Aprimoramento de catalisadores de montmorillonita através de tratamento ácido

**Amanda R. Mallmann1, Francieli M. Mayer1, Arthur M. de Andrade1, Dóriz Ruiz2, Anderson J. Schwanke1, Maria C. Rangel1\***

1*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica, Porto Alegre, RS, Brasil*

*2Universidad de Concepción, Chile*

*e-mail: maria.rangel@ufrgs.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – As argilas são catalisadores promissores para a pirólise da biomassa, devido à sua alta área superficial específica, acidez de Bronsted e Lewis, disponibilidade e baixo custo. Com o intuito de melhorar o desempenho da argila através de alterações das características ácidas e texturais, a montmorillonita comercial (K10) foi submetida a tratamento ácido (1, 2, 4 e 6 mol L-1) e aquecimento (25 e 50 ºC) adicional. Para avaliar o efeito dos tratamentos, os sólidos foram caracterizados por difração de raios X, medida de porosidade e dessorção de amônia à temperatura programada. O tratamento adicional aumentou a quantidade de sítios ácidos totais, em especial na K10 tratada com HCl 4 mol L-1 a 25 °C. O tratamento também foi eficaz na criação de sítios ácidos fortes, independente da concentração do ácido e da temperatura.

*Palavras-chave: Argila, montmorillonita, catalisador, tratamento ácido.*

ABSTRACT – Clays are promising catalysts for biomass pyrolysis, due to their high specific surface area, Bronsted and Lewis acidity availability and low cost. In order to improve the performance through changes in acidic and textural characteristics of clay, commercial montmorillonite (K10) was subjected to acid treatment (1, 2, 4 and 6 mol L-1) and additional heating (25 and 50 ºC). To evaluate the treatment effect, the solids were characterized by X-ray diffraction, porosity measurement and ammonia desorption at the programmed temperature. The additional treatment increased the amount of acidic sites, mainly in K10 treated with HCl 4 mol L-1 and 25 °C. The treatment was also effective in creating strong acidic sites.

*Keywords: Clay, montmorillonite, catalyst, acid treatment.*

## Introdução

A utilização de catalisadores mostra-se útil para acelerar as reações desejadas, direcionando à formação de produtos específicos e aprimorando as taxas de conversão, por meio do aumento da velocidade da reação, muitas vezes tornando a reação economicamente viável para uma aplicação comercial. Como exemplo, o uso de um catalisador adequado favorece produtos com maior valor agregado na pirólise (1).

As argilas têm recebido especial atenção como catalisador para utilização na pirólise da biomassa, devido à elevada área superficial específica e propriedades ácidas, pela presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, que catalisam numerosas reações orgânicas. Além disso, as argilas possuem estrutura composta por camadas espaçadas entre si, que permitem o acesso de moléculas volumosas aos sítios ácidos, favorecendo a produção de compostos aromáticos pela superação das barreiras difusionais destas moléculas (2-4).

Este estudo tem como objetivo realizar um tratamento ácido complementar à argila montmorillonita comercial (K10) para a geração de porosidade adicional e novos sítios ácidos para utilização na pirólise da biomassa.

## Experimental

*Acidificação da argila.*

A argila montmorillonita comercial (K10, Sigma Aldrich, CAS 1318-93-0) foi seca em estufa a 90 °C, por 1 h. Em um balão de fundo redondo, a argila foi misturada a uma solução de HCl, na proporção (m/v) 1:10 (argila/HCl). A mistura permaneceu sob agitação e refluxo por 1 h. Diferentes concentrações de HCl (1, 2, 4 e 6 mol/L) e temperaturas (25 e 50 °C) foram utilizadas no tratamento. O sólido foi lavado com água destilada e filtrado à vácuo, até o filtrado atingir pH ~ 7. O sólido final foi seco a 60 °C por 48 h (5).

Para identificar as argilas, os sólidos foram classificados em Grupo 1 e Grupo 2, em que o primeiro representa as argilas submetidas ao tratamento a 25 °C, e o segundo a 50 °C. O número do Grupo é indicado anteriormente à sigla K10 e o número que segue indica a concentração da solução de HCl.

*Caracterização das argilas acidificadas.*

As argilas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), dessorção de amônia à temperatura programada (NH3-TPD) e análise textural por adsorção de nitrogênio.

## Resultados e Discussão

*Caracterização das argilas acidificadas.*

Os perfis de DRX das argilas acidificadas mostraram perfis típicos da K10. Esses resultados indicam que o tratamento não alterou a estrutura cristalina das argilas.

A Tabela 1 mostra os valores da análise textural por adsorção de N2 do Grupo 1. Foi observado um aumento no volume de microporos em todas as argilas e apenas a 1K102 apresentou um aumento da área superficial específica, quando comparada à K10. Os demais valores estão dentro da margem do erro experimental (10%). A análise textural do Grupo 2 ainda está em andamento.

**Tabela 1.** Avaliação textural das argilas por adsorção de N2.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Argila | SBET (m²/g) | Sext (m²/g) | Vmeso (cm³/g) | Vmicro (cm³/g) | Vtotal (cm³/g) | Dp (Å) |
| K10 | 231 | 221 | 0,32 | 0,0037 | 0,33 | 57,3 |
| 1K101 | 235 | 224 | 0,28 | 0,0041 | 0,30 | 51,2 |
| 1K102 | 258 | 247 | 0,32 | 0,0043 | 0,34 | 52,8 |
| 1K104 | 243 | 229 | 0,29 | 0,0055 | 0,31 | 51,5 |
| 1K106 | 243 | 229 | 0,29 | 0,0058 | 0,32 | 52,5 |

Os perfis de NH3-TPD são apresentados na Figura 2. Conforme esperado, foram identificados apenas sítios ácidos fracos e moderados na K10 (6). As características ácidas das argilas foram alteradas após os tratamentos, no entanto, não foram identificadas tendências correlacionadas aos parâmetros experimentais. A quantidade total de sítios ácidos aumentou em todas as argilas do Grupo 1, com exceção da 1K102, em comparação à K10. No Grupo 2, apenas a 2K104 mostrou um aumento na quantidade total de sítios ácidos. Foram criados sítios ácidos fortes durante o tratamento, independente da concentração e da temperatura do tratamento. A 1K102 apresentou a maior quantidade de sítios ácidos fortes, enquanto a 1K104 mostrou a maior quantidade de sítios ácidos totais (Tabela 2).



**Figura 2.** Perfis de dessorção da amônia à temperatura programada (NH3-TPD) das argilas.

**Tabela 2.** Distribuição da força e quantidade de sítios ácidos.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Argila | Quantidade de sítios ácidos (µmol/g) / Tmax (°C) | Total (µmol/g) |
|  | Fraco | Moderado | Forte |  |
| K10 | 76,4/169 | 135,7/292 | -- | 212,1 |
| 1K101 | 100,1/174 | 205,3/280 | 19,5/548 | 324,9 |
| 1K102 | 77,0/166 | 54,9/295 | 56,8/558 | 188,8 |
| 1K104 | 128,2/190 | 198,3/294 | 28,8/550 | 355,2 |
| 1K106 | 181,7/202 | 76,3/297 | 30,1/547 | 288,1 |
| 2K101 | 72,4/173 | 84,3/286 | 49,3/546 | 206,0 |
| 2K102 | 61,5/177 | 129,4/280 | 28,8/551 | 219,7 |
| 2K104 | 95,4/172 | 156,8/252 | 10,1/537 | 262,4 |
| 2K106 | 75,9/169 | 70,8/289 | 31,3/537 | 178,0 |

## Conclusões

O tratamento da K10 resultou em alterações na quantidade e na força dos sítios ácidos e conduziu a um pequeno aumento na área superficial específica da 1K102. O tratamento a 25 °C se mostrou mais promissor quanto às características ácidas dos sólidos tratados, especialmente, nas amostras 1K104 e 1K102. Esses resultados são promissores pois mostram o aumento da acidez da argila comercial através de um tratamento rápido e simples. A acidez forte é uma característica fundamental do catalisador para ser eficiente na pirólise da biomassa.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

## Referências

1. M.C. Rangel; F.M. Mayer; M.d.S. Carvalho; G. Saboia; A.M. de Andrade, *Biomass*, **2023**, *3*, 31-63.
2. A.J. Schwanke; S.B.C. Pergher, *Cerâmica* **2013**, *59*, 576-587.
3. B.S. Kumar; A. Dhakshinamoorthy; K. Pitchumani, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2378-2396.
4. P. Komadel, *Appl. Clay Sci*. **2016**, *131*, 84-99.
5. M.G.F. Rodrigues; K.R.O Pereira; F.R. Valenzuela Díaz, *Cerâmica*, **2006,** *52*, 260-263.
6. C.R. Ellison; D. Boldor, *Fuel*, **2021**, *291*, 120226.