

Síntese e caracterização de catalisadores SnO₂.Nb suportado em argila maranhense

Synthesis and characterization of SnO₂.Nb catalysts supported on Maranhão clay

Cíntia Leite Gonçalves¹, Marcos Lucio Corazza¹, Marcelo Moizinho Oliveira^{2,3,4},
José Hilton Gomes Rangel^{2,4}, Jomar Sales Vasconcelos^{2,4},
Gilvan Pereira de Figueredo², Elson Longo⁵

¹PPGEQ, UFPR, R. Coronel Francisco H. dos Santos 100, Curitiba, PR 81531-980

e-mail: cintialeiteg@hotmail.com, corazza.marcos@gmail.com

²IFMA – ³PPGEM – ⁴PPGQ, Av. Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA 65030-005

e-mail: marcelo@ifma.edu.br, hiltonrangel@ifma.edu.br, jomar@ifma.edu.br, gilvanfigueredo@ifma.edu.br

⁵CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

e-mail: elson.liec@gmail.com

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores eficientes e de baixo custo tem sido o foco de diferentes pesquisas e, nesse contexto, as argilas se destacam como matéria prima natural para serem empregadas como suportes catalíticos. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar materiais a base de estanho e nióbio suportados em argila maranhense. Os óxidos de estanho e nióbio foram sintetizados sobre a superfície da argila pelo método dos precursores poliméricos. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (BET) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS). Os resultados mostraram que o ataque ácido contribuiu para o aumento da área superficial específica do argilomineral natural, passando de 83,53 m² g⁻¹ para 155,2 m² g⁻¹. No entanto, a deposição do óxido de nióbio sobre o argilomineral acarretou uma diminuição significativa em sua área superficial específica, passando a 14,68 m² g⁻¹. A ativação com ácido nítrico promoveu a lixiviação de alguns metais, aumentando a quantidade relativa de sílica presente na amostra. Nas análises por DRX e infravermelho pode-se identificar a presença do nióbio e estanho na matriz de argila. Por fim, verificou-se que processo de síntese adotado foi eficiente para preparação do catalisador suportado (SnO₂.Nb/argila).

Palavras-chave: Argila maranhense, catalisadores suportados, método dos precursores poliméricos, Nb, SnO₂.

ABSTRACT

The development and optimization of heterogeneous catalysts is a fundamental step to ensure the technical and economic feasibility of new materials created for a wide range of applications, including catalytic applications. The purpose of this study was therefore to synthesize and characterize clay materials from the state of Maranhão, Brazil, doped with tin and niobium oxides synthesized by the polymeric precursor method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption (BET), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results indicated that activating the clay mineral increased the specific surface area from 83.53 m² g⁻¹ to 155.2 m² g⁻¹, while doping with niobium reduced the specific surface area to 14.68 m² g⁻¹. The chemical composition of the material treated with nitric acid was found to limit the concentrations of some metals and increase the silica content. The XRD and IR analyses revealed the presence of niobium and tin in the clay matrix. Lastly, the method of synthesis adopted here proved to be efficient for the preparation of the supported catalyst (SnO₂.Nb/clay).

Keywords: Maranhense clay, supported catalysts, polymeric precursor method, Nb, SnO₂.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades físicas e mecânicas adequadas para aplicações na preparação de tijolos, refratários, materiais magnéticos, dispositivos eletrônicos, fibras, abrasivos, componentes aeroespaciais, entre outros [1-4].

Pesquisas envolvendo argilas vêm sendo apresentadas em diversos ramos industriais e não industriais, principalmente por sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização, etc. além de não agredirem o meio ambiente quando descartados e a abundância das reservas mundiais, bem como ao seu baixo preço [5,6]. Uma dessas aplicações está voltada a área de produção energética que tem como objetivo o uso de argila para diminuição das temperaturas necessárias para o craqueamento do óleo bruto residual, ocasionando um aumento de rendimento na reação de formação de combustível [7]. Mais recentemente argilas naturais e modificadas têm sido empregadas como suportes para catalisadores metálicos em reações de reforma a seco do metano visando à produção de hidrogênio e gás de síntese [8-11].

A alteração da estrutura cristalina original dos argilominerais de forma controlada por tratamentos com ácidos minerais, processos de intercalação e de pilarização, permitem, por exemplo, sua utilização como catalisadores ácidos e/ou suportes catalíticos [12,13].

A modificação de um argilomineral é sustentada por um complexo inorgânico, sendo que este material expande e é transformado em uma estrutura bidimensional permanente, conhecida como argila pilarizada ou argila suportada, através de tratamento térmico. Os agentes pilarizantes quando calcinados, desidratam e removem a hidroxila para formar um pilar de óxido de metal fixo com uma alta estabilidade térmica e grande área superficial. O resultado desse procedimento apresenta uma estrutura bidimensional com propriedades ácidas, comparando-se com as zeólitas [14-16].

O processo de sintetização através dos precursores poliméricos (Pechini) tem sido empregado na incorporação de SnO₂ em argila para síntese de biodiesel [17], bem como na síntese do sistema SnO₂.Nb₂O₅ para detecção de etanol [18].

Os compostos a base de nióbio exibem propriedades especiais, o que difere dos demais elementos químicos vizinhos na tabela periódica. Uma dessas propriedades é a de estabilidade e interação forte com outros metais e, isso justifica a sua utilização como catalisador. Este exibe atividade única, seletividade e estabilidade para diferentes reações catalíticas. Além de apresentarem grande área superficial, dependendo da síntese escolhida, os óxidos de nióbio são de fundamental importância para a melhoria da atividade catalítica dos materiais [18].

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores heterogêneos a base de estanho e nióbio suportado em argila natural.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Ativação da argila e síntese do precursor polimérico

A amostra da argila natural foi coletada no município de Grajaú, Estado do Maranhão, e de acordo com análises preliminares realizadas por Figueredo [19], esse sólido apresentou uma grande quantidade de impurezas devido ao processo geológico de sua formação.

A amostra selecionada passou inicialmente por um pré-tratamento para remoção de carbonatos e matéria orgânica, assim como para facilitar a concentração da fração argilosa. No pré-tratamento da argila foi utilizada uma quantidade de 150 g de amostra, a qual foi passada em um conjunto de peneiras para se obter partículas com granulometria na ordem de 74 µm. Após essa etapa, lavou-se a argila com água deionizada e em seguida, deixou-se secar por 48 horas em temperatura ambiente. Adicionou-se então 200 mL de uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético com pH = 5, sob agitação e temperatura aproximadamente de 60 °C, com intuito de remover os carbonatos e saturar as argilas com os íons de sódio, facilitando a dispersão. Nessa etapa também foi adicionada peróxido de hidrogênio a 30 %, mantendo-se essas condições por 72 horas e, com a acidez do meio, favorecer a oxidação da matéria orgânica. Logo após a argila foi lavada exaustivamente com água deionizada e centrifugada para a separação de fases.

Adicionou-se a argila tratada uma solução de cloreto de sódio de concentração 1 mol L⁻¹ sob agitação constante e a temperatura de 60 °C por um período de 12 horas, com o objetivo de facilitar a deposição dos materiais argilosos, com partículas da ordem de 2 µm. Em seguida, deixou-se a solução em repouso por 24 horas e, posteriormente lavou-se com água deionizada e então secou-se a vácuo.

Uma fração da amostra pré-tratada foi calcinada a 700 °C, obtendo-se assim a argila calcinada.

Com intuito de aumentar as propriedades adsorptivas e catalíticas [12], realizou-se a ativação ácida do argilomineral e, para isso, colocou-se a argila em um béquer juntamente com uma solução de HNO_3 (3 mol L^{-1}) sob agitação a 80 °C durante 4 horas. Foi adicionado 10 mL de solução para cada 1 grama de argila. Após esta etapa, a argila foi lavada até chegar a pH neutro. A amostra então foi centrifugada, para a separação da argila e do sobrenadante, obtendo-se assim a argila ativada.

Colocou-se a argila ativada numa estufa por 24 horas a 60 °C e em seguida, fez-se a desaglomeração das partículas utilizando um almofariz de ágata. Por fim, armazenou-se a argila ativada em recipiente plástico o qual foi colocado em um dessecador.

Para a obtenção do citrato de estanho inicialmente dissolveu-se o cloreto de estanho (II) dihidratado (Vetec) em 15 mL de ácido clorídrico (Alphatec) e em seguida adicionou-se a uma solução 3 mol L^{-1} de ácido cítrico (Alphatec), sob agitação. A proporção entre o cloreto de estanho (II) dihidratado e o ácido cítrico foi de 1:3. À solução foi adicionado NH_4OH (Synth) para manter o pH entre 3 e 4. Deixou-se a solução sob agitação por 1 hora, resultando um precipitado branco.

O precipitado então foi filtrado a vácuo e lavado por várias vezes com água deionizada, até se verificar a ausência de cloreto. Essa verificação foi realizada utilizando uma solução 0,1 mol L^{-1} de AgNO_3 . Em seguida, colocou-se o precipitado em uma estufa a 60 °C por 24 horas. Após esse tempo o material foi desaglomerado e armazenado em recipiente plástico no dessecador.

A estequiometria foi observada por análise gravimétrica utilizando amostra em triplicata. A razão de aquecimento utilizada para essa análise foi de 10 °C min^{-1} sendo a primeira etapa a 300 °C por 30 minutos seguindo para 600 °C por 1 minuto e por fim a 1000°C por 1 hora. Determinou-se então a massa de SnO_2 e a quantidade de citrato de estanho.

As resinas poliméricas foram preparadas pelo método de precursores poliméricos. a partir da razão estequiométrica $\text{SnO}_2(99\%)\text{.Nb}1\%$, $\text{SnO}_2(95\%)\text{.Nb}5\%$, $\text{SnO}_2(90\%)\text{.Nb}10\%$ (mol%) e a argila, adicionando o citrato de estanho em um béquer de 600 mL contendo ácido cítrico dissolvido em água destilada, obtendo uma solução esbranquiçada. Colocou-se, então o ácido nítrico gota a gota até que a solução ficasse límpida. Em seguida, adicionou-se o nióbio, proveniente do Nb_2O_5 , previamente dissolvido em ácido nítrico e ácido fluorídrico, utilizados na abertura da amostra do óxido.

Após a dissolução completa dos sais, adicionou-se o etilenoglicol (Aldrich) nas quantidades estequiométricas de 60:40 de ácido cítrico/etilenoglicol. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 100 °C, para polimerização e eliminação do excesso de água e parte dos óxidos de nitrogênio, NO_x , resultando em uma solução denominada “precursor polimérico”.

O precursor polimérico foi utilizado para impregnar a argila ativada, na proporção de argila e precursor polimérico 1:3, colocando-os em suspensão com agitação constante durante 2 horas. Em seguida, o material foi filtrado e o sólido foi armazenado em recipiente plástico. Depois, o material foi amorfizado (puff) a 350 °C, em forno mufla, desaglomerado e calcinado a 700 °C por 4 horas a fim de obter o catalisador suportado na argila.

2.2 Caracterização dos materiais obtidos

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidas por meio de um espectrofotômetro Bruker Vertex 70, com scan de 32, resolução de 2 cm^{-1} e em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2200 e (Quantachrome Instruments) (Boynton Beach, EUA). Antes das análises, as amostras de argilas e os metais (não calcinada e calcinada) foram tratadas sob vácuo a 270 °C por 2 horas para remoção da água fisissorvida.

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método pó (DRX), depositando-se o material em porta amostra de vidro neutro, para isso utilizou-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com lâmpada de cobre $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, uma varredura de 2 ° min^{-1} e passo de 0,02.

As micrografias e as análises químicas elementares por espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), tensão de 15 kV. Os materiais foram depositados em um porta amostra com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro. As análises de EDS foram obtidas na faixa de 0 a 10 keV na qual é possível observar elementos leves tais como nitrogênio e oxigênio, até elementos mais pesados como o ferro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X

As análises por meio da Difração de raios X para as argilas sem ou com impregnação no seu estado natural, ativada e calcinada, Figuras 1 e 2, foram realizadas a fim de verificar quais os argilominerais estavam presentes qualitativamente nas amostras, assim como o efeito da impregnação e dos tratamentos ácido e térmico sobre a intensidade e deslocamento dos picos de difração.

Nos difratogramas da Figura 1 pode-se notar a presença de um pico de alta intensidade referente ao quartzo devido o material apresentar uma grande quantidade de silte (partículas menores de quartzo).

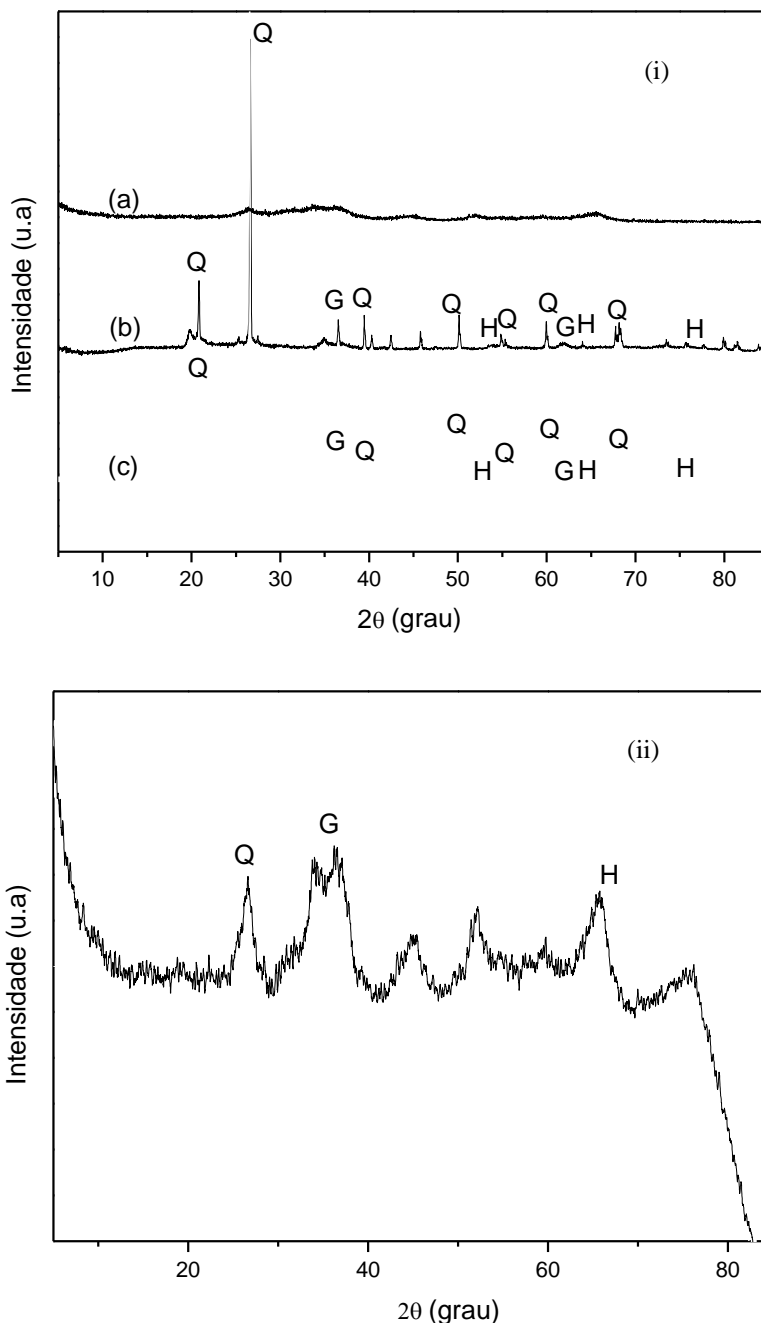


Figura 1: (i) Difratogramas de Raios X: (a) argila calcinada, (b) argila natural, (c) argila ativada e (ii) Ampliação da escala do difratograma da argila calcinada. Q – quartzo, G – goetita e H – hematita.

Os difratogramas da argila natural e a ativada, apresentados na Figura 1, mostram características semelhantes tais como os planos da hematita em 54°, 64° e 75,6°; e a goetita em 36,6° e 61,8°. A presença desses minerais indica que as transformações hidrotérmicas ocorridas ao longo dos anos não foram suficientes para transforma-los em argilominerais do grupo das esmectitas [20].

A ativação química da argila natural realizada com ácido nítrico não ocasionou a destruição da estrutura das fases minerais presentes na argila, o que pode ser constatado pela presença dos picos de difração do material de partida. Por sua vez, a Figura 1(ii) revela que, após o tratamento térmico a 700 °C, argila calcinada, o quartzo cristalino foi amorfizado e transformado em sílica, reduzindo drasticamente a intensidade dos picos de difração e revelando as fases dos minerais a base de ferro.

A Figura 2 mostra os difratogramas da argila impregnada com as composições SnO₂.Nb estudadas. Pode observar por meio dos difratogramas que em todas as composições de (c) a (f), o perfil foi o do SnO₂ (cassiterita) nos ângulos 26,6°, 36,6°, 37,4°, 51,7°, 54,7°, 57,9°, 64,7°, 65,8° e 71,5° de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS n° 41-1445 disponível na base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) [21].

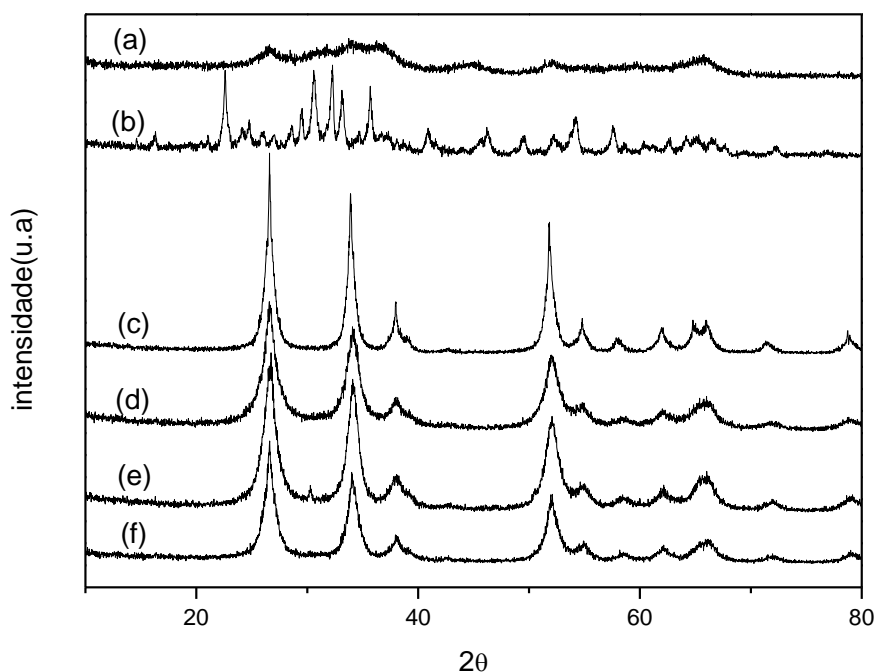


Figura 2: Difratogramas de Raios X: (a) Argila calcinada; (b) Nb₂O₅/Argila; (c) SnO₂/Argila; (d) SnO₂.Nb(1mol%)/Argila; (e) SnO₂.Nb(5mol%)/Argila; (f) SnO₂.Nb(10mol%)/Argila.

3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As vibrações do infravermelho foram observadas na região de 4000 a 400 cm⁻¹ (Figuras 3 e 4) relacionados ao suporte catalítico puro e modificado com Sn e Nb, em que se observa que ocorre uma grande semelhança no grupo de atribuições das bandas.

A banda no intervalo de 3580 a 3400 cm⁻¹ (Figura 3) é atribuída ao estiramento da ligação O – H do grupo H₂O e ao estiramento do O – H da hidroxila do argilomineral. As bandas na faixa de 1645 cm⁻¹ são relacionadas às deformações nas ligações H – O – H de H₂O, e são atribuídas as deformações angular e axial, respectivamente [17].

A ativação ácida da argila não conduziu ao surgimento de novas bandas, observando apenas que houve uma diminuição da intensidade das bandas como mostra a Figura 1(b). O mesmo acontece com a caracterização da argila calcinada (Figura 3(c)) que promoveu uma diminuição dessa intensidade entorno de 1645 cm⁻¹, onde se encontra as vibrações referentes à água.

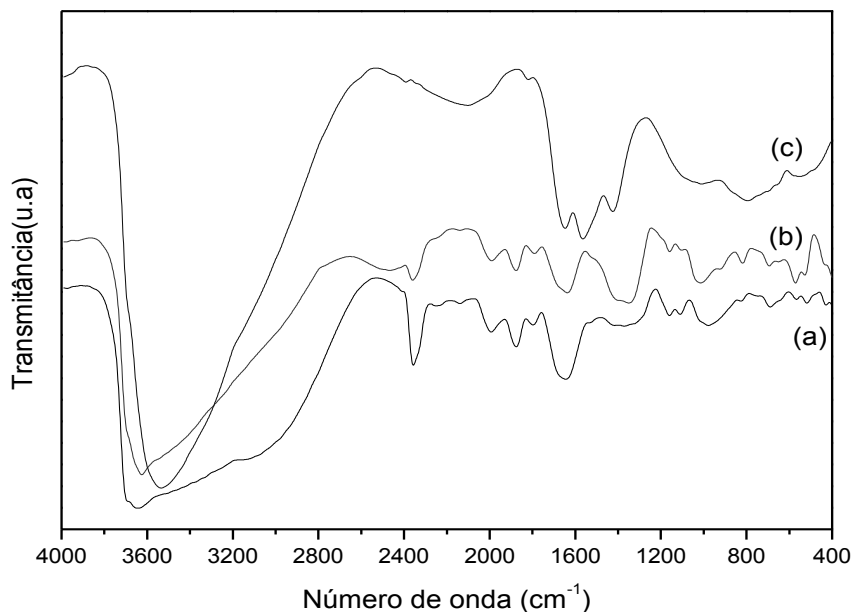


Figura 3: Espectros na região do infravermelho das amostras: (a) argila natural, (b) argila ativada e (c) argila calcinada.

Ainda na Figura 3 as bandas observadas em torno de 1010 cm^{-1} são relativas às vibrações da ligação do Si – O e ao estiramento assimétrico do grupo Al – O. Nos sítios tetraédricos aparecem em 680 cm^{-1} . As bandas intensas entorno de 460 e 448 cm^{-1} são relacionadas às vibrações do grupo (Si_2O_5) [22].

Na Figura 4, estão ilustrados os espectros na região do infravermelho dos compostos de nióbio e estanho suportados ou não na argila.

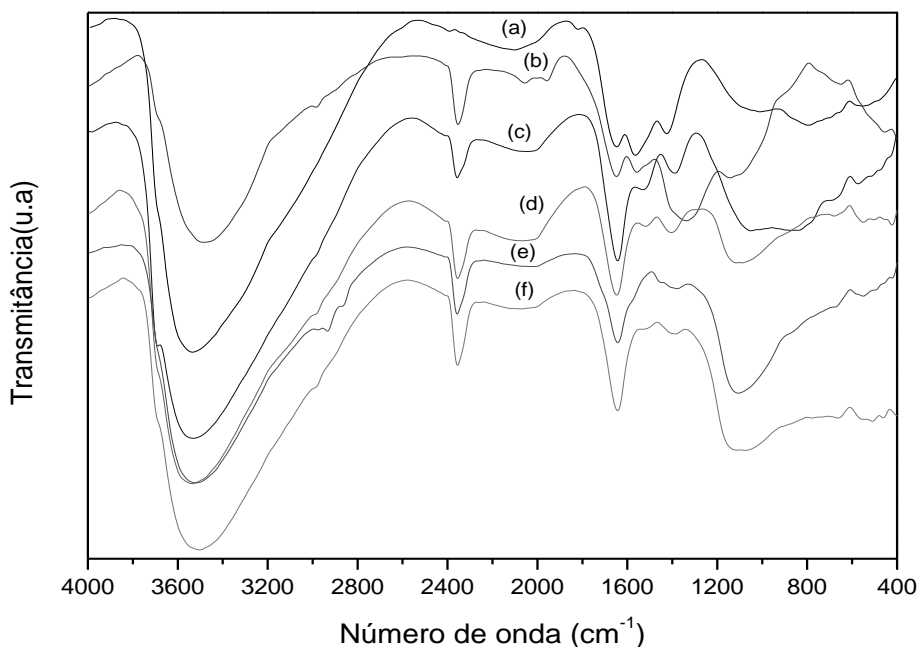


Figura 4: Espectros na região do infravermelho das amostras: (a) Argila calcinada; (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Argila}$; (c) $\text{SnO}_2/\text{Argila}$; (d) $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}(1\text{mol}\%)/\text{argila}$; (e) $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}(5\text{mol}\%)/\text{argila}$; (f) $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}(10\text{mol}\%)/\text{argila}$.

Nas amostras que contém a argila impregnada com SnO_2 , observa-se que as bandas entre 421 cm^{-1} e 968 cm^{-1} são características de vibrações simétricas Sn – O, O – Sn – O, Sn – O – Sn. Na região entre 961 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} encontra-se as combinações $2\nu_{\text{as}}(\text{Sn} - \text{OH})$ e entre 968 cm^{-1} e 922 cm^{-1} características

vibracionais terminais $\nu\text{OH}(\text{Sn} - \text{OH}, \text{T})$. Na Figura 4 também aparece em 1383 cm^{-1} *overtone*s e combinações de rede, como também, espectros vibracionais de $\nu\text{OH}(\text{Sn} - \text{OH}, \text{B})$ [23].

Observou-se que na região de 1400 cm^{-1} , referente ao modo vibracional de $2\nu_{\text{as}}(\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn})$, uma pequena alteração de transmitância devido à presença do nióbio. A intensidade dessa banda diminuiu à medida que se aumentou a concentração desse metal na amostra.

As principais vibrações relacionadas a presença do SnO_2 se encontra na região de 670 cm^{-1} e para o Nb_2O_5 em 575 cm^{-1} [24]. Além disso, os modos vibracionais em 850 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento $\text{Nb} - \text{O}$, que envolve a ligação do nióbio com o oxigênio axial e apresenta um alto grau de distorção [18, 25].

Nas amostras que continha nióbio, pode ser observado modos vibracionais na região entre 500 e 850 cm^{-1} , associados aos octaedros de NbO_6 distorcidos com ligações $\text{Nb} = \text{O}$; O modo vibracional encontrado na Figura 4 em 733 cm^{-1} pode ser atribuído as mudanças ocorridas nas ligações terminais de $\text{Nb} = \text{O}$ e $\text{N} - \text{O}$ formando ligações $\text{Nb} - \text{O} - \text{Nb}$; As vibrações nas regiões de 655 cm^{-1} , 537 cm^{-1} e 485 cm^{-1} estão associados as ligações $\text{Nb} - \text{O}$ em octaedros NbO_6 distorcidos [26, 27].

3.3 Fisissorção de Nitrogênio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os dados obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 forneceram os valores de área superficial específica da argila e seus catalisadores. Essas medidas são essenciais e de fundamental importância, pois justificam as características textuais que estão associadas à composição mineralógica, as condições de formação do material, a decomposição desses sólidos no ambiente, bem como as propriedades características do material [7].

A Tabela 1 apresenta os seguintes parâmetros: áreas superficiais específicas (S_{BET}), volume e diâmetro de poro respectivamente, tanto do suporte argiloso, como dos catalisadores suportados.

Tabela 1: Dados obtidos da análise de fisissorção de nitrogênio.

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (Å)
Argila natural	83,63	0,0934	21,84
Argila ativada	155,20	0,1720	21,65
Argila calcinada	74,18	0,7686	219,20
$\text{SnO}_2/\text{Argila}$	59,74	0,4252	140,30
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Argila}$	14,68	0,0601	80,23
$\text{SnO}_2.\text{Nb}(1\text{mol\%})/\text{Argila}$	51,37	0,1655	63,12
$\text{SnO}_2.\text{Nb}(5\text{mol\%})/\text{Argila}$	47,10	0,1367	56,88
$\text{SnO}_2.\text{Nb}(10\text{mol\%})/\text{Argila}$	27,64	0,1057	73,71

Os resultados mostram que não existe homogeneidade após o tratamento químico de ativação e pelo método dos precursores poliméricos seguidos pela calcinação.

No caso da argila “in natura”, que possui área superficial específica de $83,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, após a ativação com a solução de ácido nítrico houve um aumento da área superficial que passou para $155,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse aumento está relacionado diretamente com a natureza do ácido utilizado e com a temperatura de ativação. Figueredo [19] utilizou o ácido clorídrico obtendo uma área superficial específica de $117,60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por sua vez, o tratamento térmico por calcinação favoreceu ao aumento do volume e do diâmetro dos poros. Isso indica que ocorreu a delaminação das camadas dos argilominerais, desorganizando sua estrutura lamelar, tornando-os mais porosos e de menor área superficial específica [28].

A argila depois de calcinada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e filtrada apresentou uma redução pela metade da área superficial específica. Na amostra em que a argila é impregnada com apenas nióbio a área específica foi de $14,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o que gerou uma grande diminuição da área superficial chegando a ser cinco vezes menor que a argila pura que foi $74,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O aumento do teor de nióbio promoveu uma diminuição na área superficial específica, que está relacionada com a diminuição da porosidade das amostras, devido o bloqueio da entrada dos poros e preenchimento dos espaços interlamelares do suporte argiloso.

Os resultados das áreas superficiais específicas obtidas por BET podem ser corroboradas com as micrografias da Figura 5, que mostra a morfologia da argila natural, ativada, calcinada e impregnada com as resinas de estanho e nióbio. Na Figura 5(a) pode-se observar uma morfologia típica das argilas com placas

empilhadas ou não, apresentando tamanhos e formas variáveis. O tratamento com ácido nítrico promoveu uma ligeira separação das placas da argila natural (Figura 5(b)), o que favoreceu um aumento da área superficial específica observada na Tabela 1. Por sua vez, a micrografia apresentada na Figura 5(c) revela o efeito da calcinação sobre a amorfização e delaminação da estrutura da argila.

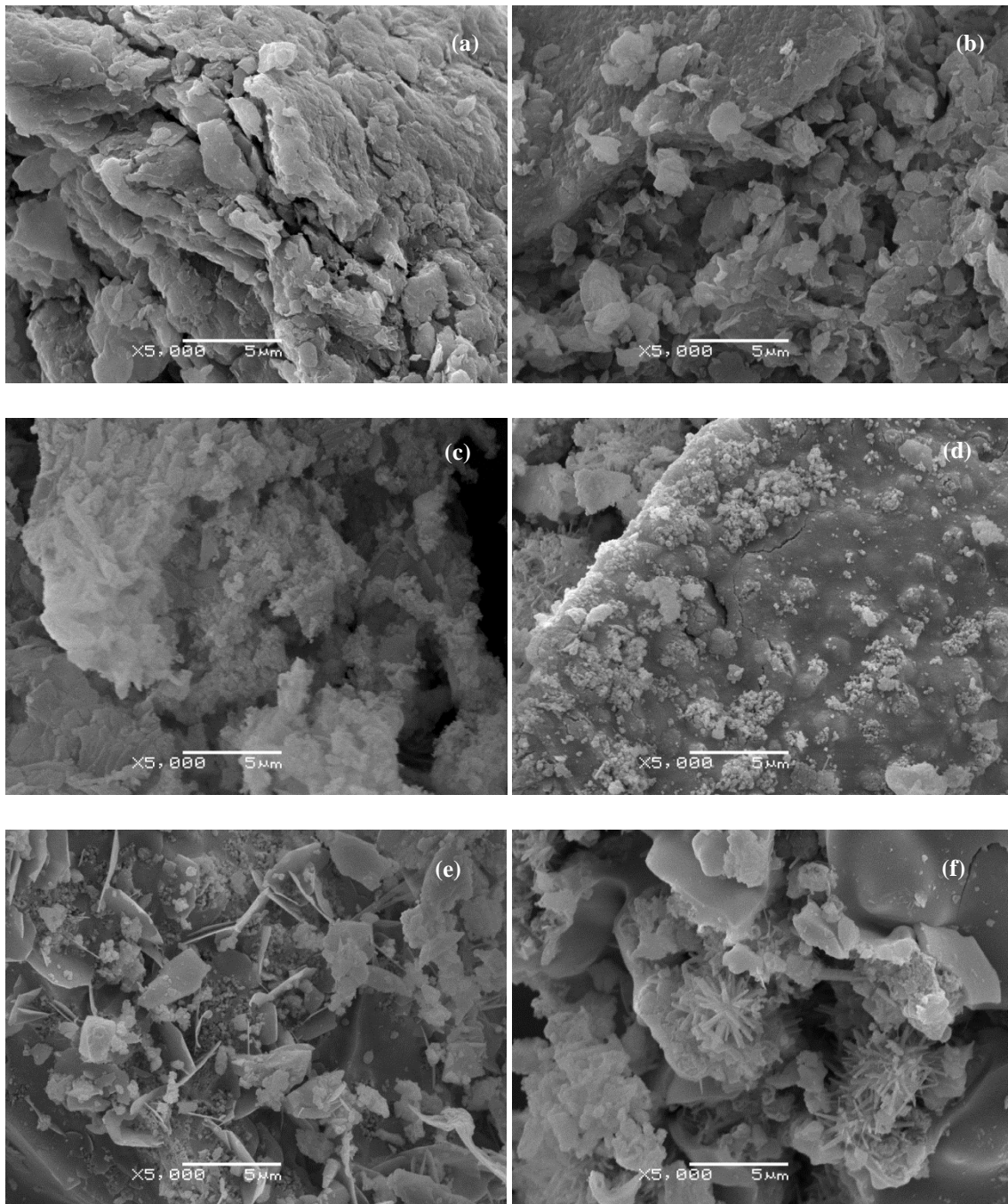


Figura 5: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) argila natural, (b) argila ativada, (c) argila calcinada, (d) SnO₂.Nb(1mol%)/Argila, (e) SnO₂.Nb(5mol%)/Argila, (f) SnO₂.Nb(10mol%)/Argila.

Por meio das Figuras 5(d-f) é possível observar que após a impregnação, ocorre uma aglomeração das partículas de argila diminuindo assim a área superficial específica. Além disso, pode-se observar a presença de partículas pequenas e muito finas sobre os aglomerados, relacionadas ao crescimento dos cristais de SnO₂ e Nb₂O₅.

3.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises químicas obtidas das argilas em seus estados naturais e impregnadas têm como objetivo

identificar quais os elementos químicos estão presentes nesses materiais.

A Figura 6, mostra a distribuição do nióbio e estanho para o catalisador SnO₂.Nb(1mol%) , bem como a proporção desses elementos no ponto analisado (Tabela 2).

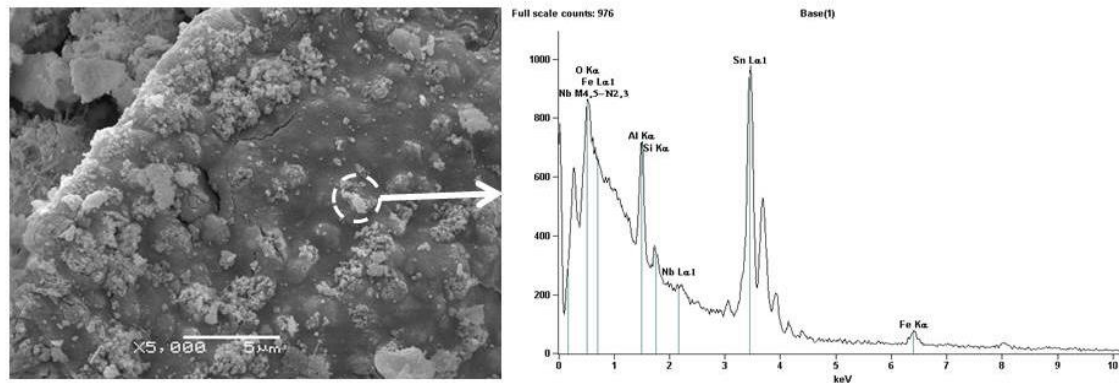


Figura 6: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e espectros de EDS do sistema SnO₂.Nb(1mol%).

Segundo estudos prévios realizados por Figueredo [19], a argila natural desse estudo apresentou as seguintes composições químicas (% peso): SiO₂ (10,56 %); Al₂O₃ (1,12 %); Fe₂O₃ (68,52 %); MgO (nd); CaO (3,23 %); K₂O (5,84 %); Na₂O (nd); TiO₂ (6,20 %); ZrO₂ (2,02 %) e SiO₂/Al₂O₃ (9,43 %). Destacam-se nessa análise, as concentrações de titânio e zircônia, pois tais elementos são empregados na catálise.

No caso da comparação da Argila Natural conforme a Tabela 2, com as análises de Figueredo [19], pode-se observar que a mesma apresentou elementos químicos em sua composição, tais como: alumínio, ferro, cálcio e potássio, mas não apresentando o titânio e nem a zircônia.

Tabela 2: Composição química (%) das amostras estudadas.

Elemento analisado	Argila natural	Argila ativada	Argila calcinada	SnO ₂ /Argila	SnO ₂ .Nb (1mol%)/Argila	SnO ₂ .Nb (5mol%)/Argila	SnO ₂ .Nb (10mol%)/Argila	Nb ₂ O ₅ /Argila
Carbono	72,22	70,68	-	-	-	-	-	-
Oxigênio	13,64	16,35	23,05	29,02	35,93	37,65	29,59	21,95
Silício	7,69	8,04	2,93	-	1,18	4,3	1,15	5,58
Magnésio	0,34	0,21	1,56	-	-	-	0,52	0,89
Alumínio	2,89	2,25	33,82	0,85	5,28	1,99	3,97	25,07
Potássio	0,48	0,54	2,20	-	-	-	-	5,67
Cálcio	0,25	-	1,59	-	-	2,67	3,72	-
Ferro	2,48	1,93	29,22	1,12	3,76	-	-	22,67
Nióbio	-	-	-	-	0,89	1,01	3,79	15,26
Estanho	-	-	-	69,01	52,98	52,38	57,26	-
Sódio	-	-	4,80	-	-	-	-	2,91
Fósforo	-	-	0,83	-	-	-	-	-

Observou-se que o cálcio não foi identificado na argila ativada o que mostra que a ativação ácida reduziu os teores de metais presentes, além do cálcio, magnésio, alumínio e ferro.

A argila calcinada promoveu o aparecimento de outros elementos químicos tais como o sódio e fósforo, devido à formação de óxidos. Segundo Foletto *et al.* [8] o desaparecimento e o surgimento de novos metais se dá ao tratamento ácido correspondente aos cátions trocáveis, com destaque ao potássio que permanece nas amostras ativadas por causa das impurezas como o ortoclásio que é insolúvel em soluções ácidas e quando calcinadas, tornam-se óxidos.

Alves *et al.* [14], observaram que a porcentagem bruta de óxidos nas amostras, evidencia que elas exibem diferentes razões SiO₂/Al₂O₃. Essa análise é de fundamental importância, pois influi diretamente na

basicidade do catalisador.

Dentre as amostras da Tabela 2, a argila calcinada foi a que apresentou maior teor de alumínio (33,82 %) e o catalisador Nb₂O₅/Argila o maior teor de ferro (22,67 %). Esta quantidade de ferro confere a essa argila característica ácida. Também se observou percentuais de estanho e nióbio suportados na argila.

4. CONCLUSÃO

Os difratogramas mostraram apenas a fase cassiterita após a impregnação das argilas com as resinas de nióbio e estanho. As análises obtidas por infravermelho mostraram bandas características das ligações Sn – O e Nb – O e com a ativação ácida das argilas, nenhum novo estiramento ou deformação surgiu, apenas observou-se que houve uma diminuição de determinados picos na região do infravermelho. Os dados obtidos a partir da adsorção e dessorção mostraram um aumento da área superficial específica de 83,63 m² g⁻¹ (argila natural) para 155,2 m² g⁻¹ (argila ativada). No entanto, quando calcinada e impregnada pelos metais, observou-se a diminuição da área superficial específica para 14,68 m² g⁻¹, a qual pode ser atribuída à diminuição da porosidade da amostra e preenchimento dos espaços interlamelares do suporte argiloso.

Observou-se por meio da microscopia eletrônica de varredura uma morfologia com placas empilhadas da argila natural, a qual foi modificando de acordo com o tratamento ácido para sua ativação e que, após sua calcinação, ocorreu a amorfização e delaminação da estrutura da argila. Após a impregnação com a resina a base de estanho e nióbio obtida por meio dos precursores poliméricos, ocorreu uma aglomeração das partículas de argila. Verificou-se também que as quantidades de estanho e nióbio se encontravam presentes na argila após sua impregnação, de acordo com a análise de EDS, e devido a um maior teor de ferro, a argila calcinada apresentou características ácidas.

5. AGRADECIMENTOS

As agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMA pelo suporte financeiro e as instituições IFMA, UFMA e UFPR pela disponibilização dos equipamentos e espaços para o desenvolvimento deste trabalho e ao professor José Wilson da Silva da Universidade Federal do Maranhão pela disponibilidade da argila.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LAI, F., LI, M., WANG, H., *et al.*, “Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films”, *Thin Solid Films*, v. 488, n. 1-2, pp. 314-320, Sep. 2005.
- [2] MILMAN, Y. V., CHUGUNOVA, S. I., GONCHAROVA, I. V., *et al.*, “Temperature dependence of hardness in silicon-carbide ceramics with different porosity”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 17, n. 5, pp. 361-368, Nov. 1999.
- [3] CHENG, J., XIAO, Z., YANG, K., *et al.*, “Viscosity, fragility and structure of Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses of increasing Al/Si ratio”, *Ceramics International*, v. 39, n. 4, pp. 4055–4062, May 2013.
- [4] GUO, X., CAI, X., SONG, J., *et al.*, “Crystallization and microstructure of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics containing complex nucleation agents”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 405, n. 1, pp. 63-67, Dec. 2014.
- [5] VACCARI A. “Clays and catalysis: a promising future”, *Applied Clay Science*, v. 14, n. 4, pp. 161-198, Apr. 1999.
- [6] BERGAYA, F., B., THENG, K. G., LAGALY, G., *Handbook of Clay Science*, Amsterdam, Elsevier, 2006.
- [7] SANTOS, P. S., *Tecnologia de argilas, aplicada as argilas brasileiras*. São Paulo, Edgard Blucher, 1975.
- [8] LIU, H., YAO, L., TAIEF, H. B. H., *et al.*, “Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures”, *Catalysis Today*. pp.1-7. Dec. 2016.
- [9] LIU, H., COSTA, P., TAIEF, H. B. H., *et al.*, “Ceria and zirconia modified natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-9, Feb. 2017.
- [10] AKRI, M., CHAFIK, T., GRANGER, P., *et al.*, “Novel nickel promoted illite clay based catalyst for autothermal dry reforming of methane”, *Fuel*, v. 178, pp. 139–147, 2016.
- [11] SERRANO-LOTINA, A., MARTIN, A. J., FOLGADO, M. A., *et al.*, “Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 17, pp. 12342–12350, Sep. 2012.

- [12] FOLETO, E. L., VOLZONE, C., MORGADO, A. F., *et al.*, “Influência do tipo de ácido usado e sua concentração na ativação de uma argila bentonita”, *Cerâmica*, v. 47, n. 304, pp. 208 - 211, Out./Nov./Dez. 2001.
- [13] FLESSNER, U., JONES, D. J., ROZIERE, J., *et al.*, “A study of the surface acidity of acid- treated montmorillonite clay catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 168, n. 1-2, pp. 247-256, Mar. 2001.
- [14] ALVES, H. J., ROCHA, A. M., MONTEIRO, M. R., *et al.*, “Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production”, *Applied Clay Science*, v. 91-92, pp. 98-104, Apr. 2014.
- [15] KLOPROGGE, J. T., DUONG, L. V., FROST, R. L., “A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels”, *Environmental Geology*, v. 47, n. 7, pp. 967-981, May. 2005.
- [16] ZHANG, D., ZHOU, C. H., LIN, C. X., *et al.*, “Synthesis of clay minerals.” *Applied Clay Science*, v. 50, n.1, pp. 1-11, Sep. 2010.
- [17] SALES, H. B., *SnO₂ suportado em argila para síntese de Biodiesel*, Dissertação de M.Sc., CCEN/UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2009.
- [18] ZIOLEK, M. “Niobium-containing catalysts - the state of the art”, *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, pp. 47-64, Feb. 2003.
- [19] FIGUEREDO, G. P., “Propriedades físico-químicas de argilas e de zeólitas do Estado do Maranhão”, Dissertação de M.Sc., CCET/UFMA, São Luís, MA, 2010.
- [20] SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. v. 1, ed. 2 revisada e ampliada. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1989, 408 p.
- [21] Powder Diffraction File-2 Release 2005. International Centre for Diffraction Data, Newton, PA, 2005.
- [22] SILVERSTEIN, R. M., BASSER, G. C., MORRIL, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2 ed., New York, John Wiley & Sons Inc., 1990.
- [23] ALMALRIC-POPESCU, D., BOZON-VERDURAZ, F. “Infrared Studies on SnO₂ and Pd/SnO₂”. *Catalysis Today*, v. 70, pp.139-145, Oct. 2001.
- [24] RUCK, R., DUSAUSOY, Y., NGUYEN TRUNG, C., *et al.*, “Powder EPR study of natural cassiterites and synthetic SnO₂ doped with Fe, Ti, Na and Nb”, *European Journal of mineralogy*, v. 1, n. 3, pp. 343-352, Jul. 1989,
- [25] SANTOS, A. M., *Síntese de nanocatalisadores cerâmicos a base de SnO₂ dopado com Mo e Pt pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas*. Dissertação M.Sc. PPGEM/IFMA, São Luís, MA, 2013.
- [26] BELGHITI, H. A., SIMON, A., GRAVEREAU, P., VILLESUZANNE, A., ELAATMANI, M., RAVEZ, J., “Ferroelectric and crystallographic properties of the Sr_{2-x}K_{1+x}Nb₅O_{15-x}F_x solid solution”, *Solid State Sciences*, v. 4, n.7, pp. 933-940, June 2002.
- [27] BRAGA, V. S., BARROS, I. C. L., GARCIA, F. A. C., *et al.*, “Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysts”, *Catalysis Today*, v. 133-135, pp. 106-112, Apr.-June 2008.
- [28] ZATTA, L. *Caulinita e haloisita “In-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos*, Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2010.