus poros ao longo das reações catalíticas principalmente pelos seus canais estarem desidratados com a desidroxilação ocorrida com a calcinação, possibilitando assim, que este catalisador atue por bastante tempo em ativação contínua durante uma reação [15].

Na Tabela 1 estão mostrados os resultados das propriedades físico-químicas e da relação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, dentre os materiais testados, o catalisador Zr-PILC₃-450 foi o que apresentou o maior número de sítios de Brønsted e consequentemente uma maior razão f_B/f_L . Estes sítios podem ter sido provenientes dos complexos de Al, Ti e Zr, introduzidos individualmente na estrutura da argila e também devido à troca de cátions de argila com íons H_3O^+ , durante a etapa de intercalação. Valores de temperatura maiores que 873 K (temperatura de calcinação) foram testados, porem não foram obtidos resultados satisfatórios. Sugerindo uma diminuição significativa do número de sítios ácidos de Brønsted. Segundo Ming-Yuan et al (1988) [29] a perda de sítios ácidos de Brønsted ocorre numa taxa maior em relação àquela de sítios de Lewis. As argilas em geral possuem acidez do tipo Brønsted e do tipo Lewis. A acidez de Brønsted essencialmente resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Esta dissociação é induzida pelo campo elétrico dos cátions de troca com aqueles que as moléculas de água estão associadas. Também contribuem para acidez de Brønsted a presença de grupos silanóis ($\equiv Si-OH$) superficiais provenientes da ruptura das ligações $\equiv Si-O-Si \equiv$ da estrutura tetraédrica. A acidez de Lewis resulta da baixa coordenação de átomos de Al e Mg na borda do cristal e da presença de cátions de troca ácidos [15].

As argilas pilarizadas possuem ácidos do tipo Brønsted e Lewis, e o número de sítios é

superior ao da argila natural. Geralmente se admite que os pilares sejam a maior fonte de acidez de Lewis. Ming-Yuan *et al.*(1988)[29] observaram que a acidez de Lewis varia significativamente com o tipo de hidroxilação utilizado. Materiais pilarizados com distintos hidróxidos mostraram a seguinte ordem decrescente de acidez de Lewis: $Ti > Zr > Al > Fe$ e Ni. Outro fator que influencia diretamente a acidez de Lewis é a quantidade de números de pilares, quanto maior o número de pilares maior o número de centros ácidos, mas decrescem com o aumento da temperatura de calcinação.

A acidez de Brønsted está relacionada com os grupos OH. Com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da acidez de Brønsted, e entre 573 e 773 K observa-se praticamente o desaparecimento da mesma. Este fato está associado a desidroxilação da superfície da perda total das moléculas de H_2O [6, 30].

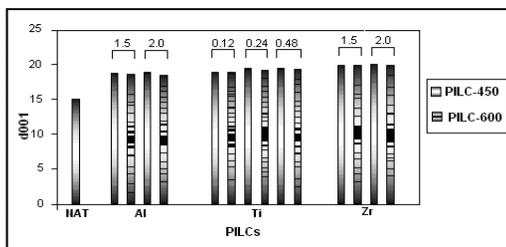


Figura 1. Valores de d_{001} obtidos com a pilarização das amostras de esmectitas com variação da razão molar e da temperatura de calcinação.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas das argilas pilarizadas

Amostras	Razão Molar	d_{001} (Å)	Área Específica (m^2/g)	Área de Microporos (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)	$f_B/f_L^{(1)}$
Natural	—	15,60	44	18,21	0,10	0,45
Al-PILC ₁ -450	1,5	19,02	199	21,11	0,25	1,79
Al-PILC ₂ -600	2,0	18,33	122	12,55	0,15	0,95
Al-PILC ₃ -450	1,5	19,29	226	23,36	0,27	2,01
Al-PILC ₄ -600	2,0	18,65	158	16,81	0,20	1,13
Ti-PILC ₁ -450	0,12	19,96	293	30,59	0,36	2,59
Ti-PILC ₂ -600	0,12	18,89	197	19,28	0,24	1,59
Ti-PILC ₃ -450	0,24	20,26	311	33,23	0,38	2,78
Ti-PILC ₄ -600	0,24	19,35	222	25,95	0,28	1,77
Ti-PILC ₅ -450	0,48	20,26	317	34,25	0,40	2,98
Ti-PILC ₆ -600	0,48	19,46	223	23,05	0,27	1,98
Zr-PILC ₁ -450	1,5	20,48	344	35,50	0,42	3,14
Zr-PILC ₂ -600	2,0	19,84	278	28,97	0,34	2,46
Zr-PILC ₃ -450	1,5	20,64	358	37,18	0,44	3,36
Zr-PILC ₄ -600	2,0	20,07	303	31,31	0,37	2,79

⁽¹⁾ Relação entre a intensidade das bandas no FTIR relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted (I_B) e os de Lewis (I_L) calculados a partir da adsorção com a piridina.

Desempenho das argilas pilarizadas como Catalisadores

Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão apresentados os resultados obtidos com a análise de CG-EM. A complexidade dos componentes nos cronogramas do efluente líquido foi avaliada utilizando a técnica de espectroscopia de massa que possibilitou a identificação de grande parte dos componentes dos produtos da reação para cada argila pilarizada. Na Tabela 2 os resultados comprovaram uma maior produção de efluente na faixa de gasolina (C_5-C_{12}), para as reações conduzidas por argilas pilarizadas que possuem propriedades físico-químicas de maior eficiência catalítica, obtidas com o processo de pilarização.

Na Tabela 3 estão mostrados os valores percentuais de Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos obtidos com a utilização das argilas pilarizadas no processo catalítico. Inicialmente, foram realizados testes com amostras de argila natural e foi observado que o produto resultante do craqueamento térmico é constituído essencialmente por ácidos carboxílicos com percentual baixo de compostos aromáticos, fato que pode ser explicado pela deficiência no número de sítios ácidos na estrutura da argila natural, resultado que foi comprovado por FTIR na adsorção com a piridina (Figura 2). Foi observado um espectro malformado com baixa intensidade para as bandas de adsorção em torno de 1700 a 1400 cm^{-1} , correlacionados com a natureza do sítio de Brønsted ou de Lewis na estrutura da argila pilarizada, enquanto a força dos sítios pode estar relacionada com a capacidade de retenção de

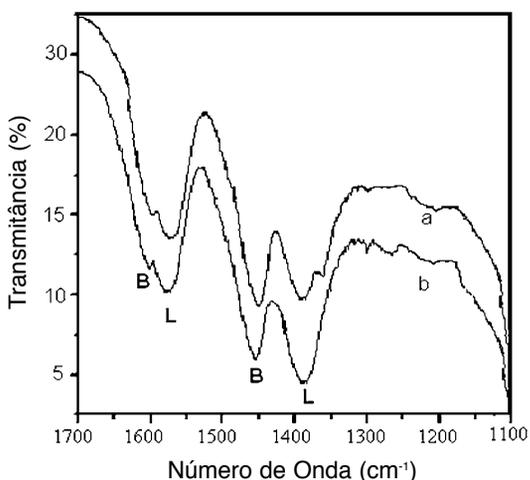


Figure 2. FTIR das matrizes pilarizadas impregnadas com piridina : (a) Al-PILC₁-450; (b) Zr-PILC₂-600.

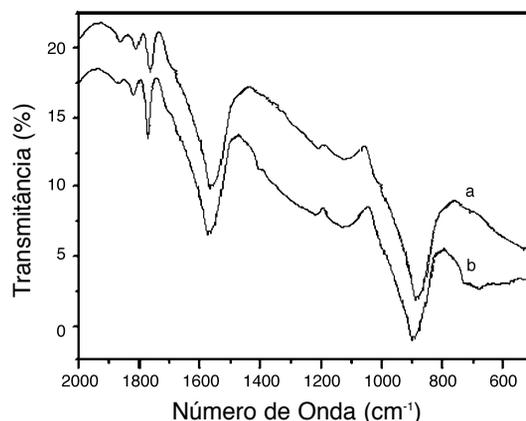
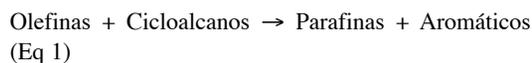


Figure 3. FTIR dos produtos de decomposição do óleo de andiroba : (a) Al-PILC₁-450; (b) Zr-PILC₂-600.

base em função do aumento de temperatura. Os espectros de FTIR dos produtos de decomposição do óleo de andiroba revelaram bandas características dos grupos funcionais destes produtos (Figura 3), houve a formação de bandas de vibração na região entre 1800-1700 cm^{-1} , que correspondem a compostos carbonilados, e entre 1600-1500 cm^{-1} , referentes a compostos aromáticos.

Segundo Kwak *et al.* [25] na aromatização de hidrocarbonetos alifáticos catalisada por ácidos, na ausência de metais podem ser utilizadas como agentes de partida, sendo que as olefinas são as intermediárias chave de reação. As olefinas podem ser utilizadas como alimentadores do processo ou produzidas *in situ* através do craqueamento. No processo comercial MTG onde o metal é a carga, o metanol é convertido em gasolina, e as olefinas são também intermediários chave, neste processo, a transferência de hidrogênio desempenha um papel importante na aromatização das olefinas. Corna *et al.* [27] mostrou no estudo da reação de transferência de hidrogênio sobre uma superfície porosa durante o craqueamento do gasóleo, que além da quebra das ligações C-C, outras reações podem ocorrer. Estas reações é que podem determinar a quantidade de gasolina, e dentre estas reações está a transferência de hidrogênio, sendo responsável pela saturação de olefinas (Eq1).



Na Tabela 4 estão expostos os resultados da distribuição dos produtos na faixa de C_5-C_{12} . É observado que além da formação de BTX há a

Tabela 2. Resultados de CG-EM do efluente líquido resultante da decomposição catalítica do óleo de andiroba.

Amostras	C5-C12 (%)	>C12 (%)
Natural	15,7	84,3
Al-PILC ₁ -450	69,5	30,5
Al-PILC ₂ -600	59,0	41,0
Al-PILC ₃ -450	71,5	28,5
Al-PILC ₄ -600	62,0	38,0
Ti-PILC ₁ -450	75,7	24,3
Ti-PILC ₂ -600	67,1	32,9
Ti-PILC ₃ -450	80,6	19,4
Ti-PILC ₄ -600	71,2	28,8
Ti-PILC ₅ -450	82,3	17,7
Ti-PILC ₆ -600	70,4	29,6
Zr-PILC ₁ -450	81,4	18,6
Zr-PILC ₂ -600	76,0	24,0
Zr-PILC ₃ -450	84,5	15,5
Zr-PILC ₄ -600	79,1	20,9

formação de outros aromáticos como metilbenzenos, butilbenzenos e propilbenzenos. A conversão de compostos alifáticos em aromáticos é considerada de grande importância teórica e industrial. Os aromáticos mais importantes como o benzeno, tolueno e xilenos (BTX) são sintetizados através da ciclização de parafinas e olefinas.

Através dos resultados mostrados na Figura 4 pode-se observar que a argila pilarizada com um maior número de sítios ácidos de Brønsted em sua estrutura, conduz a um produto com percentual alto em compostos aromáticos. Todas as argilas pilarizadas apresentaram condução significativa à compostos aromáticos no processo reacional, porém as argilas pilarizadas em temperaturas de 450°C apresentam maior número de sítios de Brønsted que aquelas pilar-

Tabela 4. Distribuição (%) de produtos na faixa C₅-C₁₂, resultantes da decomposição catalítica do óleo de andiroba.

Amostras	Alcanos	Olefinas	BTX ⁽¹⁾	Outros Aromáticos ⁽²⁾
Natural	—	80,09	18, 02	1,89
Al-PILC ₁ -450	1,5	4,89	27,63	65,98
Al-PILC ₂ -600	2,0	3,21	33,67	61,12
Al-PILC ₃ -450	1,8	4,38	20,78	73,04
Al-PILC ₄ -600	2,2	5,60	21,22	70,98
Ti-PILC ₁ -450	—	—	31,64	68,36
Ti-PILC ₂ -600	—	—	45,04	54,96
Ti-PILC ₃ -450	1,25	3,20	33,10	62,45
Ti-PILC ₄ -600	1,21	4,98	66,31	60,12
Ti-PILC ₅ -450	—	4,74	35,96	59,30
Ti-PILC ₆ -600	—	8,75	39,30	51,95
Zr-PILC ₁ -450	1,5	4,78	33,25	60,47
Zr-PILC ₂ -600	2,0	5,21	38,90	53,89
Zr-PILC ₃ -450	1,9	4,01	21,46	72,63
Zr-PILC ₄ -600	1,8	3,76	36,87	57,57

⁽¹⁾ BTX- mistura de benzeno, tolueno e xilenos.

⁽²⁾ Outros aromáticos: Metiltilbenzenos, propilbenzenos, butilbenzenos, etc.

izadas a 600°C. Este fato pode ser atribuído a desidroxilação prematura de parte dos pilares e colapso parcial da estrutura esmectítica, comprometendo fatores como: densidade de pilares na região interlamelar; sítios ácidos aderidos a superfície externa dos pilares e das ligações pilar-lamela que são fontes de sítios ácidos, logo interferindo diretamente no número de sítios de Brønsted e Lewis e consequentemente na produção de compostos aromáticos e alifáticos [3].

Na Figuras 5, 6, 7 e 8 estão apresentados os resultados de distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de andiroba relacionadas com as propriedades estruturais alcançadas com o processo de pilarização. Foi observado que o valor da relação H_{ARO}/H_{ALIF} cresce com o aumento do valor destas pro-

Tabela 3- Composição (%) dos produtos presentes na faixa C₅-C₁₂ resultantes da decomposição catalítica do óleo de andiroba, obtidos por acoplamento CG-EM.

Amostras	Hidrocarbonetos aromáticos	Hidrocarbonetos Alifáticos	H_{ARO}/H_{ALIF}
Natural	5,62	7,69	0,73
Al-PILC ₁ -450	41,30	19,95	2,07
Al-PILC ₂ -600	16,10	13,09	1,23
Al-PILC ₃ -450	49,98	21,83	2,29
Al-PILC ₄ -600	33,20	21,42	1,55
Ti-PILC ₁ -450	60,12	20,31	2,96
Ti-PILC ₂ -600	41,23	21,81	1,89
Ti-PILC ₃ -450	75,21	23,80	3,16
Ti-PILC ₄ -600	60,23	26,77	2,25
Ti-PILC ₅ -450	80,48	24,69	3,26
Ti-PILC ₆ -600	70,48	31,19	2,26
Zr-PILC ₁ -450	88,16	25,33	3,48
Zr-PILC ₂ -600	75,80	26,69	2,84
Zr-PILC ₃ -450	91,25	25,07	3,64
Zr-PILC ₄ -600	81,70	26,61	3,07

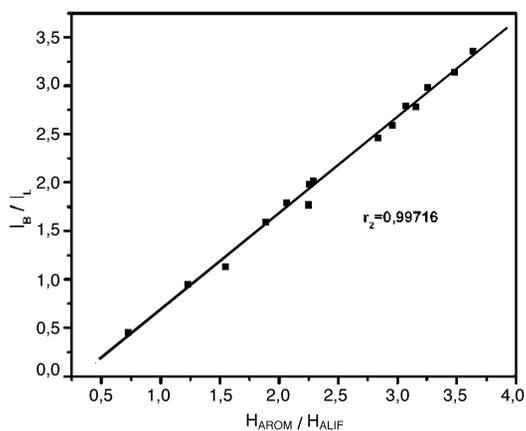


Figure 4. Efeito da acidez na distribuição dos produtos na decomposição catalítica do óleo de andiroba.

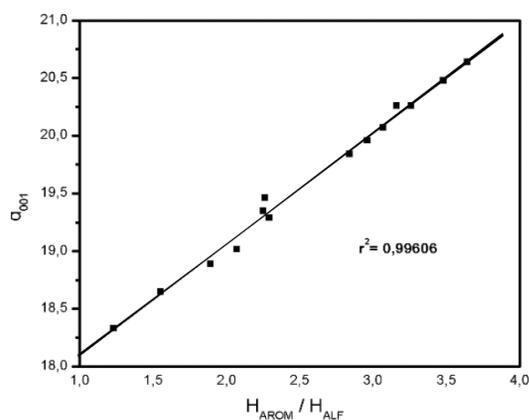


Figure 5. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de andiroba com relação ao valor de d_{001} das argilas pilarizadas.

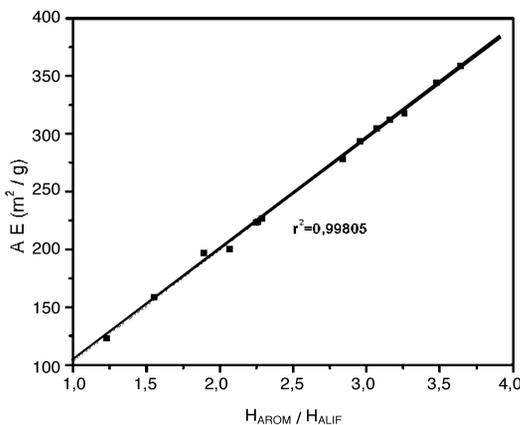


Figure 6. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de andiroba com relação à área específica das argilas pilarizadas.

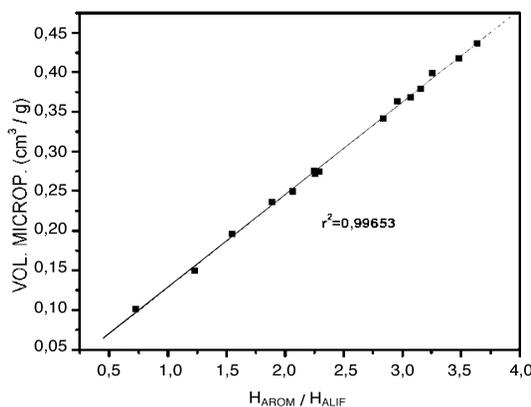


Figure 7. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de andiroba com relação ao volume microporoso das argilas pilarizadas.

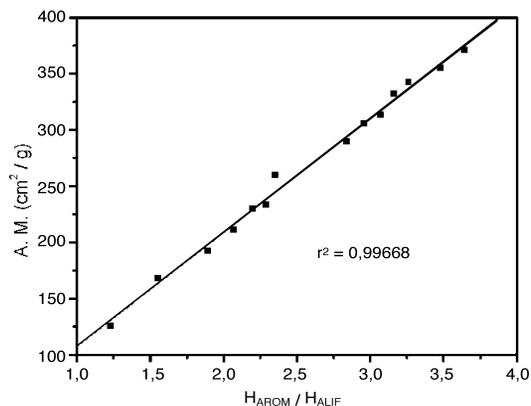


Figure 8. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de andiroba com relação à área de microporos das argilas pilarizadas.

priedades. Os valores de d_{001} estão diretamente relacionados com a densidade de pilares na região interlamelar e conseqüentemente com o número de sítos ácidos como foi comentado anteriormente. Tais resultados sugerem que a reação de aromatização ocorre preferencialmente nas áreas expostas com o processo de pilarização, ou seja, em superfícies interna e externa, e no espaçamento interlamelar destas argilas, principalmente quando se considera a influência da variação das áreas específica e microporosa. O aumento do volume microporoso é um fator que também provoca um aumento significativo na velocidade da reação de aromatização, pois poros maiores têm a capacidade de processar um maior número de moléculas por unidade de tempo. Todos os resultados obtiveram um comportamento linear, valor do coeficiente de determinação (r^2) acima de 0,99.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que o processo de pilarização promove mudanças significativas nas propriedades físico-químicas das argilas naturais, contribuindo substancialmente com o aumento de sítios de Brønsted e Lewis na estrutura da esmectita e resistência estrutural a elevadas temperaturas; produzindo assim materiais que atuam como catalisadores na degradação térmica de óleos vegetais.

A otimização das propriedades físico-químicas com o processo de pilarização foi um fator de vital importância na capacidade catalítica apresentada pelas matrizes, uma vez que há uma influência direta dos valores destas propriedades na obtenção de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente com os

valores obtidos utilizando as argilas pilarizadas com temperatura de calcinação de 723 K. Em particular, os resultados fornecidos pela análise textural que demonstrou um comportamento linear relacionada com a produção de hidrocarbonetos aromáticos apontando uma possível ocorrência da reação nas superfícies interna e externa das argilas pilarizadas.

Pode-se concluir que as argilas pilarizadas com Al, Ti e Zr funcionaram como bons catalisadores na degradação térmica do óleo de andiroba. Além da formação de ácidos carboxílicos como produtos primários, foi observada também a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presentes no meio reacional.

Recebido em: 07/06/2007

Aceito em: 08/11/2007

D. L. Guerra, V. P. Lemos, R. S. Angélica, C. Airoidi Influence of pillared clays in the catalytic decomposition of the andiroba oil.

Abstract: Smectite-bearing clay samples from Pará state, Amazon region, Brazil, were used for pillaring process in the present study. The natural and pillared matrices were characterized using XRD and textural analysis using nitrogen adsorption-desorption isotherms. The ions of intercalation (Al₃, Ti, Zr) were obtained through chemical reactions of AlCl₃·6H₂O/NaOH, titanium ethoxide/HCl, zirconium acetate/HCl solutions. The Results showed that the pillarization process increases the basal spacing of the natural clay from 15.6 to 20.64 Å and the superficial area from 44 to 358 m²/g (Zr-PILC). The thermal stability of the natural clay was improved by the pillaring procedure. The resulting materials were submitted to catalytic process of decomposition of andiroba oil in a fix bed reactor at 673 ± 1 K. The catalytic activity was determined by the product composition resulting from the chemical reactions. The physicochemical parameters of the catalysts were obtained using XRD, FTIR and textural analysis. The pillared clays showed higher Brønsted acidity, with higher concentration in aromatic hydrocarbons and small concentration of aliphatic hydrocarbons.

Keywords: pillared clay; Al₃; smectite.

Referências

- [1] Kwak, B.S., Sachtler, W. M.H.; Haag, W.O. *J. Catal.*, 1994, 149, 465.
- [2] Lukyanov, O.B. *J. Catal.*, 1994, 145, 54.
- [3] Corma, A., Faraldos, M., Martinez, A., Mifsud, A. *J. Catal.*, 1990, 122, 230.
- [4] Chang, C.C., Wan, S.W. *Ind Eng. Chem.* 1942, 39, 1543.
- [5] Moreno, S.; Guitierrez, E.; Alvarez, A.; Papayannakos, N.G.; Poncelet, G.; *Appl. Catal.* 1997, 165, 103-104.
- [6] Ocelli, M.L.; Tindwa, R.M. *Clay clay minerals* 1983, 31, 22-28.
- [7] Storaro, L., Lenarda, M., Rinaldi, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 1996, 6, 5-63.
- [8] Cañizares, P.; Valverde, J.L.; Sun Kou, M.R., Molina, C.B.; *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 29, 267-281.
- [9] Maes, N.; Hielen, I.; Cool, P.; Vansant, E.F.; *Appl. Clay Sci.* 1997, 12, 43-60.
- [10] Sun Kou, M.R. Mendioroz, S., Guijarro, M.L.; *Termochimic Acta.* 1998, 323, 145-157.
- [11] Sychev, M. Rozwadowski, M., Sommen, A.P.B., de Beer, V.H.J., van Santen, R.A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 37, 187-200.
- [12] Bradley, S.M., Kidd, R.A., *J. Catal.* 1993, 141, 239-249.
- [13] Brandt, K.B., Kidd, R.A., *Appl. Catal.* 1997, 165, 327-333.
- [14] Blindley, G.W., Sempels, R.E., *Clay Clay Miner.* 1997, 12, 229-237.
- [15] Pinnavaia, T. J., *Science*, 1983, 220, 365-371.
- [16] Pinnavaia, T. J., *Nature*, 1984, 309, 604-607.
- [17] Jones, W., *Catal. Today*, 1988, 2, 357-367.
- [18] Zhao, D., *Chem. Mater.*, 1993, 4, 1433-1437.
- [19] Perguer, B.C., Corma, A., Fornés, V., *Química nova*, 1999, 22, 5, 693-709.
- [20] Perguer, B.C., Corma, A., Fornés V., *Química nova*, 1999, 22, 5, 649-653.
- [21] Plee, D., Gatineau, L., Fripiat, J.J., *Clay & Clay minerals*, 1997, 35, 81-88.
- [22] Sterte, J., *Clays & Clay minerals*, 1986, 35, 658-664.
- [23] Yamanaka, S., Nishihara, T. e Hattori, M., *Materials research society*, 1988, 22, 123.
- [24] Del Castillo, H.L., Gil, A., Grange, P., *Clays and clay minerals*, 1996, 44, 5, 706-709.
- [25] Valverde, J.L., Sanchez, P., Dourado, F., Molina, C.B., Romero, A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 54, 155-165.
- [26] Bernier, A., Admaia, L.F., Grange, P., *Applied Catalysis*, 1991, 77, 269-281.
- [27] Ooka, C., Yoshida, A., Horio, M. Suzuki, K., Hattori, T., *Applied catalysis*, 2003, 41, 313-321.
- [28] Lin, J.T., Jong, S.J., Cheng, S. *Microp. Mat.*, 1993, 1, 287.
- [29] Ming-Yuan, H.; Zhonghui, L.; Enze, M., *Catal. Today*, 1988, 2, 321-338.
- [30] Vaughan, D.E.W. *Catal. Today*, 2, 1988, 187-198.