



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica

***“PILARIZAÇÃO DAS ARGILAS MONTMORILONITA E ESTEVENSITA
COM OLIGÔMERO DE ALUMÍNIO. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE
HIDROISOMERIZAÇÃO DE *n*-OCTANO”***

ANA LÚCIA NUNES FALCÃO DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

Fortaleza

2 0 0 4

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica

**“PILARIZAÇÃO DAS ARGILAS MONTMORILONITA E ESTEVENITA
COM OLIGÔMERO DE ALUMÍNIO. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE
HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-OCTANO”**

ANA LÚCIA NUNES FALCÃO DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva

Orientador

Fortaleza

2004

Ao meu filho, Jorge Alberto, pelo seu amor, e que em toda sua vida saiba valorizar o poder do conhecimento e da ciência, para o progresso da humanidade.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Lindomar Damasceno, pela orientação, amizade, incentivo, e liberdade de trabalho.

Ao prof. Luiz Grombone, pela co-orientação, sugestões e colaboração na interpretação dos resultados.

Ao prof. Dias, pela amizade, sugestões e incentivo.

A prof^a Sandra Soares por sugestões no estudo Termogravimétrico.

A prof^a Selma Mazzetto pelas sugestões, colaboração na obtenção e interpretação dos resultados de fluorescência.

Ao prof. Sasaki, pela colaboração e obtenção dos raios-X.

Ao Waidson, pela realização das micrografias eletrônicas de varreduras (MEV).

Ao Marcelo pelos espectros de Mössbauer.

A Tereza Lima, pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Orlando e Célia pela atenção e alegria no atendimento aos alunos, na secretaria de pós-graduação.

Aos colegas de grupo do Laboratório de Físico-Química de Minerais e Catálise, Adonay Loiola e Wellington Frederico pela amizade e incentivo.

A todos os colegas da pós-graduação, pela amizade e que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Maria Rita e Luíz Júnior pelas palavras de incentivo nas horas mais difíceis.

Ao meu esposo Jorge Frederico, meu sogro Dr. José Maria e sogra Maria Falcão, pelo apoio em todos os momentos e assistência ao meu filho na minha ausência.

À minha mãe Leonor e irmãos: Alberto Filho, Apolônia, Antônio Flávio, Aurycarmen, Rose Mary, João Licínio, e todos os sobrinhos, em especial Humberto, pelos incentivos e bons momentos em família.

A Universidade Federal do Piauí, em especial aos colegas do departamento de química.

A CAPES, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Características Gerais das Argilas.....	1
1.2. Gênese e Diagênese dos Argilominerais.....	6
1.3. Interações da Matéria Orgânica com as Argilas.....	8
1.4. Intercalações em Argilas	8
1.4.1. Considerações Gerais	8
1.4.2. Intercalação de Sais Complexos	10
1.5. Processos de Pilarização.....	13
1.6. Propriedades Ácidas de Argilas Pilarizadas Usando Piridina como Molécula Sonda.....	17
1.7. Sondagem das Estruturas das Argilas a partir da Fluorescência do Európio.....	19
1.8. Potencial Tecnológico das Argilas	20
1.8.1. Argilas como Adsorventes	21
1.8.2. Argilas como Catalisadores	21
1.8.3. Argilas Pilarizadas	22
1.8.4. Argilas Pilarizadas em reações Catalíticas de Hidroisomerização e Craqueamento.	24
1.9. Objetivos.....	26
1.9.1 Objetivos Específicos.....	26
1.10. Procedimento Experimental	28
1.10.1. Eliminação da Matéria Orgânica através da Oxidação com Hipoclorito de Sódio	28

1.10.2. Obtenção das Formas Homoiônicas através da troca com Cloreto de Sódio	29
1.10.3. Intercalação da Argila com Complexo de Alumínio (Íon de Keggin, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$)	29
1.10.3.1. Preparação da Solução Intercalante de Alumínio	29
1.10.3.2. Obtenção das Estruturas Intercaladas e suas Pilarizações	30
1.10.4. Troca-iônica com $EuCl_3$ para a Substituição do Na^+ pelo Eu^{3+} nas Argilas Pilarizadas	30
1.10.5. Condições Experimentais para os Testes Catalíticos	31
CAPÍTULO II	32
2. TÉCNICAS UTILIZADAS	32
2.1. Análise Química por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	32
2.2. Difração de Raios-X	33
2.3. Espectroscopia Vibracional.....	34
2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)/DTG	36
2.5. Área Específica.....	38
2.6. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	41
2.7. Espectroscopia Mössbauer	43
2.7.1. Deslocamento Isomérico(IS)	43
2.7.2. Desdobramento Quadrupolar (QS).....	44
2.7.3. Efeito Zeeman (H)	45
2.8. Espectrofluorimetria.....	46
2.8.1. Obtenção dos Espectros de Emissão	46
2.8.2. Condições Experimentais para Análises de Emissão	47
CAPÍTULO III	49
3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS	49

3.1. Análise dos Constituintes Químicos das Argilas por AES-ICP.....	49
3.2. Análise Estrutural das Argilas por Difração de Raios-X.....	50
3.3. Características Vibracionais das Estruturas das Argilas	54
3.4. Determinação das Áreas Superficiais e Porosidade das Argilas e de suas Formas Pilarizadas Através da Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	59
3.5. Análise das Características Texturais dos Cristais de Argilas e suas Formas Pilarizadas	62
3.6. Análise do Comportamento do Fe ²⁺ /Fe ³⁺ nas Estruturas das Argilas e de suas Formas Pilarizadas e sua Influência sobre as Propriedades Químicas e Estruturais.....	66
3.7. Especificação dos Ambientes Químicos e Estruturais das Argilas Através de Fluorescência do Európio).....	71
CAPÍTULO IV.....	75
4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE A INTERCALÇÃO DAS ARGILAS, ATRAVÉS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE TERMODECOMPOSIÇÃO.....	75
4.1. Cinética de Termod decomposição da Montmorilonita Contendo Matéria Orgânica e Sem Esta.....	75
4.2. Cinética de Termod decomposição da Estevensita Natural e da sua forma Intercalada.....	82
CAPÍTULO V.....	86
5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS DAS ARGILAS PILARIZADAS UTILIZANDO A PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA	86
CAPÍTULO VI.....	91

6. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ARGILAS PILARIZADAS EM REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE N- OCTANO.....	91
CAPÍTULO VII.....	104
7. CONCLUSÕES	104
BIBLIOGRAFIA	106
ANEXO	119

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Idealizada de uma Esmectita 2:1	5
Figura 2 – Estrutura da Montmorilonita e Estevensita	5
Esquema 1 – Transformação dos minerais 2:1 degradados, durante a diagénese.	7
Figura 3 – Íon de Keggin.....	12
Figura 4 – (A) Modelos de associação de camadas individuais de argilominerais nos casos de: (1) argilas delaminadas; (2) argilas pilarizadas (círculos brancos – Al); (B) esquema de uma argila pilarizada 2:1	15
Figura 5 – Modos vibracionais da piridina.....	18
Figura 6 – Esquema de energia eletrônica e processos fotoquímicos para excitação indireta do Eu^{3+}	20
Figura 7 – Isotermas de Adsorção de Langmuir	39
Figura 8 – Algumas fontes de elétrons que podem ser usadas na Microscopia Eletrônica de Varredura	41
Figura 9 – Esquema Geral da Microscopia Eletrônica de Varredura	42
Figura 10 – Representação do Deslocamento Isomérico no Espectro Mössbauer	44
Figura 11 – Representação do Desdobramento Quadrupolar no Espectro Mössbauer	45
Figura 12 – Representação do Efeito Zeeman no Espectro Mössbauer....	46
Figura 13 – Diagrama ilustrativo de um espectrofluorímetro.....	48
Figura 14 – Difratoograma da Montmorilonita Natural, ($d_{060}=1,49 \text{ \AA}$).....	51
Figura 15 – Difratoograma de Raio-X da Montmorilonita: A) Forma Natural $d_{001}= 11,3 \text{ \AA}$; B) Forma Intercalada com Polihidroxidação de Alumínio $d_{001}= 18,3 \text{ \AA}$; C) Forma Pilarizada $d_{001}= 18,0 \text{ \AA}$	52

Figura 16 – Difratoograma da Estevensita, ($d_{060} = 1,53 \text{ \AA}$). Q=Quartzo; D= Diatomita.....	52
Figura 17 – Difratoograma de Raio-X da Estevensita: A) Forma Natural $d_{001} = 13,7 \text{ \AA}$; B) Forma Intercalada com Polihidroxidação de Alumínio $d_{001} = 17,9 \text{ \AA}$; C) Forma Pilarizada $d_{001} = 16,4 \text{ \AA}$	53
Figura 18 – Espectros de Infravermelho da Montmorilonita: (A) Com Matéria Orgânica; (B) Sem Matéria Orgânica; (C) Forma Sódica; (D) Forma Pilarizada.....	54
Figura 19 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Montmorilonita Referentes à água νOH_2 (1) e νOH (2) : (A) Com Matéria Orgânica; (B) Forma Pilarizada; (C) Forma Sódica; (D) Sem Matéria Orgânica.....	56
Figura 20 – Espectros Infravermelho da Estevensita: (A) Forma Natural; (B) Forma Sódica; (C) Forma Pilarizada	57
Figura 21 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Estevensita Referentes à água νOH_2 (1) e νOH (2): (A) Forma Natural; (B) Forma Sódica; (C) Forma Pilarizada.....	58
Figura 22 – Isotherma de adsorção: (A) Montmorilonita Natural; (B) Montmorilonita Pilarizada, (C) Estevensita.Natural e (D) Estevensita Pilarizada.....	61
Figura 23 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Micrografia: (A)- Montmorilonita Sódica Natural . (B)- Montmorilonita Pilarizada.....	62
Figura 24 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Micrografia: (A)- Estevensita Natural; (B)- Estevensita Pilarizada.....	63
Figura 25 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Montmorilonita Sódica Natural. (A)-Ampliação de 1200X; (B)-Ampliação de 2000X; (C)-Ampliação de 10000X.....	64

Figura 26 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Montmorilonita Pilarizada. (A)-Ampliação de 250X; (B)-Ampliação de 1000X; (C)-Ampliação de 5000X.....	64
Figura 27 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Estevensita Natural. (A)-Ampliação de 250X; (B)-Ampliação de 1000X; (C)-Ampliação de 4000X.....	65
Figura 28 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Estevensita Pilarizada. (A)-Ampliação de 250X; (B)-Ampliação de 700X; (C)-Ampliação de 4000X.....	65
Figura 29 – Montmorilonita Natural: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe ³⁺ e Fe ²⁺ na Estrutura.....	67
Figura 30 – Montmorilonita Pilarizada: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe ³⁺ e Fe ²⁺ na Estrutura.....	68
Figura 31 – Estevensita Natural: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe ³⁺ e Fe ²⁺ na Estrutura.....	69
Figura 32 – Estevensita Pilarizada: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe ³⁺ e Fe ²⁺ na Estrutura.....	70
Figura 33 – Espectro de Emissão do Eu ³⁺ na Estrutura da Montmorilonita Pilarizada.....	72
Figura 34 – Espectro de Emissão do Eu ³⁺ na Estrutura da Estevensita Pilarizada.....	72
Figura 35 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Motmorilonita: (A) Com Matéria Orgânica e (B) Sem Matéria Orgânica.....	76

Figura 36 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Montmorilonita Intercalada: (A) com matéria orgânica e (B) sem matéria orgânica	76
Figura 37 – Curvas Termogravimétricas da Montmorilonita Sem Matéria Orgânica, (1) 10 °C min ⁻¹ ; (2) 20 °C min ⁻¹ ; (3) 25 °C min ⁻¹	78
Figura 38 – Gráfico da Perda de Massa X Ea (kJmol ⁻¹) da Montmorilonita Contendo Matéria Orgânica e Montmorilonita Sem Matéria Orgânica	78
Figura 39 – Gráfico da Energia de Ativação (Método de OZAWA) da Montmorilonita: (A) Contendo Matéria Orgânica Intercalada e (B) Sem Matéria Orgânica Intercalada	80
Figura 40 – Curvas Termogravimétricas da Estevensita Natural.....	80
Figura 41 – Curvas Termogravimétricas da Estevensita Sem Matéria Orgânica.....	81
Figura 42 – Gráfico de Perda de Massa X Ea (kJmol ⁻¹) da Estevensita Natural e Estevensita Sem Matéria Orgânica.....	81
Figura 43 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Estevensita: (A) Forma Natural e (B) Forma Intercalada.....	83
Figura 44 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Estevensita: (A) Contendo Matéria Orgânica, (B) Sem Matéria Orgânica.....	83
Figura 45 – Energia de Ativação (Método de OZAWA) da Estevensita: (A) Forma natural e (B) Forma intercalada.....	84
Figura 46 – Infravermelho para a Montmorilonita Ácida a Diferentes Temperaturas; (A) H, Al – PILM; (B) H, Al – PILM – Py (25°C); (C) H, Al – PILM – Py (100°C); (D) H, Al – PILM – Py (200°C); (E) H, Al – PILM – Py (300°C); (F) H, Al – PILM – Py (400°C)	87
Figura 47 – Infravermelho para a Estevensita Ácida a Diferentes Temperaturas; (A) H, Al – PILE; (B) H, Al – PILE – Py (25°C); (C) H, Al	

– PILE – Py (100°C); (D) H, Al – PILE – Py (200°C); (E) H, Al – PILE – Py (300°C); (F) H, Al – PILE – Py (400°C).....	87
Figura 48 – Área dos sítios ácidos de (A) Brönsted e (B) Lewis: 1 Montmorilonita e 2 Estevensita	88
Figura 49 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILM (100mg)	91
Figura 50 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILM (100mg)	91
Figura 51 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILE (100mg)	92
Figura 52 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILE (100mg)	92
Figura 53 – Conversão (%).....	93
Figura 54 – Craqueamento (%).....	94
Figura 55 – Isomerização (%)	94
Figura 56 – Montmorilonita: Conversão (%) X Distribuição de Isômeros C ₈ (%).....	95
Figura 57 – Estevensita: Conversão (%) X Distribuição de Isômeros C ₈ (%)	95
Figura 58 – Tendência de produção de Mono-Isômeros para a Montmorilonita.....	96
Figura 59 – Tendência de produção de Di-Isômeros para a Montmorilonita	97
Figura 60 – Tendência de produção de Mono-Isômeros para a Estevensita	97
Figura 61 – Tendência de produção de Di-isômeros para a Estevensita... ..	97
Esquema 2 – Isomerização geral e hidrocraqueamento do n-octano.....	101
Figura 62 – Formação de Dimetilhexanos a partir de Monometilheptanos através de íons Carbônicos de Ciclopropano Protonado	103

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1 – Sistemática das Esmeclitas.....	4
Tabela 2 – Bandas da piridina adsorvida na superfície de sólidos ¹⁵⁻²⁰ . (FA = Fisicamente adsorvida; PH = ligada por pontes de hidrogênio; SL = coordenada em sítios ácidos de Lewis; SB = protonada em sítios ácidos de Brönsted).....	18
Tabela 3 – Número máximo de bandas de transição do íon Eu III para diferentes simetrias.....	47
Tabela 4 – Percentual das espécies químicas presentes na montmorilonita	49
Tabela 5 – Bandas Assimétricas para água e OH estrutural na Mont-Na ...	55
Tabela 6 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Montmorilonita Referentes à água e OH.....	56
Tabela 7 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Estevensita Referentes à água e OH.....	59
Tabela 8 – Características texturais da Montmorilonita e Estevensita	60
Tabela 9 – Parâmetros da Espectroscopia Mössbauer.....	70
Tabela 10 – Parâmetros para os cálculos dos conteúdos de sítios ácidos de Brönsted e Lewis.....	90
Tabela 11 – Isomerização Pt/H,Al-PILM(100mg).....	98
Tabela 12 – Isomerização Pt/H,Al-PILE(100mg).....	99
Tabela 13 – Distribuição dos mono-isômeros do n-octano.....	101
Tabela 14 – Distribuição dos di-isômeros do n-octano.....	102

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Transformações dos minerais 2:1 degradados, durante a
diagênese 7

Esquema 2 – Isomerização geral e hidrocraqueamento do n-octano100

RESUMO

Duas argilas do tipo esmectitas, uma montmorilonita da região de Campina Grande (Pb) e uma estevensita de Marrocos foram utilizadas no processo de intercalação e pilarização com soluções oligoméricas de alumínio.

Através dos resultados de espectrometria ICP-AES com plasma indutivamente acoplado foram determinadas as composições químicas que resultaram nas fórmulas empíricas $(\text{Na}_{0,43}\text{K}_{0,22}\text{Ca}_{0,09})(\text{Al}_{1,48},\text{Mg}_{0,18},\text{Fe}_{0,34})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $(\text{Li}_{0,09}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,05})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ da montmorilonita e da estevensita respectivamente. Os valores das áreas específicas foram $29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $228 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, antes da intercalação e de $106 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $219 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, após a pilarização, para a montmorilonita e estevensita, respectivamente.

As argilas foram submetidas a lavagens a quente com hipoclorito para remoção da matéria orgânica, e transformadas na forma homoiônica com NaCl, seguidas de intercalações com complexo de alumínio e pilarização a 500°C .

Através de análises termogravimétricas e por difratometria de raios-X, foi avaliada a influência da matéria orgânica na intercalação das argilas. Os resultados mostraram que as espécies mais estáveis foram àquelas submetidas ao tratamento com hipoclorito.

A estevensita apresentou atividade catalítica de cerca de 15% acima da capacidade da montmorilonita, cujo máximo ficou em 50 % a 315°C , mas com percentual de isomerização na ordem de 82%, cerca de 13% superior a estevensita;

A produção de isômeros do tipo Mono e Di foram semelhantes para as duas argilas, sendo de 84% e 16% respectivamente;

Os isômeros predominantes para ambas às argilas foram 3-metilheptano e 2-4-dimetilhexano;

Apesar das atividades catalíticas das argilas pilarizadas não terem atingindo os mesmos níveis que para as zeólitas, como a ZSM-22, os percentuais relativos de isomerização superam os valores reportados para essa zeólita, na temperatura onde as atividades dessas argilas são máximas.

ABSTRACT

Two clays of the smectites type, a montmorillonite from the region of Campina Grande (Pb) and the stevensite of Marrocos were used in the process of intercalation and pillarization.

Through the results of spectrophotometry of atomic absorption ICP-AES the chemical composition of the montmorillonite was determined as $(\text{Na}_{0,43}\text{K}_{0,22}\text{Ca}_{0,09})(\text{Al}_{1,48},\text{Mg}_{0,18},\text{Fe}_{0,34})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. By the same process, the composition of the stevensite was determined as $(\text{Li}_{0,09}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,05})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. The values of the specific areas were $29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $228 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, before the intercalation and $106 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $219 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, after the pillarization, for the montmorillonite and stevensite, respectively.

The clays were submitted to a treatment for removal of the organic matter and then transformed in the homoionic type with NaCl, and inserted with aluminium complex and pillarization at $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Through thermogravimetric analysis and X-Ray diffractometry, it was evaluated the influence of the organic matter in the intercalation of the clays. The results showed that the more stable samples were those submitted to treatment with hypochlorate.

The stevensite presented catalytic activity of about 15% above the capacity of the montmorillonite, whose maximum was 50% at $315 \text{ }^\circ\text{C}$. Its percentage of isomerization however, in the order of 82%, was about 13% more than for stevensite.

The production of isomers of the Mono and Di type were similar for the two clays, being of 84% and 16% respectively. The predominant isomers for both clays were 3-methylheptane and 2-4-dimethylhexane.

Despite the catalytic activities of the pillared clays having not reached the same levels for zeolites as ZSM-22, the isomerization relative percentages exceeded the figures reported for this zeolite, at the temperature where the activities of these clays are maximum.

ABREVIATURAS

Mont.-CMO	Montmorilonita contendo matéria orgânica
Mont.-SMO	Montmorilonita sem matéria orgânica
Mont.Na	Montmorilonita sódica
Mont.int.	Montmorilonita intercalada
PILM	Montmorilonita Pilarizada
Est.N	Estevensita Natural
Est.Na	Estevensita Sódica.
PILE	Estevensita Pilarizada
E ⁺	Cátions trocáveis
AH	Ácidos húmicos
AF	Ácidos fúlvicos
Å	Anstrons
°C	Grau Célcio
Al ₁₃	íon de Keggin
ACH	Clorohidrato de alumínio
FA	Fisicamente adsorvida
PH	Ligado por pontes de hidrogênio
SL	Coordenada em sítios ácidos de Lewis
SB	Protonada em sítios ácidos de Brønsted
D	Distância entre planos de reflexão que possuem índice de Miller(h,k,l)
θ	Ângulo de incidência
DRX	Difratômetro de raios-X
T	Transmitância

A	Absorbância
λ	Comprimento de onda
H	Constante de planc
c	Velocidade da luz
E	Energia
v	Freqüência vibracional
π	pi
TGA	Análise termogravimétrica
W	Massa fracionária
BET	Brunauer, Emmett e Teller
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Espalhamento difuso de raios-X
IS	Deslocamento isomérico
QS	Desdobramento quadrupolar
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão do monocromador
M	Molar
Mg	Miligrama
min^{-1}	Por minuto
cm^{-1}	Por centímetro
v	Freqüência
m^2	Metro quadrado
S_{BET}	Áreas específica
V_{TOT}	Volume total de poros
V_{μ}	Volume de microporos
D_{poros}	Diâmetro de poros
mms^{-1}	Milímetros por segundo
5D_0	Banda de transição do subnível d

7F_1	Banda de transição subnível do f
E_a	Energia de ativação
D	Diâmetro da Partilha
(g)	Massa da partilha
A_i	Área integrada (em unidade arbitrária)
q_H	Conteúdo ácido de Brønsted
d_L	Conteúdo ácido de Lewis
ϵ_1	Coefficiente de extinção da piridina
PCP	Mecanismo via ciclopropano protonado

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Características Gerais das Argilas

A palavra argila provém do latim “argila” e esta, do grego “argos”, que quer dizer “branco”, por ser a cor do material usado em cerâmicas.

A conceituação de argilas torna-se muito difícil devido às suas diversas propriedades, devidas às suas composições químicas e características físicas. Grande parte destas propriedades é inerente ao tamanho dos seus cristais, que de modo geral é extremamente pequeno ¹.

A argila é objeto de interesse e uso pelo homem desde os tempos mais remotos, sendo um material tradicionalmente ligado à arquitetura e a cerâmica. Grandes cidades na antiguidade foram construídas com argilas, como mostram os documentos históricos sobre as culturas mesopotâmicas, sumérias, babilônicas, assírias e, a sucessora desta última, a cultura persa. O tempo que estes objetos permanecem sem serem destruídos se deve a resistência que as argilas têm frente a decomposições químicas ². O conhecimento da natureza da argila, e a sistematização de suas propriedades começaram a ser investigados lentamente, no século XVIII. Porém, só em meados do século XIX, com o desenvolvimento do microscópio petrográfico, foi que se processou o conhecimento dos minerais de argila. Até 50 anos atrás, se sabia muito pouco sobre a estrutura das argilas.

A sua estrutura não foi considerada nos primeiros tempos, porque se supunha que argilas eram materiais amorfos ².

Desde 1925, muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; têm sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial, e em especial a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas ³.

As argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, em agricultura, mecânica dos solos e em um grande número de indústrias, como por exemplo, na indústria cerâmica, para a fabricação de porcelanas, louças e ladrilhos; na indústria de cimento; na indústria de papel (os acetinados que possuem uma camada com película de caulinita e os papéis transparentes que requerem o uso de bentonita cálcica); na indústria de azeites, por suas propriedades absorventes; na agricultura, em problemas de contaminação por pesticidas ou inseticidas agrícolas, como condicionadora da fertilidade do solo, retenção de nutrientes catiônicos e aniônicos, disponibilidade de nutrientes, nos movimentos de águas no solo, fenômeno de intercâmbio iônico, salinidade e genética do solo; na nutrição animal, na alimentação do gado como veículo de ajuda nos processos de transformação dos alimentos e nas aves para estimular o desenvolvimento da casca do ovo; na indústria de vinho, como clarificante; na eletrônica, na confecção de isolantes; na indústria de petróleo, como catalisadores no processo de quebra, em oxidação catalítica; na indústria farmacêutica, na confecção de “pellets”, talcos e pomadas; na engenharia de solos, como fator determinante de muitas propriedades

mecânicas; na fabricação de certas graxas e lubrificantes; na indústria de plásticos ¹.

Os argilominerais são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, em que pode haver magnésio ou ferro substituindo parcial ou totalmente o alumínio, podendo ainda conter metais alcalinos e alcalinos terrosos como constituintes essenciais. A maioria dos argilominerais possui uma estrutura na qual os átomos de silício e alumínio se dispõem em forma de tetraedros e octaedros, respectivamente, arranjados em lâminas. Por isso, pertencem ao grupo dos filosilicatos ⁴.

Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solos e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais ⁵. Após serem suficientemente pulverizadas e umedecidas, as argilas apresentam um comportamento plástico, depois da secagem são rígidos e quando queimados a uma temperatura elevada, adquirem dureza do aço ^{3,6}.

Atualmente os minerais argilosos cristalinos são agrupados em sete grupos sistemáticos. A Tab.1 representa somente o segundo grupo o das esmectitas; os seis primeiros grupos apresentam estruturas organizadas em camadas e folhas (filossilicatos, do grego phyllon, folha), já o sétimo grupo apresenta estrutura em pseudo-camadas (fitas) ⁴.

Uma importante classe de argilas é a esmectita (Fig.1) ; ela é composta de lamelas (2:1), onde se observam duas camadas tetraédricas, contendo normalmente silício, alumínio e Ferro (III), com uma camada central octaédrica contendo Alumínio, Magnésio, Ferro (II e III). Geralmente átomos de oxigênio fazem a ligação entre as camadas, formando a lamela 2:1 ^{7,8}. As esmectitas são classificadas de acordo com

a localização e o tipo de cátions presentes na estrutura cristalina. Numa cela unitária composta por vinte átomos de oxigênio e quatro hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos ³. O filossilicato é chamado trioctaédrico, quando todos os sítios são ocupados por cátions, e dioctaédrico quando somente dois terços são ocupados.

As argilas têm a propriedade de se expandir, ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais moléculas de água ou de outros solventes na região interlamelar, onde podem existir água de hidratação e cátions de compensação, que são passíveis de troca iônica ⁵.

Tabela 1 – Sistemática das Esmectitas ⁴.

Tipo ou arranjo em camada	Grupo (carga elétrica / formula unitária)	Sub-Grupo	Espécies
2:1	Esmectitas (0,2<x<0,6)	Tri-trioctaédrico	Saponita, E ⁺ _{0,33} Mg ₃ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O Hectorita, E ⁺ _{0,33} (Mg _{2,67} Li _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O Estevensita, 2E ⁺ _{2x} Mg _{3x} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Di-dioctaédrico	Montmorilonita, E ⁺ _{0,33} (Al _{1,67} Mg _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O Beidelita, E ⁺ _{0,33} Al ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O Nontronita, E ⁺ _{0,33} Fe ⁺³ ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O

E⁺ – Cátions trocáveis

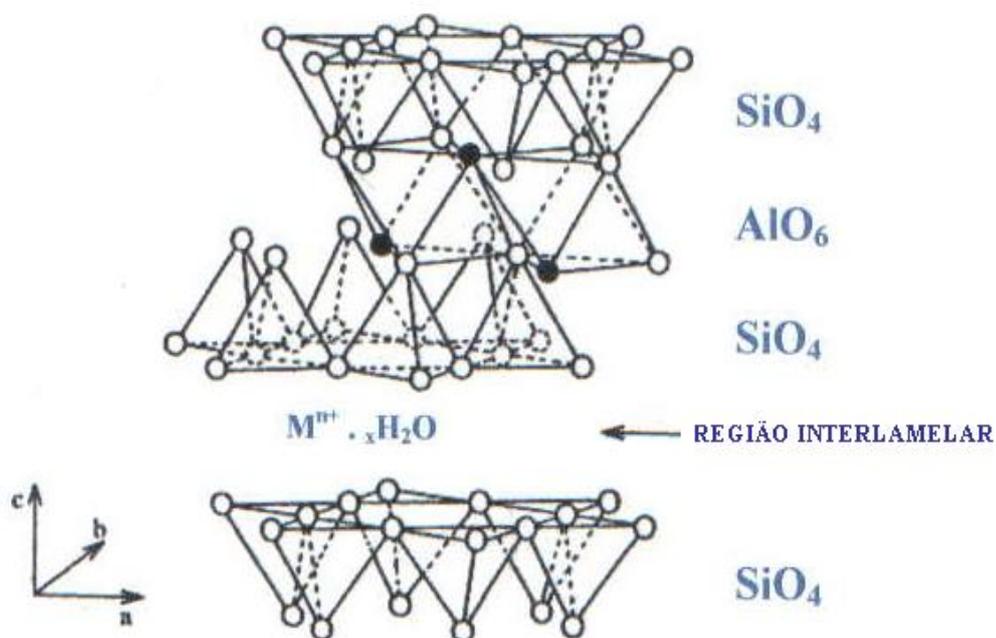


Figura 1 – Estrutura Idealizada de uma Esmectita 2:1 ⁸.

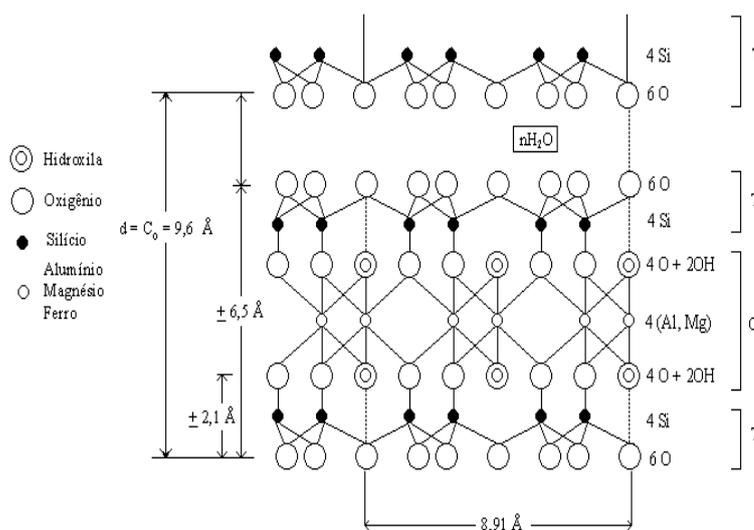


Figura 2 – Estrutura da Montmorilonita e Estevensita ⁹.

1.2. Gênese e Diagênese dos Argilominerais

Todos os argilominerais de estrutura do tipo filossilicato são formados por lâminas de tetraedros com silício, ligadas a outras de octaédros contendo geralmente, alumínio ou magnésio e ferro (Fig.2) . O tipo de mineral que se forma depende de muitos fatores, sendo de suma importância o clima e o material de origem. Os processos de intemperismo que atuam constantemente nas rochas são o mais comum e o mais importante na formação de argilominerais, porém existem outros meios, como por exemplo: a cristalização diretamente de uma solução, processos diagenéticos, alterações em minerais por processos hidrotermais, etc ⁴.

Os argilominerais podem sofrer transformações durante a pedogênese ou pós-sedimentação. A montmorilonita pode provir, por exemplo, de transformações como: Vermiculita – montmorilonita; Clorita – montmorilonita; illita – montmorilonita, de acordo com esquema 1 ⁴.

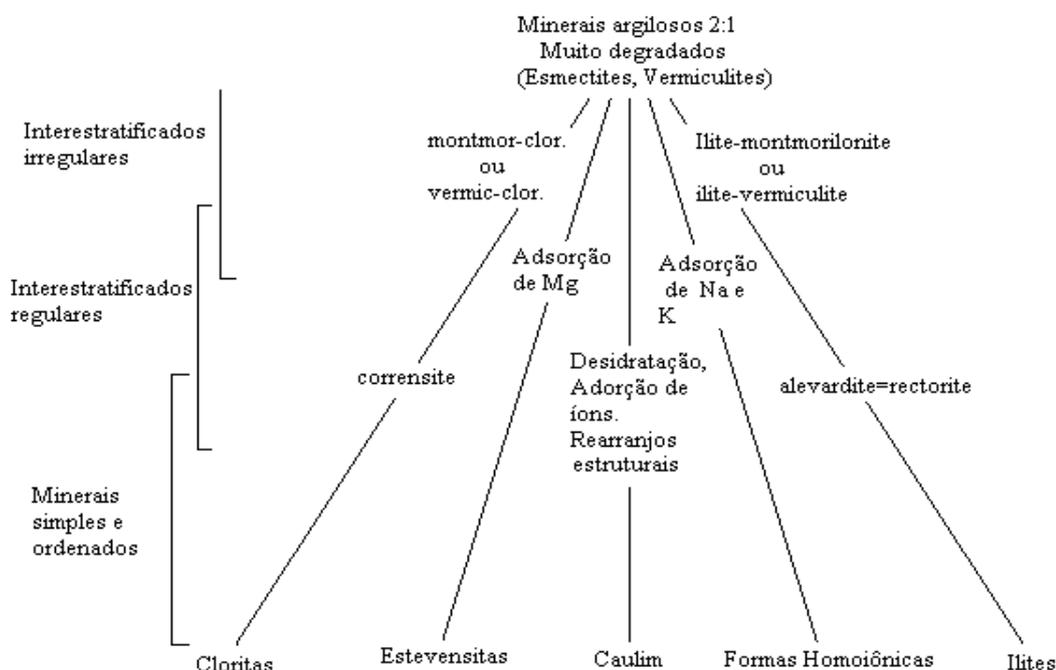
Os processos que envolvem a diagênese dos argilominerais são: compactação (expulsão da água extra e intragranular, tornando o sistema mais duro e fissil); cimentação (preenchimento dos poros por matéria inorgânica mineralizada); recristalização (precipitação dos produtos em soluções saturadas que permeiam o sedimento); metassomatose (penetração no sedimento de solutos aquosos de origem exterior ao sedimento, ex.: silicificação, dolomitização e fosfatização) ⁴.

Através de estudos de parâmetros como: porosidade, densidade, indicadores geoquímicos inorgânicos e orgânicos do sedimento, se observa a sua evolução diagenética. A procedência dos minerais argilosos pode ser de herança mecânica ou detrítica após a meteorização, erosão

e transporte por fluido aquoso ou gasoso, por transformação de minerais argilosos pré-existentes ou processos de neoformação ⁴.

A montmorilonita pode ser formada pela primeira vez, em solos de regiões aplanadas com clima quente onde haja uma estação seca longa e uma estação pluviosa curta. Devido a escorrência difusa e a drenagem ocorre o aumento da alcalinidade e da concentração salina das soluções aquosas, que é característico em regiões aplanadas tropicais e subtropicais.

Durante a diagênese a montmorilonita é instável, esta instabilidade está mais relacionada com a pressão do que a temperatura; a pressão provoca a compactação do sedimento, desidratando a montmorilonita e provocando um colapso das estruturas.



Esquema 1 – Transformação dos minerais 2:1 degradados, durante a diagênese ⁴.

1.3. Interações da Matéria Orgânica com as Argilas

A matéria orgânica (ácidos húmicos, fúlvicos, enzimas e outros) está unida à superfície da argila de forma complexa. A matéria orgânica está na forma de linhito, ceras e derivados de ácido húmico ¹.

Substâncias húmicas são formadas a partir de decomposições de produtos da matéria orgânica contendo anéis aromáticos substituídos, ácidos alifáticos, aminoácidos, heteroácidos, etc. Estas podem ser classificadas em dois grupos principais, ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). AF são compostos de baixo peso molecular e são solúveis em soluções ácidas e básicas, enquanto que AH são aqueles de alto peso molecular e insolúveis em soluções ácidas (pH<2). Nos solos os ácidos húmicos são fortemente adsorvidos nos argilominerais ¹⁰.

Para o estudo das propriedades dos argilominerais, torna-se necessário remover a matéria orgânica, (para isto usa-se peróxidos de hidrogênio – H₂O₂ ou hipoclorito de sódio), assim facilita a análise por raio-X, infravermelho e outras medidas.

1.4. Intercalações em Argilas

1.4.1. Considerações Gerais

A intercalação é uma propriedade em que determinados compostos inorgânicos ou orgânicos podem penetrar nos espaços das intercamadas

estruturais de certos minerais argilosos, aumentando a dimensão da unidade estrutural ao longo do eixo c (Fig.1). As moléculas do agente intercalante orientam-se no espaço intercalar ligadas à superfície do mineral por ligações do tipo $O-H\cdots O$, podendo agrupar-se de modo a formar 1,2 ou 3 camadas ⁴.

Os argilominerais são indicados para a preparação de materiais intercalados por apresentarem estruturas anisométrico-lamelares, fibrosas ou ripiformes. Especialmente as esmectitas e as vermiculitas de estrutura 2:1, que apresentam cátions geralmente acompanhados de suas águas de hidratação, tendendo a se alojar intercalados entre as camadas destas argilas. Esses cátions são facilmente trocáveis, no entanto, sua natureza pode alterar algumas propriedades dos argilominerais sem modificar suas estruturas.

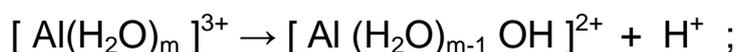
A vantagem dos compostos de intercalação na catálise heterogênea é devido à possibilidade de fornecer uma matriz porosa com tamanho e distribuição de poros controlados e com centros ativos adequadamente dispersos, que permitem processos catalíticos com atividades e seletividades elevadas.

Nesse sentido as principais características que as argilas apresentam são¹:

- 1) Podem incorporar diferentes teores de água, dependendo do cátion intercalado e da força motriz do processo químico envolvido;
- 2) Podem ser convertidas de hidrofílicas para organofílicas e vice-versa;
- 3) Podem aceitar, além da água e dos cátions hidratados, diversos compostos intercalados em seus espaços interlamelares, como compostos

orgânicos (tanto neutros como ionizados), cátions complexos (inorgânicos ou organometálicos) e hidroxicações (monoméricos ou oligoméricos);

4) Podem apresentar forte acidez de Brønsted ou de Lewis. A acidez de Lewis pode ser elevada, quando a estrutura apresentar centros elétron-aceptores, como por exemplo, Fe^{3+} em substituição isomórfica. A acidez de Brønsted pode ocorrer em consequência da dissociação da água interlamelar, causada pelos fortes campos elétricos devido às camadas 2:1 negativas e aos cátions presentes, em especial o efeito do Al^{3+} , que poderia gerar sítios ácidos pela reação abaixo:



5) Podem ser preparados a partir de argilas intercaladas com polioxicátions, compostos com características de peneiras moleculares, chamados de argilas pilarizadas.

1.4.2. Intercalação de Sais Complexos

Uma grande variedade de cátions polinucleares tem sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas. Os parâmetros mais importantes que afetam a formação e as propriedades destes cátions polinucleares são: 1) A concentração do íon metálico; 2) A basicidade ou grau de hidrólises ($r=\text{OH}/\text{M}$); 3) Temperatura de preparação; 4) Tempo e temperatura de envelhecimento; 5) Método de preparação. As propriedades dos materiais pilarizados dependem em grande parte da metodologia utilizada, do material pilarizante e da argila utilizada. Como agentes pilarizantes

podemos citar os seguintes policações: $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$, $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]^{8+}$, $[Cr_{12}(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{8+}$, $[Fe_3O(OCOCH_3)_6 \cdot 3H_2O]^+$, etc.

Os fatores que devem ser considerados ao analisar a estabilidade das argilas pilarizadas são ⁸:

- a) Estabilidade das lamelas.
- b) Estabilidade do pilar.
- c) Estabilidade da união pilar-lamela.
- d) Densidade dos pilares no espaço interlamelar.

Brindley e Sempels ¹², Lahav et al ¹³, Vaughan e Lussier ¹⁴, e Vaughan et al ¹⁵⁻¹⁷ foram os pioneiros em trabalhos com argilas pilarizadas por polioxicátions de Al com espaçamento basal de 17-18 Å, e alta estabilidade térmica (acima de 500 °C) ¹⁸.

De acordo com Pinnavaia ¹⁹ dois tipos de agentes pilarizantes a base de Al podem ser utilizados na pilarização de argilas. Um é o produto comercial (Clorohidrato de Alumínio, ACH), que é preparado pela reação de $AlCl_3$ aquoso com Al metálico e o outro consiste em uma solução base/ $AlCl_3$ hidrolizado, preparado com relações molares OH/Al entre 1 e 2,5. A espécie que se apresenta em maior quantidade nestes agentes pilarizantes é o íon de Keggin, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ (Fig.4), onde um alumínio ocupa uma posição central em um tetraedro com quatro oxigênios (AlO_4) e os doze restantes ocupam posições octaédricas definidas por grupos OH e moléculas de H_2O . O tamanho deste cátion é compatível com a distancia de 8 a 10Å, observada nos produtos pilarizados ⁸.

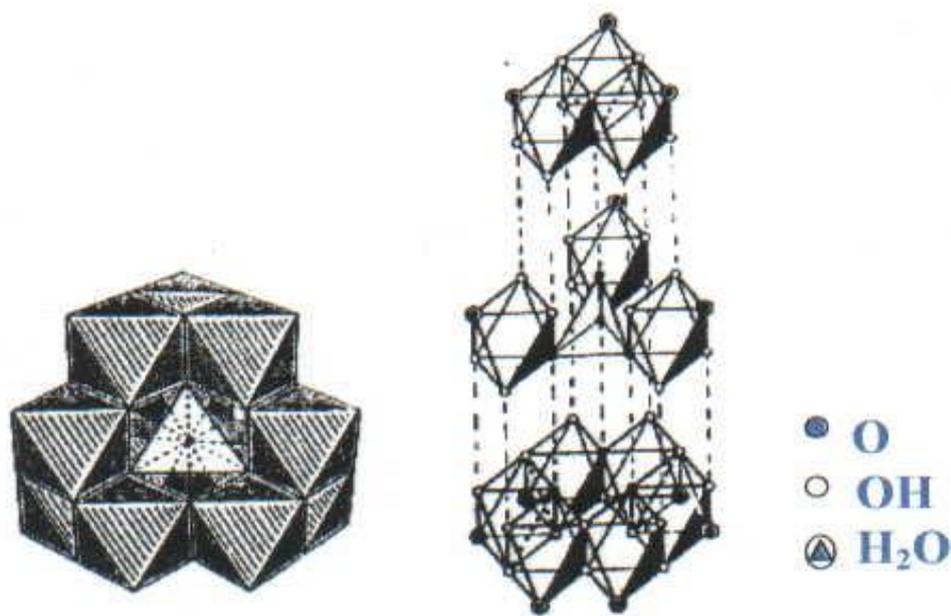


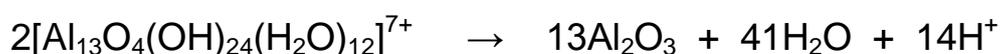
Figura 3 – Íon de Keggin⁸.

As argilas pilarizadas possuem acidez do tipo Brønsted e Lewis, e esta é superior a das argilas originais.

Geralmente se admite que os pilares são a maior fonte de acidez de Lewis. 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: $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ni}$. O número de centros ácidos aumenta com a quantidade de pilares, mas decresce com o aumento da temperatura de calcinação.

A acidez de Brönsted está relacionada com os grupos OH, portanto, com o aumento da temperatura tem lugar uma diminuição da acidez de Brönsted. Entre 300-500 °C ocorre praticamente o desaparecimento da mesma, isto pode ser devido a desidroxilação da superfície e/ou a perda das moléculas de água.

A reação de desidratação-desidroxilação dos cátions poliméricos interlamelares é dada pela equação:



A desidratação-desidroxilação dos pilares libera prótons que poderiam aumentar a acidez de Brönsted. Portanto não ocorre, pois a altas temperaturas os prótons do espaço interlamelar migram até a folha octaédrica, onde não estão acessíveis, desestabilizando a estrutura. Assim, as amostras calcinadas possuem principalmente acidez de Lewis⁸.

1.5. Processos de Pilarização

O processo de pilarização consta da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da pilarização propriamente dita, que consiste inicialmente, no intercâmbio catiônico dos cátions da argila pelos oligômeros preparados. As argilas pilarizadas são produzidas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos, como de polihidroxycations, que por aquecimento posterior geram compostos estáveis.

A preparação do agente pilarizante pode ser realizada por síntese interna ou externa. Na síntese interna o agente pilarizante é preparado no espaço interlamelar da argila, a formação da estrutura lamelar é gradual e

pode ser considerada como um processo natural simulado. Na síntese externa, o agente pilarizante é preparado separadamente, e a continuação, esses cátions são substituídos pelos que estão presentes na argila. A síntese externa é a mais adequada, tem grande versatilidade e admite a preparação do agente pilarizante em um sistema puro, sob condições controladas⁸.

Em geral, as variáveis do processo de pilarização são³:

- a) As propriedades da argila, tais como composição e localização da carga na lamela;
- b) A solução oligomérica;
- c) O processo de intercâmbio catiônico, a pilarização propriamente dita;
- d) Tratamentos posteriores como: secagem, lavagem, etc.

A pilarização tem como objetivo conferir microporosidade ao sistema, obtendo materiais com poros de dimensões complementares aos das zeólitas, maiores que 7 e menores que 20 Å. Isso é possível combinando-se uma esmectita com carga negativa baixa, com um agente pilarizante de alta carga. Assim se os agentes pilarizantes se apresentarem distribuídos de forma homogênea sobre a superfície das lamelas, um sistema de canais bidimensionais será criado. É fundamental que a lamela da argila seja rígida e não se curve; deve-se desprezar a adsorção de agentes pilarizantes na superfície externa e é necessário que todas as lamelas da argila estejam pilarizadas⁵. A Fig.5 representa uma argila pilarizada 2:1.

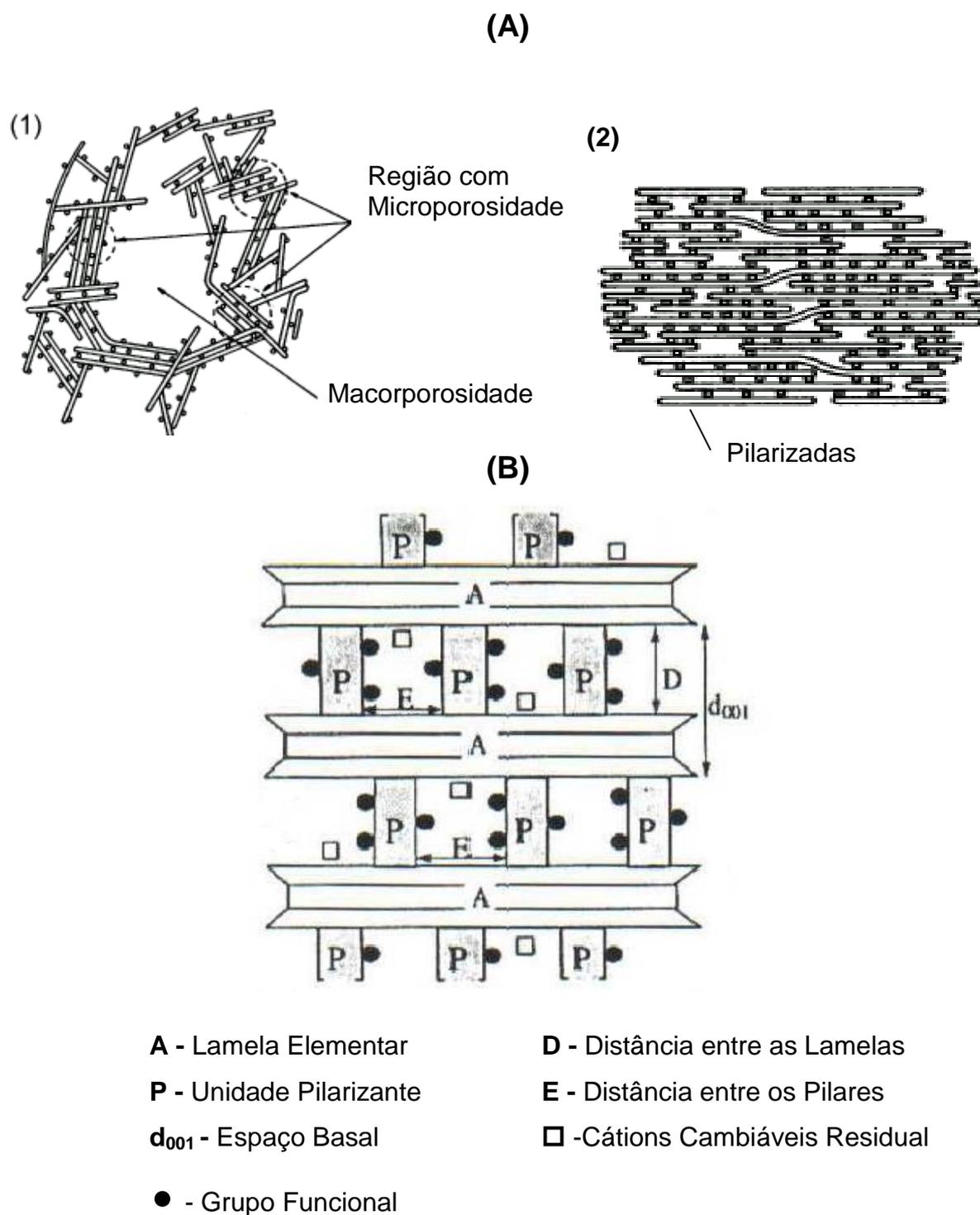


Figura 4 – (A) Modelos de associação de camadas individuais de argilominerais nos casos de: (1) argilas delaminadas; (2) argilas pilarizadas (círculos brancos – Al)¹¹; (B) esquema de uma argila pilarizada 2:1⁸.

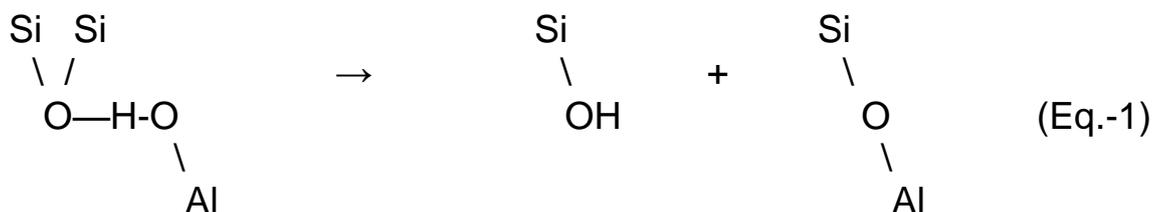
Importantes propriedades das argilas pilarizadas, como sua acidez, estabilidade térmica e micro-porosidade dependem da natureza da espécie pilarizada, bem como do tipo de material intercalante usado. O polícatión $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, íon de Keggin, que consiste de 12 alumínio octaédricos, organizados em quatro grupos de três octaedros em volta de um tetraedro central AlO_4 ²⁰. Devido a sua alta carga, Al_{13} facilmente substitui outros cátions interlamelar existente na argila. Na desidroxilação, Al_{13} é convertido em material tipo $\gamma-Al_2O_3$ ²¹. É o polícatión mais usado na pilarização usualmente conhecido como Al_{13} , sob aquecimento ocorre a reação geral: $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \rightarrow 6,5 Al_2O_3 + 20,5 H_2O + 7H^+$. Similares reações podem ser escritas pela transformação de espécies poliméricas tais como $[Zn_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$ ou $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ ²².

Os rearranjos estruturais que ocorrem durante a calcinação, e a exata natureza dos grupos que formam os pilares têm sido muito discutidos. Tem sido proposto que o aquecimento causa a desidroxilação do íon de Keggin, com a formação da alumina e água, assim como prótons migram para camadas de sítios octaédricos livre, para compensar a presença de íons divalentes.

A reação de desidratação sob aquecimento a 500°C, formando blocos de Al_{13} estáveis, é melhor representada pela equação a seguir:



na qual 13 unidades de $AlOOH$ se ligam para formar o pilar Al_{13} ; Além disso prótons em vez de ligados com óxidos ou hidróxidos na camada AlO_6 da argila podem reagir com camadas de silicatos para formar silanois e grupos Si-O-Al(IV), (Eq.-1)²³.



A composição do pilar não pode ser como indicado por causa de reações de protonação com a ligação Si-O-Si e dos diferentes raios [O/OH] dentro dos pilares ²³.

1.6. Propriedades Ácidas de Argilas Pilarizadas Usando Piridina como Molécula Sonda

O estudo das propriedades ácidas da superfície de sólidos através da espectroscopia no infravermelho tem sido realizado empregando-se piridina como molécula sonda ²⁴⁻²⁶. Este método possibilita o estudo de óxidos metálicos em que o metal se encontra em alto estado de oxidação e também permite distinguir acidez de Lewis e de Brönsted. Esta distinção está relacionada com a posição de alguns modos vibracionais da molécula de piridina conhecida como 8a e 19b ^{27,28} (Fig.6) que se apresenta em diferentes regiões do espectro de infravermelho para diferentes formas de interação da piridina com a superfície de sólidos. A partir da posição destas bandas, é possível identificar sítios de Lewis e de Brönsted, como também outras interações, tais como, fisissorção e pontes de hidrogênio entre a piridina e a superfície.

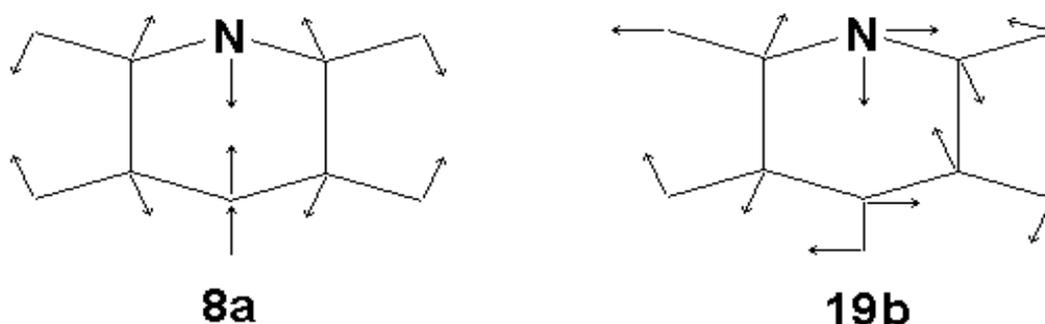


Figura 5 – Modos vibracionais da piridina ^{27,28}.

De acordo com vários trabalhos, na Tab.2 são apresentados os intervalos de número de onda em que foram observados os modos vibracionais 8a e 19b da molécula de piridina para várias formas de interação com a superfície de sólidos.

Tabela 2 – Bandas da piridina adsorvida na superfície de sólidos ^{24-26, 29-31}.
(FA = Fisicamente adsorvida; PH = ligado por pontes de hidrogênio; SL = coordenada em sítios ácidos de Lewis; SB = protonada em sítios ácidos de Brönsted).

Modos	Número de onda (cm ⁻¹)			
	FA	PH	SL	SB
8a	ca. 1580	ca. 1595	1600 -1630	Ca. 1640
19b	ca. 1438	ca. 1444	1447-1465	1530-1550

Na detecção da acidez da superfície de um sólido é necessário que a molécula sonda reaja com o sítio ácido e também tenha livre acesso a este sítio, o que depende das dimensões da molécula sonda que reagirá com os sítios ácidos internos nas cavidades do sólido.

A molécula de piridina tem diâmetro, estimado a partir dos comprimentos e ângulos de ligação³², é de ca. 0,4nm e considerando os raios de van der Waals obtem-se 0,59nm³³. Portanto a piridina só poderia ser usada como sonda em sólidos que apresentem cavidades ou janelas maiores que este valor.

1.7. Sondagem das Estruturas das Argilas a partir da Fluorescência do Európio

O estudo de luminescência tem como objetivo, obter informações sobre a posição dos íons Eu^{3+} nas argilas pilarizadas. Os espectros de emissão do Eu^{3+} nas argilas pilarizadas fornecem informações relativas a sua mobilidade através das cavidades das argilas e sobre o ambiente estrutural ao seu redor.

A emissão é observada como multipletes, devido a várias transições eletrônicas e correspondentes bandas definidas em razão da proteção do orbital f. O número e intensidade das bandas são muito sensíveis ao estado de coordenação do íon e, portanto, a natureza do meio ambiente. Entretanto esta sensibilidade é particularmente alta para dadas transições, denominadas de hiper-sensitivas. Esta hipersensibilidade tem sido usada para estudar as propriedades de substratos biológicos³⁴. O íon európio aquoso exibe dois níveis de ressonância, um a 17267 cm^{-1} e outro a 19030 cm^{-1} . Para o Eu^{3+} geralmente observa-se uma transição de $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_1$ e $^7\text{F}_2$, e algumas vezes $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$ ³⁵, como apresentado na (Fig.7).

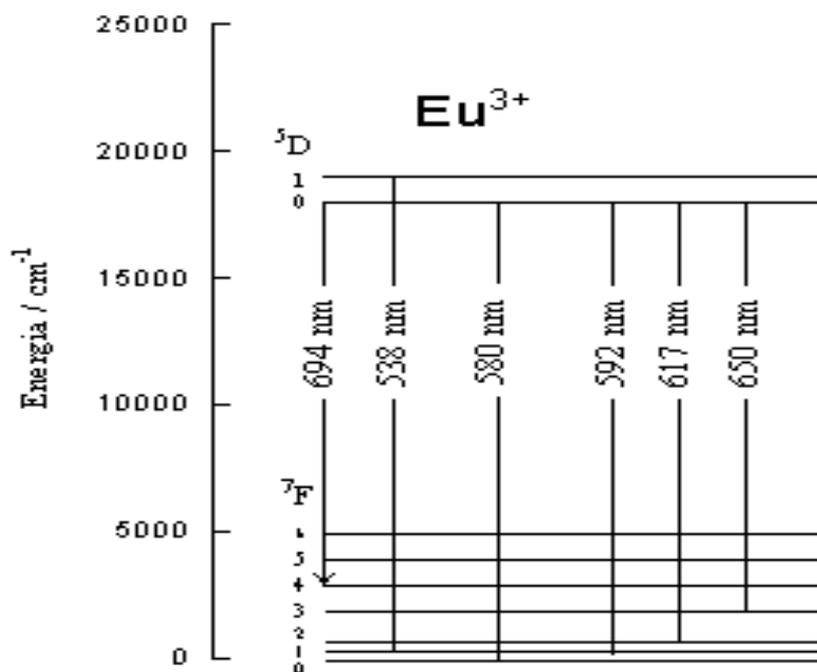


Figura 6 – Esquema de energia eletrônica e processos fotoquímicos para excitação indireta do Eu^{3+} ³⁶.

1.8. Potencial Tecnológico das Argilas

Segundo Gillot ³⁷ a argila é usada como matéria-prima fundamental específica, ou como componente acessório ou alternativo de agentes absorventes; aceleradores; cerâmica artística; tijolos; telhas; catalisadores; cimentos; materiais cerâmicos para indústria química; louça branca; cosméticos; produtos alimentícios; trocadores de calor; discos para gravações sonoras; abrasivos para polimentos; materiais refratários; sabões e detergentes; azulejos e amolecedores de águas duras.

1.8.1. Argilas como Adsorventes

A argila é muito utilizada na indústria de purificação de óleos, como clarificante e adsorvedora de resíduos³⁸; Também é citada no tratamento de efluentes industriais^{39,40}. Blucler⁴¹ publicou resultados sobre a utilização de argilas no revestimento de lagoas de estabilização das usinas de álcool como eficiente absorvente dos componentes da vinhaça (açúcares redutores, fenóis, gomas e aminoácidos).

1.8.2. Argilas como Catalisadores

Os minerais argilosos apresentam propriedades lamelares que permitem modificações químicas, que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca de cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Esse é um método eficaz para que se processe a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais, tornando possível à realização de reações no estado sólido, com grande semelhança àquelas que ocorrem em solução⁴². Por esta razão minimiza-se muitas barreiras técnicas e tecnológicas associadas ao uso desses complexos como catalisadores homogêneos.

As propriedades catalíticas e adsorptivas das argilas⁴³, em particular as bentoníticas fazem com que estas sejam empregadas industrialmente como: catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes⁴⁴. São também

usadas como catalisadores ácidos e suportes catalíticos em várias reações orgânicas de grande interesse industrial^{45,46} e têm sido aplicadas na indústria de papel, óleo mineral e indústria de alimentos⁴⁷⁻⁴⁹. No entanto, o uso desse material é mais importante, em termos de consumo, na purificação, descolorimento e estabilização de óleos vegetais^{50,51}.

Recentemente com os processos de pilarização de argilas⁵²⁻⁵⁵, têm sido obtidos novos catalisadores para reações como: craqueamento, desidratação, condensação, isomerização, etc. Essas argilas modificadas apresentam semelhanças com as zeólitas (catalisadores sintéticos). As propriedades catalíticas dessas argilas pilarizadas podem ser associadas ao aumento da área superficial gerada pela pilarização e acidez introduzida pelos pilares.

1.8.3. Argila Pilarizadas

Os argilominerais formam um grupo de matrizes que têm a capacidade de intercalar espécies, daí a denominação de hospedeiros, os quais favorecem a química de intercalação de várias moléculas orgânicas, como aminas alifáticas ou aromáticas⁵⁶⁻⁶⁰, organocátions⁶¹⁻⁶⁶, metaloporfirinas⁶⁷, complexos⁶⁸⁻⁷⁴ ou polímeros⁷⁵⁻⁸⁴. A importância desses derivados está na sua utilização como materiais precursores para pilarização, adsorventes, catalisadores e eletrodos⁸⁵⁻⁸⁷. No caso específico da obtenção de materiais pilarizados proporciona-se geração de porosidade, que direciona a aplicação do material, melhorando sua

especificidade e seletividade. Nesse sentido as esmectitas como a montmorilonita, por sua natureza expansível, são bastante utilizadas para intercalação de aminas alifáticas, aromáticas e, mais recentemente, para intercalação de polímeros.

O processo de pilarização gera centros ácidos de Brönsted e Lewis na região interlamelar da argila. A natureza e a força desses sítios ácidos dependem principalmente da argila e do agente pilarizante⁸⁸. No campo da catálise e absorção as argilas pilarizadas contendo polihidroxi-cations são capazes de craquear óleos combustíveis em frações mais leves. A elevada área específica, aliada a uma maior uniformidade de tamanho de poros e estabilidade térmica, sugere o uso das argilas pilarizadas como peneiras moleculares. Argilas pilarizadas com vários metais de transição (Cr, Fe, Ti) ou com sistemas combinados Al-M (M= Cr, Cu, Fe, Mo, Ru) tem admitido novas funções catalíticas às argilas pilarizadas. As potencialidades desses sólidos como catalisadores para hidrogenação-dehidrogenação, Fischer-Tropsch, isomerização, hidrodessulfurização, redução catalítica de NO seletivo, entre outros tem sido explorado⁸⁹.

As argilas pilarizadas com complexo de alumínio podem apresentar atividade em reações do tipo ácido-base, como esterificação, eterificação, alquilação, acilação, e craqueamento, dentre outros processos, por apresentarem sítios ácidos de Brönsted e Lewis⁷.

Os catalisadores homogêneos empregados tradicionalmente na alquilação de Benzeno com 1-dodeceno, tais como cloreto de alumínio e o ácido fluorídrico, podem provocar a formação de produtos de cicloalquilação como o 1,3-dialquil-indano e o 1,4-dialquil-tetralina. Tais

compostos são nocivos ao homem, conferindo riscos ambientais, e afetam o valor agregado do tensoativo final. Por essas desvantagens da catálise homogênea o uso de alguns sólidos ácidos tem sido propostos, tais como as zeólitas, argilas ativadas e argilas pilarizadas⁷.

Inicialmente, o principal uso das argilas pilarizadas foi em catálises ácidas, em particular, em desidratação de álcools, conversão de metanol para hidrocarbonetos, alquilação, craqueamento de óleos e em química fina⁹⁰⁻¹⁰⁰.

As argilas pilarizadas com alumínio são estáveis em atmosfera redox e oferece sítios ácidos de força comparáveis à zeólita Y, assim são consideradas ser competente no craqueamento catalítico⁹⁰.

1.8.4. Argila Pilarizadas em reações Catalíticas de Hidroisomerização e Craqueamento

Atualmente existe uma grande quantidade de processos químicos onde são utilizados catalisadores à base de argilominerais, conforme já citado. Isto justifica o crescente interesse em estudos mais detalhados dos argilominerais mais apropriados a essas finalidades.

A reação catalisada em um sistema heterogêneo ocorre nas seguintes etapas durante o processo químico industrial: a) difusão dos reagentes desde a fase fluida até a superfície do catalisador sólido; b) difusão dos reagentes para dentro dos poros abertos do catalisador; c) adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, dentro e fora dos poros; d) reação química entre os reagentes adsorvidos sobre a superfície do catalisador;

e) dessorção dos produtos da reação química; f) difusão dos produtos de dentro para fora dos poros do catalisador; g) difusão dos produtos desde a superfície do catalisador até a fase fluida. As etapas (b) até (f) dependem de como o catalisador foi projetado e fabricado industrialmente¹⁰¹.

De uma forma geral, os catalisadores sólidos costumam ser subdivididos, em função da estrutura cristalina dos compostos sólidos ativos no efeito catalítico, em condutores elétricos (metais e semicondutores) e isolantes. São exemplos de catalisadores heterogêneos: metais (Ni; Pd; Pt; Ag); óxidos metálicos semicondutores (V_2O_5 ; Cr_2O_3 ; MoO_3); sais metálicos especialmente cloretos e sulfetos (CoS; NiS; $CuCl_2$; óxidos metálicos isolantes ácidos e básicos (Al_2O_3 ; SiO_2 ; MgO; ZrO_2 ; $Al_2O_3.nSiO_2$); bifuncionais (Pt sobre Al_2O_3). Os catalisadores sólidos possuem elevados valores da área específica de várias dezenas e centenas de m^2/g ; o efeito do catalisador na velocidade de uma reação química é linearmente proporcional à área específica do catalisador¹⁰¹.

Os Sítios ativos ou catalíticos são de grande importância na catálise heterogênea. Quando uma reação ocorre, estando os reagentes em fase líquida ou gasosa e o catalisador em fase sólida, geralmente não é toda superfície do sólido que tem ação efetiva sobre a reação química; a reação se desenvolve sobre regiões específicas da superfície do sólido, que são os sítios ativos (a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios). O número dos sítios ativos cresce, geralmente, com a área específica do catalisador, mas depende também de outros fatores como volume de poros¹⁰¹.

No presente trabalho foram realizadas reações usando duas argilas pilarizadas e acidificadas (Pt/H-PILM e Pt/H-PILE) como catalisadores na reação de hidroconversão (isomerização-craqueamento) de n-octano.

1.9. Objetivos

As argilas pilarizadas constituem um novo tipo de material com propriedades de catalisadores desejáveis em processos petroquímicos de obtenção de combustíveis de alta qualidade. Nesta perspectiva, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento de catalisadores de hidroisomerização a partir da modificação química e estrutural de duas argilas do grupo das esmectitas, sendo uma montmorilonita de Campina Grande (PB) e uma estevensita de Marrocos, cedida pelo Prof. Dr. Turki Facal.

1.9.1 Objetivos Específicos

1. Remoção da matéria orgânica na montmorilonita, utilizando soluções as de NaOCl-0,1M, pH=9,5 e Na₂CO₃-NaHCO₃ a 2% e pH=9,5; Obter a forma homoiônica com sódio (NaCl-1M) da montmorilonita sem matéria orgânica e da estevensita.

2. Intercalação e pilarização das argilas com complexo de alumínio (Íon de Keggin), obtido a partir de soluções de NaOH-0,2M + AlCl₃.6H₂O (OH⁻/Al³⁺= 2; 2,4) pH=4,3.

3. Realização de um estudo cinético, a partir da montmorilonita com matéria orgânica e sem matéria orgânica, por análise termogravimétrica (TG/DTG), visando a estabilidade do sistema argila-água e o papel da matéria orgânica nesta estabilidade. Este estudo comprova a importância da remoção da matéria orgânica antes da intercalação, para obtenção de uma argila pilarizada com maior estabilidade térmica.

4. Verificação do comportamento das argilas pilarizadas e impregnadas com Pt, como catalisadores em reação de hidroisomerização de n-octano, devido a sua importância para a qualidade dos combustíveis.

5. Através do estudo de fluorescência das duas argilas, montmorilonita e estevensita pilarizadas e impregnadas com európio, investigação de possíveis mecanismos nas reações catalisadas por essas argilas; A partir dos espectros de emissão das argilas pilarizadas impregnadas com Eu^{3+} , obter informações com respeito ao posicionamento do íon Eu^{3+} nas estruturas das argilas.

1.10. Procedimento Experimental

1.10.1. Eliminação da Matéria Orgânica através da Oxidação com Hipoclorito de Sódio

Em um tubo de centrífuga, foi adicionado 20mL de solução 0,1 M de hipoclorito de sódio com pH ajustado em 9,5 e 2g de amostra da argila montmorilonita com matéria orgânica. O tubo foi colocado em banho-maria com água em ebulição durante 15 minutos. Em seguida centrifugou-se a 800 r.p.m. por 10 min.; Descartou-se o sobrenadante e lavou-se o resíduo com 500mL de solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ a 2% e pH=9,5, dispersando com uma vareta de vidro; A dispersão pode ser feita também em banho ultrassônico. O tubo foi aquecido em banho-maria para promover a floculação. Decantou-se a solução e a lavagem e dispersão foi repetida mais duas vezes, sendo a última centrifugação a 2500 r.p.m. durante 10 min. O resíduo foi lavado três vezes com água deionizada. Secou-se em banho-maria e depois a argila foi colocada na estufa a 110 °C durante 6 horas ⁴. O mesmo processo foi realizado partindo-se de 50 gramas de argila com matéria orgânica.

1.10.2. Obtenção das Formas Homoiônicas através da troca com Cloreto de Sódio

Em um erlenmeyer foi adicionado 5 gramas da argila com matéria orgânica e em outro 5 gramas da argila sem matéria orgânica; Adicionou-se 50 mL de solução de NaCl – 1M em cada erlenmeyer e deixou-se em agitação mecânica por 6 horas. Foram efetuadas 12 lavagens em cada argila, medindo-se a condutividade dos sobrenadantes (~0,2 mΩ). As argilas foram secas na estufa a 80 °C durante 30 horas. O mesmo procedimento foi realizado com a estevensita natural.

1.10.3. Intercalação da Argila com Complexo de Alumínio (Íon de Keggin, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$)

1.10.3.1. Preparação da Solução Intercalante de Alumínio

A solução intercalante para a montmorilonita foi preparada pela adição lenta de uma solução de NaOH (0,2 M) a uma solução de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,2 M), sob agitação até uma razão molar de OH/Al = 2,0, e obtendo uma concentração de Al final igual a 0,10 mol/L. Esta solução foi preparada a 60 °C e deixada em repouso por uma noite à temperatura ambiente. A solução apresentou pH= 4,3. Para a estevensita natural a razão molar OH/Al = 2,4.

1.10.3.2. Obtenção das Estruturas Intercaladas e suas Pilarizações

Para a intercalação das argilas com o complexo de alumínio (íon de Keggin), $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$, pesou-se 0,5g de argila com matéria orgânica e na forma sódica e a mesma quantidade da argila sem matéria orgânica na forma sódica e fez-se o seguinte procedimento em ambas amostras: A argila foi inicialmente dispersa em água, permanecendo assim durante 24 horas e sob agitação. A esta suspensão adicionou-se lentamente (1mL/min) 25mL de solução de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,2 M) + NaOH (0,2 M) com relação molar OH/Al=2,0 e pH=4,3. Deixou-se em agitação à temperatura ambiente por duas horas. Centrifugou-se a suspensão e lavou-se o precipitado várias vezes com água deionizada até um pH constante. Secaram-se os precipitados em estufa a 80 °C por 24 horas. As argilas intercaladas foram calcinadas a 500 °C por 3 horas. A intercalação e pilarização da montmorilonita e estevensita se basearam nos métodos de Leite, S.⁷ e Moreno¹⁰², respectivamente.

1.10.4. Troca-iônica com $EuCl_3$ para a Substituição do Na^+ pelo Eu^{3+} nas Argilas Pilarizadas

A adição de Eu^{3+} às argilas montmorilonita pilarizada e estevensita pilarizada foi desenvolvida de acordo com Serra et al.¹⁰³. Em um balão foi adicionado 0,05g da argila pilarizada e 1,3 ml de solução de Eu 0,005M pH=5 (preparada a partir de Eu_2O_3 e HCl 1:1), a mistura foi deixada sob agitação em um rotoevaporador a 80°C por 30 minutos, depois fez-se vácuo até a secagem total do líquido no balão. Lavou-se a argila três

vezes com água deionizada, sempre centrifugando. As argilas foram secas por dois dias a 50°C e então a 200°C por 2 horas.

1.10.5. Condições Experimentais para os Testes Catalíticos

As reações de hidroisomerização-hidro craqueamento de n-octano foram utilizadas para investigar a performance catalítica da montmorilonita e estevensita pilarizadas com Al_{13} "Keggin", previamente impregnadas com platina a partir de uma solução de cloreto de tetra(amin)platina(II) 5×10^{-3} M, utilizando quantidades de solução que levassem a uma concentração de 0,8% de metal nas superfícies das argilas. As medidas catalíticas foram conduzidas em micro-reator operando sob pressão atmosférica. A quantidade total de catalisador utilizada em cada ensaio foi de 200 mg. Foram em seguida ativados por calcinação com razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e redução do metal com fluxo de hidrogênio durante 1 hora nas mesmas condições da ativação. A razão molar hidrogênio/n-octano foi da ordem de 15,6 a uma velocidade espacial de 0,92 g de n-octano por grama de catalisador/hora. As reações foram conduzidas a temperatura programada entre 150 e $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma velocidade de aquecimento de $0,3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O monitoramento dos produtos de reação foram realizado por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo HP 5880 equipado com FID e coluna capilar CPSil-5(Chrompack). A metodologia adotada para o tratamento dos resultados catalíticos foi similar a de Moreno¹⁰⁴.

CAPÍTULO II

5. TÉCNICAS UTILIZADAS

2.1. Análise Química por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

As argilas foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES), que é uma técnica de detecção multi-elementos, largamente empregada, tendo sua concepção nos anos 60.

Historicamente, a Espectroscopia de Emissão Atômica baseou-se na atomização e excitação, através da chama, arco elétrico e centelha elétrica. Com o uso do plasma como fonte de atomização, a Espectroscopia de Emissão Atômica foi consideravelmente ampliada.

Na Espectroscopia de Emissão Atômica com plasma, o gás, normalmente argônio, se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência.

A fonte de plasma de acoplamento indutivo consiste de três tubos concêntricos de sílica/quartzo, abertos na parte superior. O plasma é iniciado por uma centelha provocada por um transformador de Tesla. Então, a amostra, normalmente em solução, é arrastada para o plasma por meio de um nebulizador. Uma bomba peristáltica força a amostra a passar pela câmara de mistura e a corrente de argônio, que flui na mesma velocidade, provoca a nebulização.

2.2. Difração de Raios-X

A difratometria de Raios-X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de Raios-X esclarece é se a microporosidade foi ou não criada com a intercalação e posterior pilarização. Além de se obter o valor de d para a difração 001 ($d_{(001)}$), que indica a distância entre os planos basais sucessivos. Essa técnica se baseia no efeito de difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras (Gallego, M.R.)¹⁰⁵, segundo a lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{(h,k,l)} \sin \theta,$$

onde: λ → comprimento de onda de radiação incidente ;

d → distância entre planos de reflexão que possuem índice de Miller (h, k, l);

θ → ângulo de incidência.

O processo de pilarização foi acompanhado pela técnica de DRX, verificando as diferenças de $d(001)$, nas argilas intercaladas com complexo de alumínio em relação às argilas pilarizadas.

As análises de Raios-X (DRX), foram realizadas em Difratômetro de pó de raios-X da marca Philips. Foi usada radiação de cobre (Cu $K\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com tubo operando em 40KV e 40 mA.

2.3. Espectroscopia Vibracional

Radiações absorvidas na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas; quando esta radiação é absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular, o processo é quantizado e o espectro mostra uma série de bandas.

As intensidades das bandas são expressa em transmitância (T) ou absorbância (A) versus frequência. A transmitância é a razão entre energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante incidente. A absorbância e a transmitância estão relacionadas de acordo com a expressão matemática:

$$A = \log (1/T)$$

As posições das bandas são indicadas em unidades de números de onda (ν) e expressas em cm^{-1} . O número de onda é diretamente proporcional a energia absorvida ($K = E/hc$), enquanto o comprimento de onda é inversamente proporcional a energia absorvida ($\lambda = hc/E$, $\lambda = 1/K$)

106, 107

Os dois tipos fundamentais de vibrações nas moléculas são os estiramentos e as deformações. No caso dos estiramentos a distância entre os dois átomos aumenta e diminui alternadamente, enquanto os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, e são ditos simétricos, se as variações nos comprimentos das ligações forem na mesma direção, ou assimétricos se forem em direções opostas. Na deformação angular há

mudanças da posição dos átomos em relação ao eixo principal da ligação, o que corresponde às variações dos ângulos das ligações dos átomos na molécula como um todo. Entre os principais tipos de deformações podemos citar: tesoura, abano, balanço e torsão.

A freqüência para as deformações axiais pode ser estimada pela lei de Hooke, em que dois átomos (1) e (2) são tratados como um oscilador harmônico composto por massas ligadas por mola. A relação entre as freqüências de oscilação para os dois átomos é dada através da equação:

$$\nu = 1/2\pi c[f/(m_1.m_2)/(m_1 + m_2)]^{1/2}$$

onde, ν é o número de onda (cm^{-1}), c é a velocidade da luz (cm/s), f é a constante de força da ligação (dinas/cm), m_1 e m_2 são as massas dos átomos (1) e (2), respectivamente.

Através dos espectros de absorção de infravermelho podemos obter informações sobre identificação, quantificação, aspectos estruturais dos minerais argilosos ou amorfos, o grupo de minerais a que espécie pertence, a natureza das substituições isomórficas, a distribuição entre a água molecular e hidroxílica, sobre a ordem-desordem estrutural e quanto à presença ou não de impurezas cristalinas⁴. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica mais sensível a pequenas variações de ordem cristalina que DRX⁴.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos num Espectrofotômetro Perkin-Elmer de FT-IR, Espectrometer Spectrum 1000, com janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, diluídas em brometo de potássio.

2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)/DTG

A Termogravimetria é uma técnica em que a mudança de massa de uma substância é registrada em função da temperatura (geralmente aumentada a uma razão de aquecimento constante) ou do tempo. Entre muitas aplicações da termogravimetria podemos citar a determinação da pureza e estabilidade térmica de uma substância, indicação da composição de misturas complexas, investigação das corretas temperatura de secagem, decomposição de substâncias. O Instrumento usado em termogravimetria é chamado de termobalança, que basicamente consiste de uma balança de precisão, um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. As variações de massa que ocorrem na amostra são registradas em uma curva termogravimétrica, esta detalha as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estabelecendo a faixa de temperatura na qual as mesmas adquirem uma composição química definida ou as temperaturas de decomposição, bem como nos processos de desidratação, oxidação, combustão, etc¹⁰⁸.

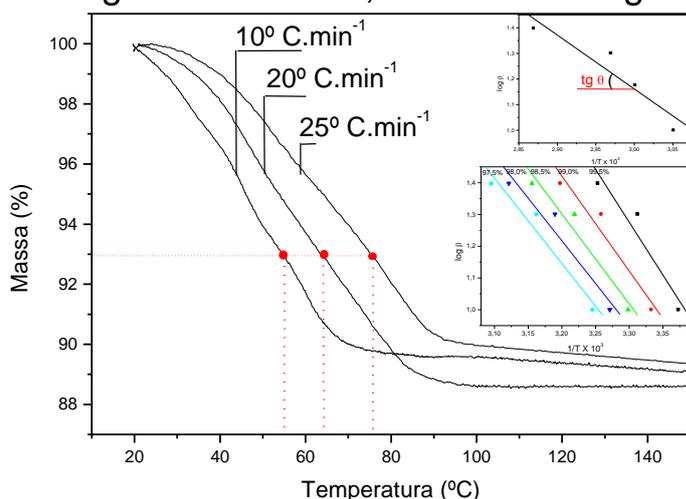
Os argilominerais contém hidroxilas e moléculas de águas unidas na rede cristalina com diferentes energias. A temperatura requerida para eliminar estes íons ou moléculas, a perda de peso da substância e a energia requerida são características exploradas com o propósito de identifica-la. Estes fenômenos de desidratação implicam mudanças na estrutura dos argilominerais. Contudo algumas transformações que se produzem a altas temperaturas, como a formação de novas fases minerais não está associada ao fenômeno de desidratação.

A dependência de certas reações com a temperatura possibilita uma caracterização qualitativa e quantitativa dos minerais. Os métodos de análises térmicas dividem-se em dois grupos: os que medem mudança de peso devido a perda ou ganho de substâncias gasosas e aqueles que medem mudanças de energia em uma fase sólida. As variações de peso provocadas pela perda de água, em suas diferentes formas (incluindo os grupos OH⁻), anidrido carbônico ou por ganho de oxigênio, se medem mediante a análise termogravimétrica (TGA).

As energias de ativação para as perdas de massas verificadas na termogravimetria foram calculadas através do método de Ozawa¹⁰⁹, que estabelece que a massa fracionária (W) de um material reacional é expressa como função quantitativa de sua estrutura como um grupo, um constituinte, uma quebra de ligação etc, a qual representamos por: $W = f(x)$, onde x varia de acordo com a equação cinética ordinária:

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{dt} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x)$$

Na prática os parâmetros cinéticos são obtidos por meio de um gráfico do inverso da temperatura absoluta *versus* o logaritmo da razão de aquecimento para os valores inerentes a cada massa residual das análises termogravimétricas¹⁰⁹, conforme a seguinte equação:



$$E_a = R \times 2,18 \times \frac{\log \beta_2 - \log \beta_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50H, onde a massas das argilas foram de 5,0mg em diferentes razões de aquecimentos, numa atmosfera de ar cuja razão de fluxo foi de 50mL min⁻¹.

2.5. Área Específica

Pode-se definir a textura de um sólido como suas características superficiais e morfologia interna, numa escala microscópica, ou como a geometria detalhada dos espaços vazios numa partícula de sólido, desde os espaços intergranulares dos aglomerados até a distribuição dos poros no seu último nível de resolução, desde a forma das partículas e sua superfície externa até a forma dos poros e a fração de sua superfície interna acessível.

Dos métodos empregados para a medida do valor da área específica, ou seja, a área de superfície total do sólido por unidade de massa, destacam-se aqueles que utilizam a medida de adsorção de gases sobre o material a ser testado. Basicamente as técnicas de adsorção de gases consistem na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. Utiliza-se, geralmente, para este fim, a isoterma BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (Fig.8).

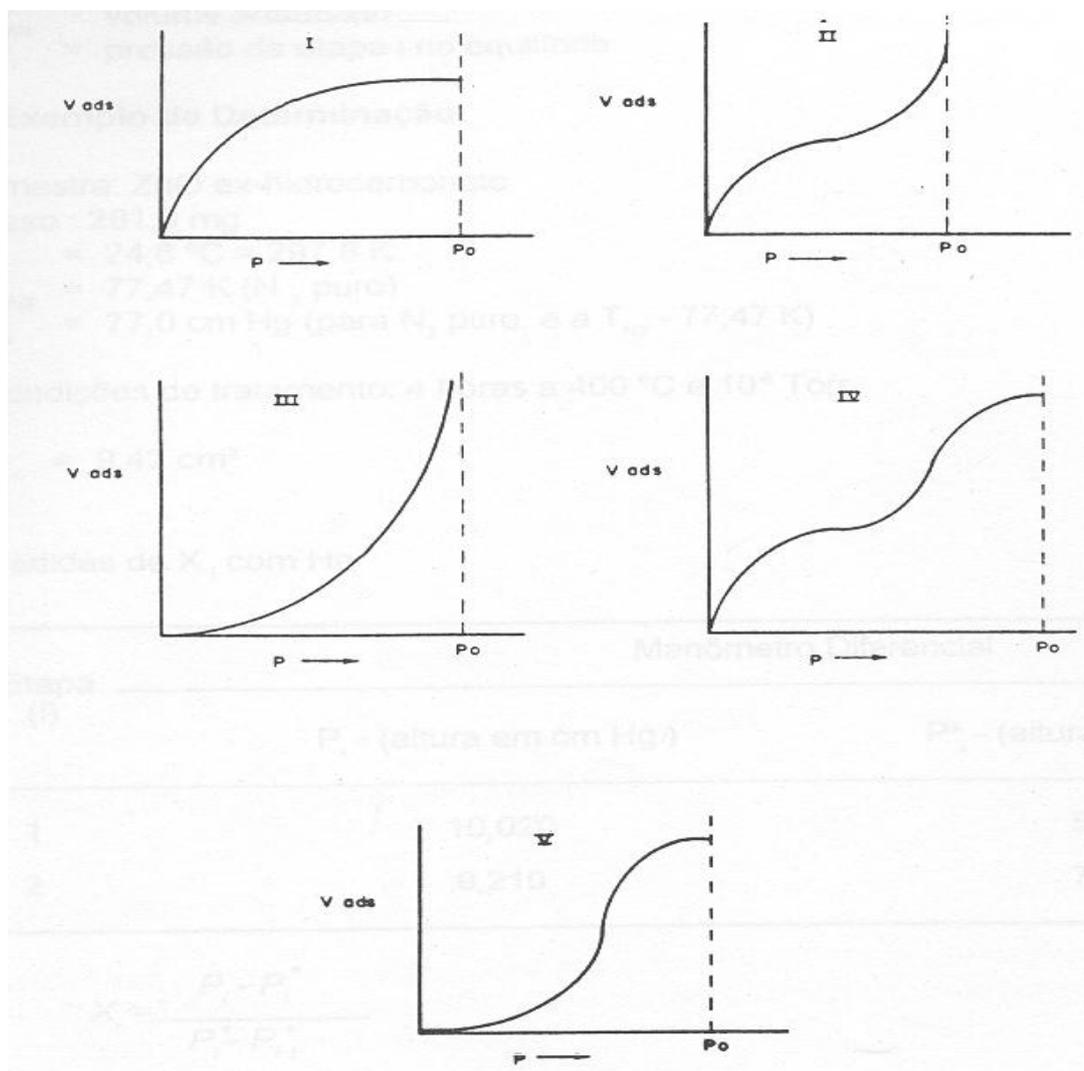


Figura 7 – Isotermas de Adsorção de Langmuir.

A partir da equação desta isoterma, o número de moléculas necessário para formar uma monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material. A quantidade de gás adsorvido pela amostra pode ser determinada não só pelas mudanças de volume e pressão num sistema fechado em função da adsorção (método

volumétrico), como também pela medida da variação da concentração de adsorvato em uma corrente gasosa (método dinâmico).

A técnica de fluxo contínuo baseia-se na determinação da quantidade de nitrogênio dessorvido pela amostra, através do desbalanceamento de uma ponte de condutividade térmica. Uma mistura gasosa de N₂ diluído em He passa pela amostra, resfriando o N₂ líquido, a um determinado valor de pressão parcial de N₂. A amostra adsorverá uma certa quantidade de nitrogênio, a qual será dessorvida à temperatura ambiente. O nitrogênio dessorvido no processo causará uma variação na concentração da mistura no ramo da medida, desequilibrando então a ponte de condutividade térmica, uma vez que, no ramo de referência, a composição da mistura permanece inalterada. Esta técnica pode ser utilizada, basicamente, de duas formas: na primeira, tem-se uma mistura gasosa de He/N₂ de composição constante, variando-se a pressão parcial de N₂ através da variação da pressão total na célula de amostra. A segunda, utiliza uma mistura He/N₂ à pressão atmosférica, variando-se a pressão parcial através da composição da mistura gasosa¹¹⁰.

Os parâmetros texturais das argilas foram estabelecidos a partir das isotermas de adsorção obtidas a 77 K em um analisador por adsorção Micromeritics ASAP 2000M, no qual as amostras foram degaseificadas sob vácuo a 200°C durante 3 horas. As áreas superficiais foram obtidas a pressões relativas de 0,05-0,25. Os volumes de poro total foram estabelecidos a partir das quantidades de nitrogênio sorbido à pressão relativa de 0,985, e os volumes de microporos foram determinados pelo método t-plot.

2.6. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons que é colimado por um conjunto de lentes magnéticas, produzindo um feixe fino que rastreia a superfície da amostra com auxílio de um anteparo de deflexão colocado antes das lentes finais, resultando na emissão de elétrons de várias naturezas, sendo os elétrons secundários os mais comumente usados. Além desses, são emitidos também, elétrons retroespalhados (Fig.9). O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área que forma a imagem na tela de um tubo de raios catódicos. Essa imagem é formada devido à varredura sincronizada entre o tubo de raios catódicos e o feixe de elétrons colimados ¹¹¹. Essa técnica apresenta ampla faixa de contraste e profundidade de foco, que permitem observar detalhes de uma amostra. A Fig.10 representa um esquema geral da MEV.

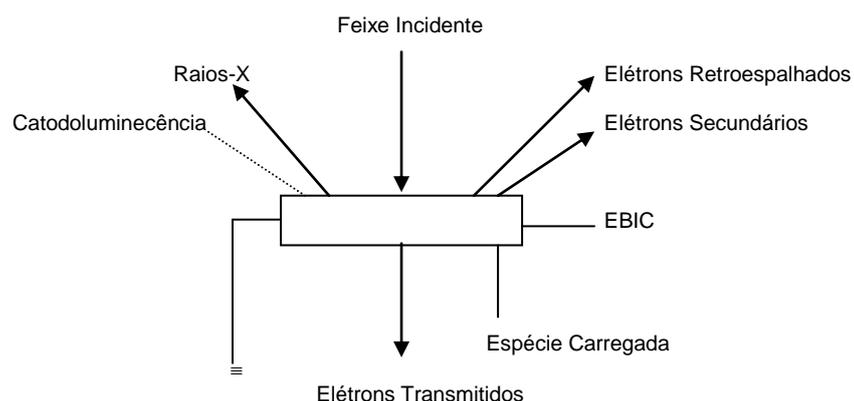


Figura 8 – Algumas fontes de elétrons que podem ser usadas na Microscopia Eletrônica de Varredura.

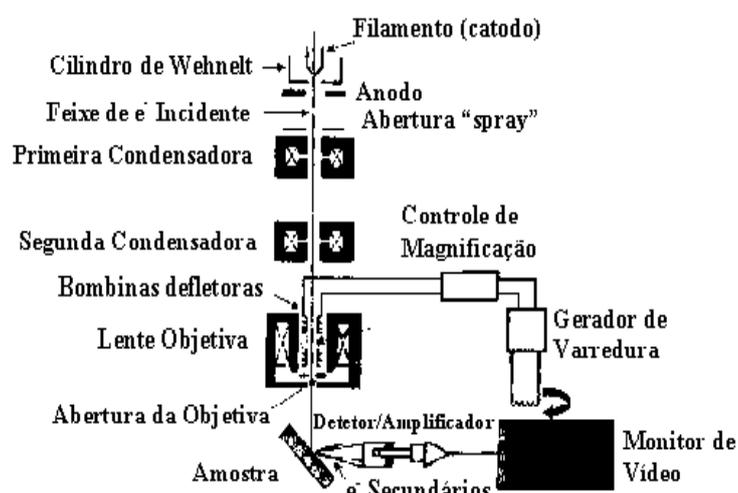


Figura 9 – Esquema Geral da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Montmorilonita sódica natural, sem nenhum tratamento, ou seja, com matéria orgânica; a amostra foi preparada por impregnação da mesma, com cola de prata (com metalização), em suporte de latão com prata coloidal, sendo os ensaios realizados em um aparelho, contendo porta amostra de alumínio e uma microsonda de EDX. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, Philips série LX-30, com ampliações de 250X a 5000X, e análises com EDX para estimar um percentual relativo dos elementos presentes nas argilas.

2.7. Espectroscopia Mössbauer

O Efeito Mossbauer consiste na emissão e absorção ressonante de raios- γ , sem recuo. A diferença de energias entre a emissão e a absorção, provocadas pelo recuo dos núcleos da fonte e do absorvente, são compensados pelo efeito Doppler, que é produzido movimentando-se a fonte e mantendo-se a absorvente em repouso, ou vice-versa ¹¹²⁻¹¹⁶.

Os níveis nucleares dos átomos são perturbados por interações com os elétrons do próprio átomo e pela vizinhança eletrônica. Estas perturbações produzem deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares, como deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e efeito Zeeman, e são chamadas interações hiperfinas. ¹¹³.

2.7.1. Deslocamento Isomérico(IS)

É uma manifestação do tamanho finito do núcleo esférico e de sua interação com os elétrons s que possuem probabilidade não nula de serem encontrados no seu interior. Os elétrons s sofrem influência dos elétrons dos outros subníveis, logo o IS está relacionado com o estado de valência do átomo. O IS manifesta-se no espectro Mössbauer como um deslocamento no pico de absorção em relação ao zero de velocidade (Fig.11).

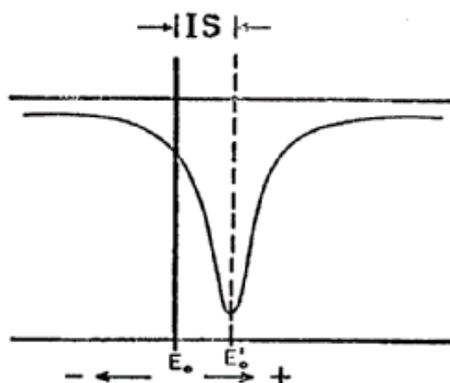


Figura 10 – Representação do Deslocamento Isomérico no Espectro Mössbauer ¹¹³.

2.7.2. Desdobramento Quadrupolar (QS)

O desvio da esfericidade na distribuição de cargas no interior do núcleo é caracterizado por uma quantidade Q chamado momento de quadrupolo nuclear. Quando um átomo se encontra cercado por uma vizinhança eletrônica não esférica, haverá um gradiente de campo elétrico agindo sobre este átomo. Alteração entre o momento de quadrupolo do núcleo e o gradiente de campo elétrico externo resulta no acoplamento quadrupolar, que se manifesta como um desdobramento na linha de absorção do espectro sem, no entanto, alterar sua posição (Fig. 11).

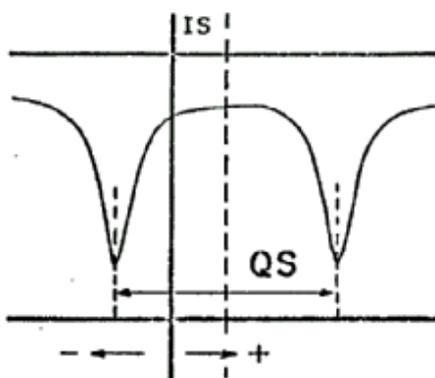


Figura 11 – Representação do Desdobramento Quadrupolar no Espectro Mössbauer ¹¹³.

2.7.3. Efeito Zeeman (H)

Quando um núcleo Mössbauer se encontra em um ambiente magneticamente ordenado seus números quânticos de spin nuclear desdobram-se em $2I + 1$ subníveis, produzindo desdobramentos nas linhas de absorção, (Fig.12), que são regidas pela regra de seleção quântica.

A análise por espectroscopia Mössbauer de Fe^{57} é uma das técnicas mais conclusivas, na distribuição do estado de oxidação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} spin alto. Além disso, tem sido muito utilizada no estudo de materiais suportados, na análise do tamanho de partículas dispersas e sua interação com o suporte ¹¹³.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos a 21°C, com uma fonte de Co^{59} numa matriz de Rh, comum drive de Fast Contec modelo MR-351. Para os ajustes dos espectros foi utilizado o programa NORMOS.

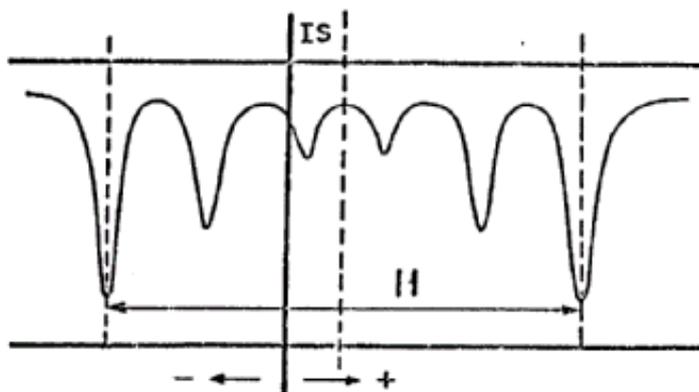


Figura 12 – Representação do Efeito Zeeman no Espectro Mössbauer .

2.8. Espectrofluorimetria

2.8.1. Obtenção dos Espectros de Emissão

A análise do espectro de emissão permite a determinação dos níveis energéticos de estados emissivos sendo úteis na caracterização molecular. Na Tab.3 estão relacionados os números máximos de bandas observadas para diferentes simetrias.

Tabela 3 – Número máximo de bandas de transição do íon Eu III para diferentes simetrias.¹¹⁷

Simetria	J = 0	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4
Cúbica	0	1	2	3	4
Hexagonal	0	2	3	5	6
Tetragonal	1	2	4	5	7
Baixa Simetria	1	3	5	7	9

Cúbica: O_h , O , T_d , T_h , T .

Hexagonal: D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_6 , D_{3h} , C_{3h} , D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 , C_3 .

Tetragonal: D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4 .

Baixa Simetria: D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_2 , C_8 , S_2 , C_1 , C_s .

Embora as medidas de absorção sejam consideradas a base da maioria dos métodos analíticos espectrofotométricos, as medidas de luminescência são mais sensíveis que as medidas de absorção.

Os experimentos de espectroscopia de emissão foram obtidos em colaboração com o Prof. Dr. Marcelo H. Gehlen (Instituto de Química de São Carlos) e do Prof Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), empregando-se um espectrofluorímetro CD 900 Edinburgh.

2.8.2. Condições Experimentais para Análises de Emissão

Os experimentos de emissão foram realizados utilizando-se concentrações milimolares das argilas pilarizadas e impregnadas com Eu^{3+} sob atmosfera inerte. Os comprimentos de onda de excitação foram selecionados de acordo com os máximos obtidos nos espectros de

absorção das argilas em estudo. Espectros de emissão das argilas polarizadas e impregnadas com Eu^{3+} foram automaticamente corrigidos em função da resposta espectral da fotomultiplicadora. A Fig.13 ilustra o diagrama esquemático de um espectrofluorímetro ¹¹⁸.

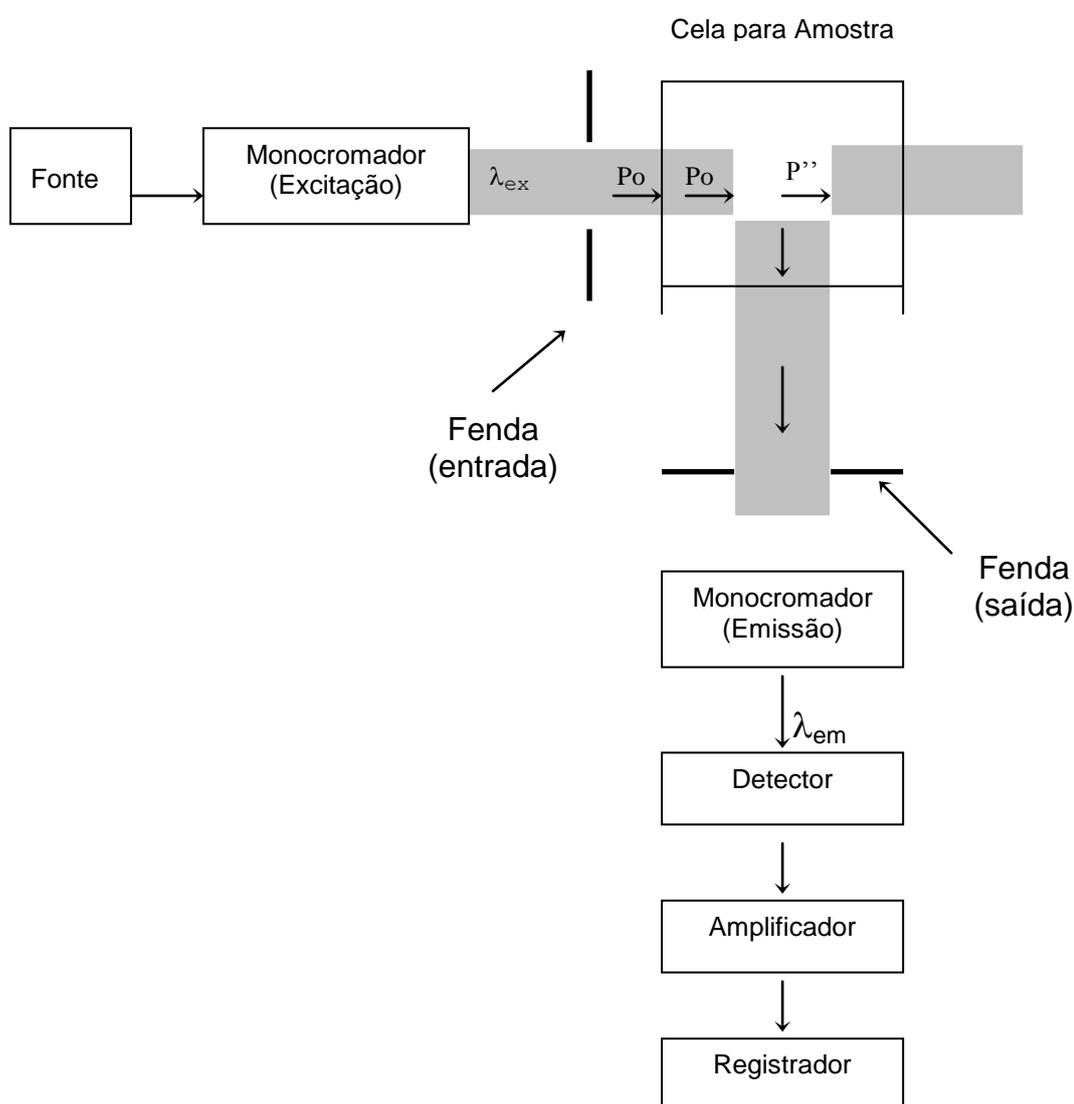


Figura 13 – Diagrama ilustrativo de um espectrofluorímetro.

CAPÍTULO III

3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS

3.1. Análise dos Constituintes Químicos das Argilas por AES-ICP

Os resultados obtidos por análise química são apresentados nas formas de percentagens dos seus respectivos óxidos. A Tab.4 apresenta os percentuais das espécies químicas presentes na montmorilonita.

Tabela 4 – Percentual das espécies químicas presentes na montmorilonita.

Espécies Químicas	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
(%)	26,0	59,6	4,5	2,8	1,2	2,6	3,3

Os dados da Tab.4 mostram que a relação Si:Al é 2:1, que é característico de esmectitas, pois em sua estrutura têm-se uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas tetraédricas de Silício.

A composição química da argila de Campina Grande, montmorilonita, de acordo com os dados da tabela-4, é $(\text{Na}_{0,11}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{0,80},\text{Mg}_{0,42},\text{Fe}_{0,78})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e a composição da argila de Marrocos, que foi calculada da mesma forma é $(\text{Li}_{0,09}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,05})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Estas argilas são do grupo das esmectitas, pois apresentam camadas octaédricas de Al³⁺ ou Mg²⁺, com OH⁻ e O²⁻ entre camadas tetraédricas de Si⁴⁺ e O²⁻. Nas

esmectitas as camadas não são eletricamente neutras, por causa das substituições isomórficas no retículo cristalino, pois o Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} ; na camada tetraédrica o Si^{4+} pode ser substituído pelo Al^{3+} ; isso causa um excesso de carga negativa, o que confere as esmectitas a propriedade de adsorver cátions, que podem ser facilmente trocáveis.

3.2. . Análise Estrutural das Argilas por Difração de Raios-X

Com a difração de raios-X até $65^\circ(2\theta)$ foi possível diferenciar os argilominerais entre di e trioctaédrico, através da medida da reflexão 060, para $d_{060} = 1,49 \text{ \AA}$ a $1,52 \text{ \AA}$ a esmectita é classificada como dioctaédrica e $d_{060} = 1,53 \text{ \AA}$ a $1,54 \text{ \AA}$ é uma esmectita trioctaédrica³. A argila de Campina Grande foi classificada como uma montmorilonita e a argila de Marrocos como uma estevensita.

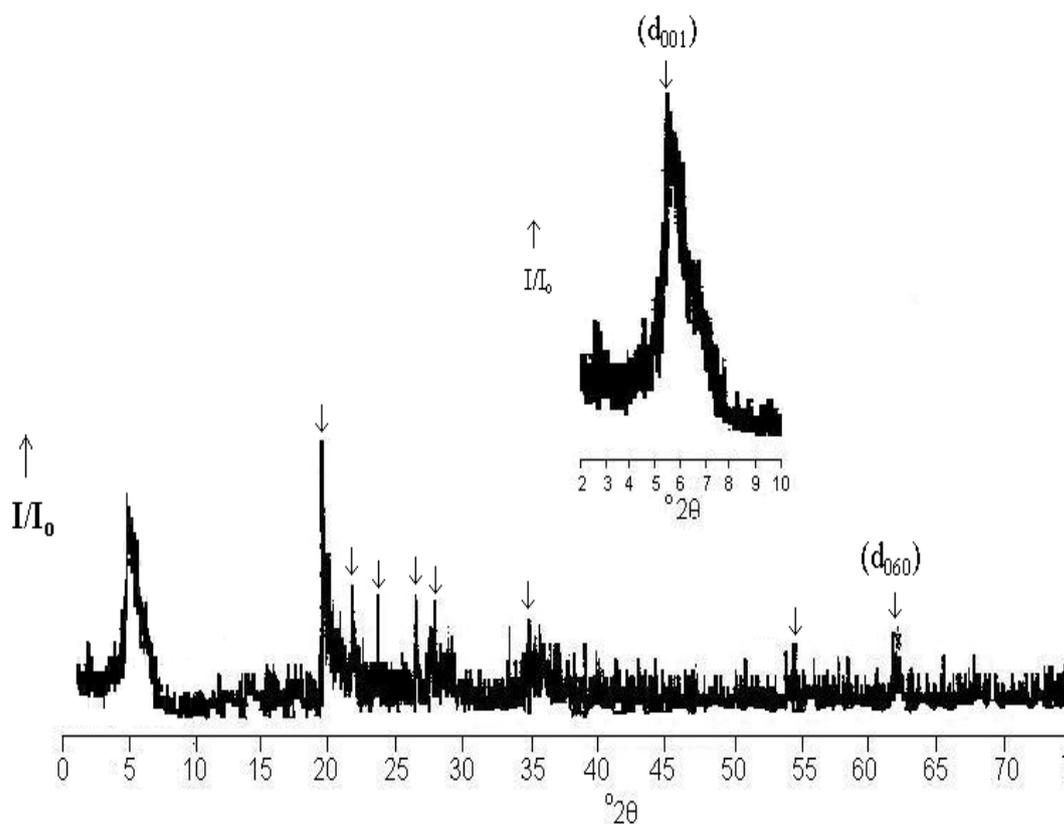


Figura 14 – Difratoograma da Montmorilonita Natural, ($d_{060}=1,49 \text{ \AA}$)

De acordo com o valor d_{060} do difratograma da Fig.14, a motmorilonita com $d_{060} = 1,49 \text{ \AA}$ foi classificada como dioctaédrica. Através da difração de raios-X, observamos que para a argilas Montmorilonita (Fig.14), após a intercalação há uma expansão no espaçamento basal de $0,3 \text{ \AA}$; porém a calcinação que leva à pilarização da estrutura, resulta numa redução desta extensão de 7 \AA .

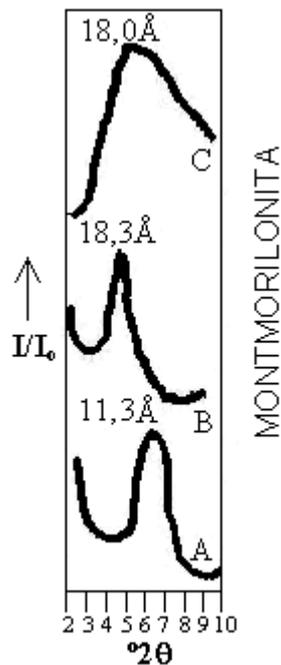


Figura 15 – Difratoograma de Raio-X da Montmorilonita : A) Forma Natural $d_{001}=11,3\text{ Å}$; B) Forma Intercalada com Polihidroxidação de Alumínio $d_{001}=18,3\text{ Å}$; C) Forma Pilarizada $d_{001}=18,0\text{ Å}$.

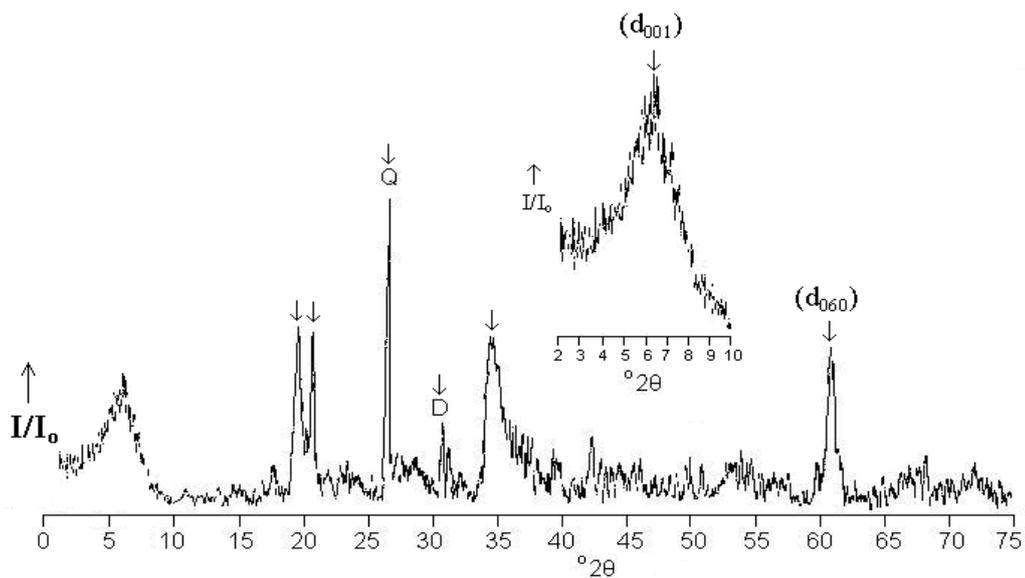


Figura 16 – Difratoograma da Estevensita, ($d_{060}=1,53\text{ Å}$). Q = Quartzo; D = Diatomita.

A estevensita com $d_{060} = 1,53 \text{ \AA}$ (Fig.16) é classificada como trioctaédrica. Os difratogramas de raios-X da estevensita (Fig.17) revelaram o mesmo comportamento da montmorilonita, com a intercalação há uma expansão no espaçamento basal de $4,2 \text{ \AA}$; e com a calcinação que leva à pilarização da estrutura, observa-se uma redução desta extensão de $1,5 \text{ \AA}$

De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X a estevensita se expande mais com a intercalação e sofre menos efeitos com a calcinação, que a montmorilonita.

Os dados de difratometria de raios-X são concordantes com vários trabalhos da literatura, em que o espaçamento basal (d_{001}) decresce em consequência da calcinação¹¹⁹⁻¹²².

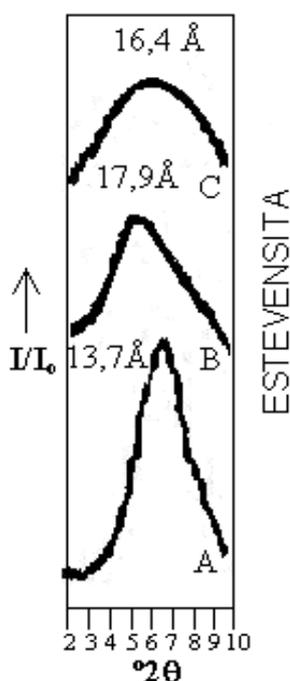


Figura 17 – Difratograma de Raio-X da Estevensita: A) Forma Natural $d_{001}=13,7\text{\AA}$; B) Forma Intercalada com Polihidroxicação de Alumínio $d_{001}=17,9\text{\AA}$; C) Forma Pilarizada $d_{001}=16,4 \text{ \AA}$.

3.3. Características Vibracionais das Estruturas das Argilas

Através dos espectros de Infravermelho foi possível verificar a presença da matéria orgânica em 2922 cm^{-1} na região predominante de estiramento de C-H de Alcanos ($3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$) para a montmorilonita natural. Isto indicou a necessidade da amostra ser submetida a tratamento para remoção da matéria orgânica.

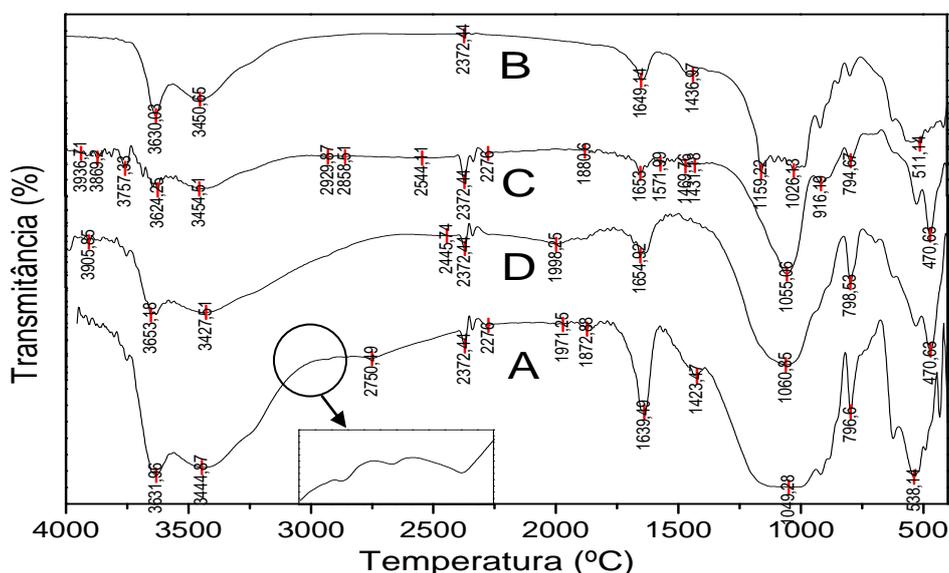


Figura 18 – Espectros de Infravermelho da Montmorilonita: (A) Com Matéria Orgânica; (B) Sem Matéria Orgânica; (C) Forma Sódica; (D) Forma Pilarizada.

Na Fig.18 podemos observar um razoável deslocamento das banda referentes a δ O-H (1641 cm^{-1}) e ν H-O-H (3632 cm^{-1}) da água com valores próximos da literatura (Tab. 5), sendo maiores as diferenças quando é comparado a montmorilonita natural (CMO) em relação a montmorilonita pilarizada.

Tabela 5 - Bandas Assimétricas para água e OH estrutural na Mont-Na ¹²³.

Comprimento de onda (cm⁻¹) Experimental	Comprimento de onda (cm⁻¹) Teórico	Modos Vibracionais
3632	3630 (s)	v H-O-H
3438	3430 (s,b)	v H-O-H
1641	1630 (m)	δ O-H
1116	1115 (s)	δ Si-O
1047	1045 (s)	v Si-O-Si
918	920 (m)	Al-OH-Al
849	850 (m)	Al-OH-Mg
795	800(w)	Quartzo

Características de hidratação nos espectros da montmorilonita pode ser atribuída ao OH estrutural da camada octaédrica, água adsorvida na superfície e água adsorvida ou ligada na região interlamelar.

Alguns autores ^{124, 125} observaram uma mudança na vibração de 1640 para 1630cm⁻¹ da montmorilonita sódica quando o conteúdo de água foi diminuído de 7 para 2 moléculas H₂O por cátions Na⁺. Nos resultados da Fig.19(C e B), observamos mudanças para menor energia vibracional nas bandas 1648 para 1630 cm⁻¹ referentes a montmorilonita sódica e pilarizada, respectivamente. Em contraste com a banda 3437 cm⁻¹ da montmorilonita sódica que mudou para frequência maior de 3440 cm⁻¹ após a pilarização. Isto sugere que a ligação de hidrogênio na água da montmorilonita aumenta com o aumento do conteúdo desta, e que a ligação de hidrogênio é reduzida na água interlamelar da montmorilonita pilarizada. Entretanto a frequência de estiramento vibracional OH diminui com a intensidade da ligação de hidrogênio.

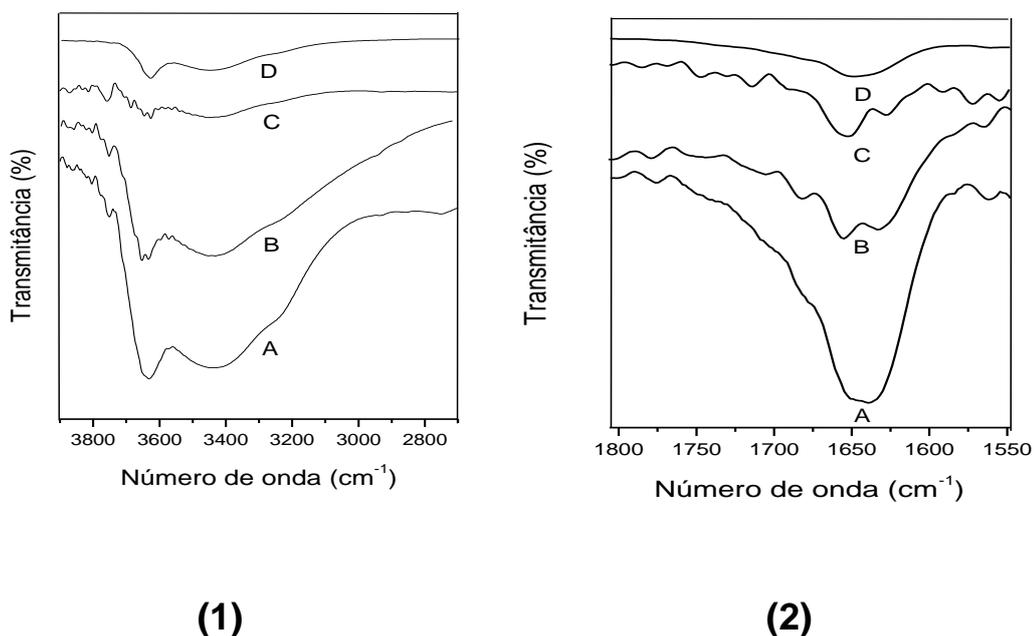


Figura 19 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Montmorilonita Referentes à água νOH_2 (1) e νOH (2): (A) Com Matéria Orgânica; (B) Forma Pilarizada; (C) Forma Sódica; (D) Sem Matéria Orgânica.

Tabela 6 – Áreas Relativas das Bandas do Infravermelho da Montmorilonita Referentes à água e OH.

Amostras	$\nu\text{H}_2\text{O}/\nu\text{OH}$
Mont-CMO	1
Mont-SMO	1
Mont-Na	2
PILM	1,5

De acordo com a tabela 6, a montmorilonita com matéria orgânica apresenta uma quantidade de água adsorvida significativamente maior que a montmorilonita sem matéria orgânica, confirmando o poder de adsorção das substâncias húmicas bem como dos diferentes cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+}) presentes na argila natural.

Depois da remoção da matéria orgânica e troca de todos os cátions por sódio observa-se uma expressiva diminuição da área da banda referente à água de 96,6% e 87,6%, respectivamente, em relação à argila natural, que pode ser atribuída à retirada da matéria orgânica e à diminuição da energia de hidratação dos cátions, com a troca do Ca^{2+} por Na^+ , pois a energia de hidratação do íon Ca^{2+} que é de -1577 kJmol^{-1} , sendo bem maior portanto, que a do íon Na^+ que é de -435 kJmol^{-1} . Após a pilarização observa-se uma diminuição de 16,6% da área da banda referente à água em relação à argila natural, o que se deve ao grande aumento da área superficial após a pilarização, como pode ser confirmado na secção 6.4.

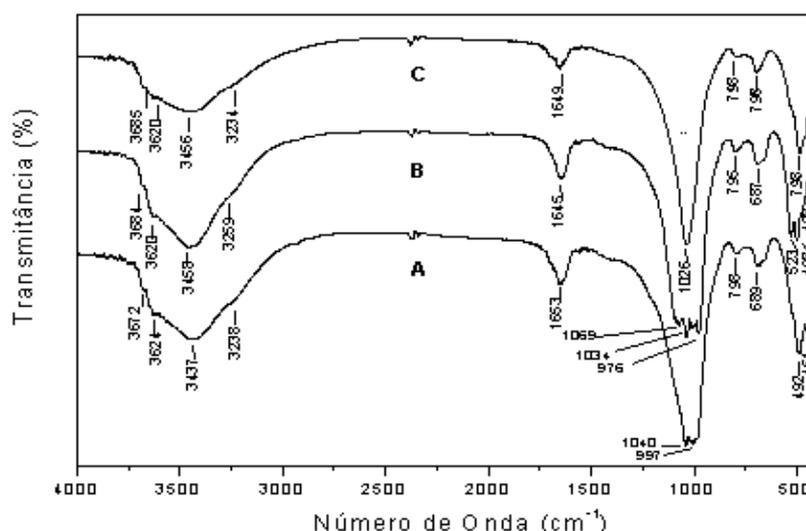


Figura 20 – Espectros Infravermelho da Estevensita: (A) Forma Natural; (B) Forma Sódica; (C) Forma Pilarizada.

O dados da Fig.20 para estevensita sódica(B) e estevensita pilarizada(C) expressam um comportamento oposto aos resultados para montmorilonita. É observado um deslocamento de 4 cm^{-1} quando o conteúdo de água é reduzido, ou seja, quando passa de estevensita sódica para pilarizada. Isto sugere que o número de ligações de hidrogênio na água da estevensita diminui com o aumento do conteúdo de água e que a ligação de hidrogênio aumenta na água interlamelar da estevensita pilarizada. Assim a freqüência de estiramento vibracional OH aumenta com a diminuição da intensidade da ligação de hidrogênio.

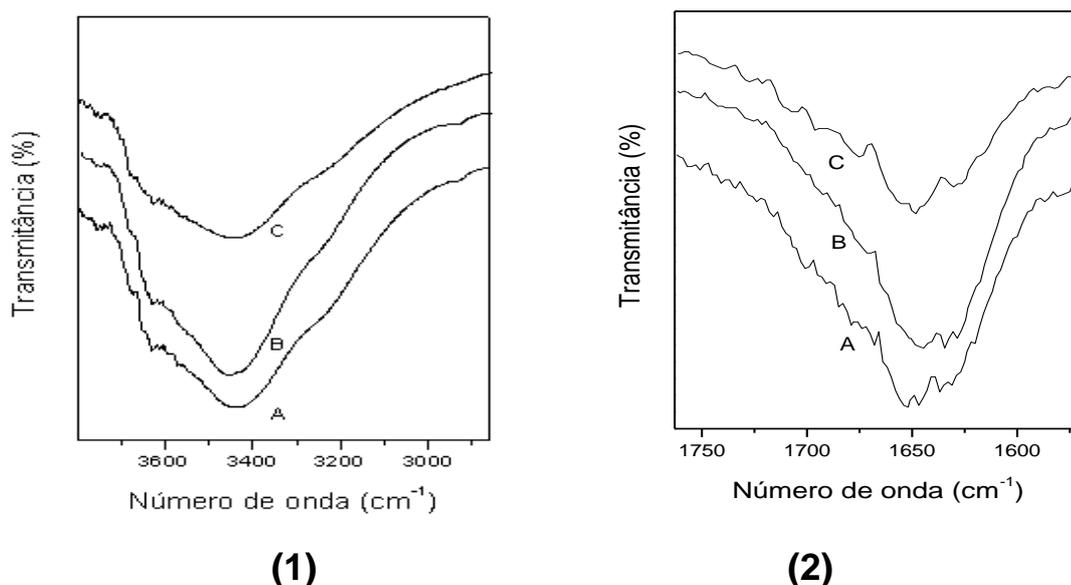


Figura 21 – Áreas das Bandas do Infravermelho da Estevensita Referentes à água νOH_2 (1) e νOH (2): (A) Forma Natural; (B) Forma Sódica; (C) Forma Pilarizada.

Tabela 7 – Áreas relativas das Bandas do Infravermelho da Estevensita Referentes à água e OH.

Amostras	v_{H_2O}/v_{OH}
Est-N	1
Est-Na	1
PILE	1,5

A Tab.7 expressa uma menor área da banda referente à água para a estevensita pilarizada com uma diferença de 28,4% em relação a estevensita natural e uma menor diferença de 22,4 % em relação a estevensita sódica. Este resultado pode está relacionado com as áreas superficiais, pois após a pilarização há uma diminuição da área superficial da estevensita pilarizada em relação a natural, como mostra a Tab.8, diminuindo a capacidade de adsorção.

3.4. Determinação das Áreas Superficiais e Porosidade das Argilas e de suas Formas Pilarizadas Através da Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Os valores das áreas específicas (S_{BET}), volume total de poros (V_{TOT}), volume de microporos (V_{μ}) e diâmetro de poros (D_{poros}) são apresentados na Tab.8, que mostram que as áreas específicas (S_{BET}) para a montmorilonita e estevensita foram respectivamente, $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $228 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ antes da intercalação e $106 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $219 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, após a pilarização. Estes resultados expressam um aumento de 266% da área específica da montmorilonita e uma redução de 4% da área específica da estevensita, após o processo de pilarização.

Tabela 8 – Características texturais da Montmorilonita e Estevensita.

Amostras	S_{BET} (m²g⁻¹)	S_{Langmuir} (m²g⁻¹)	V_{TOT} (cm³g⁻¹)	V_μ^a (cm³g⁻¹)	D_{poros} (Å)
Montmorilonita	29	27	0,096	0,013	130,6
Estevensita	228	215	0,213	0,089	37,5
Mont.Pilarizada	106	127	0,108	0,049	41,1
Estev.Pilarizada	219	225	0,187	0,091	34,2

A montmorilonita apresenta 32% de microporosidade em relação ao volume total de poros e aumenta para 45% após a pilarização; A estevensita com microporosidade de 42% tem aumento menos significativo, indo para 49% após a pilarização.

As mudanças observadas nos parâmetros texturais indicam a presença de poros maiores entre as camadas das argilas, originados do processo de pilarização, e isto está também relacionado com o aumento do espaçamento basal.

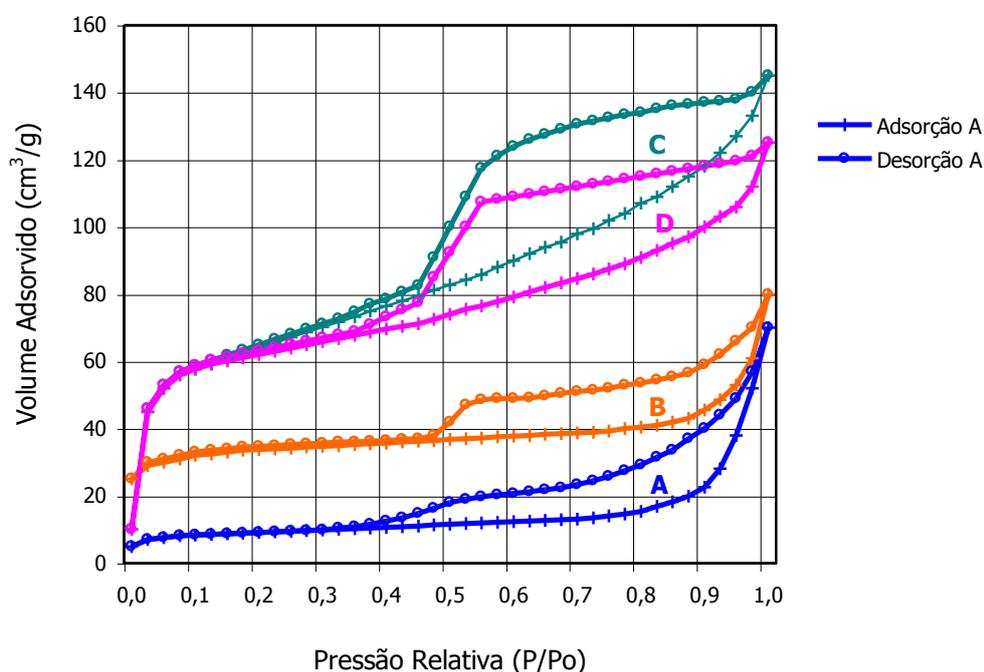


Figura 22 – Isotherma de adsorção: (A) Montmorilonita Natural; (B) Montmorilonita Pilarizada, (C) Estevensita.Natural e (D) Estevensita Pilarizada.

As isotermas de adsorção-desorção das argilas naturais e pilarizadas são apresentadas na Fig.22, e podem ser classificadas como sendo do tipo IV, característicos de materiais mesoporosos. Para a montmorilonita (Figs.22.A e B), observa-se que após a pilarização há aumento de 25% de volume absorvido tendo assim uma mudança do perfil da isoterma na região de baixas pressões relativas. Este resultado indica o aparecimento de microporosidade após a pilarização. Para a estevensita (Figs.22.C e D) após a pilarização há um decréscimo do volume adsorvido de 20%, isto se deve à diminuição da área específica e ao aumento não muito significativo, de apenas 7%, de microporosidade, enquanto a montmorilonita teve aumento de 13% após a pilarização.

3.5. Análise das Características Texturais dos Cristais de Argilas e suas Formas Pilarizadas

Foram realizadas as Microscopias Eletrônicas de varreduras da Montmorilonita Sódica Natural, Montmorilonita Pilarizada, Estevensita Natural e Estevensita Pilarizada, com seus respectivos EDX, Figs.24 e 25.

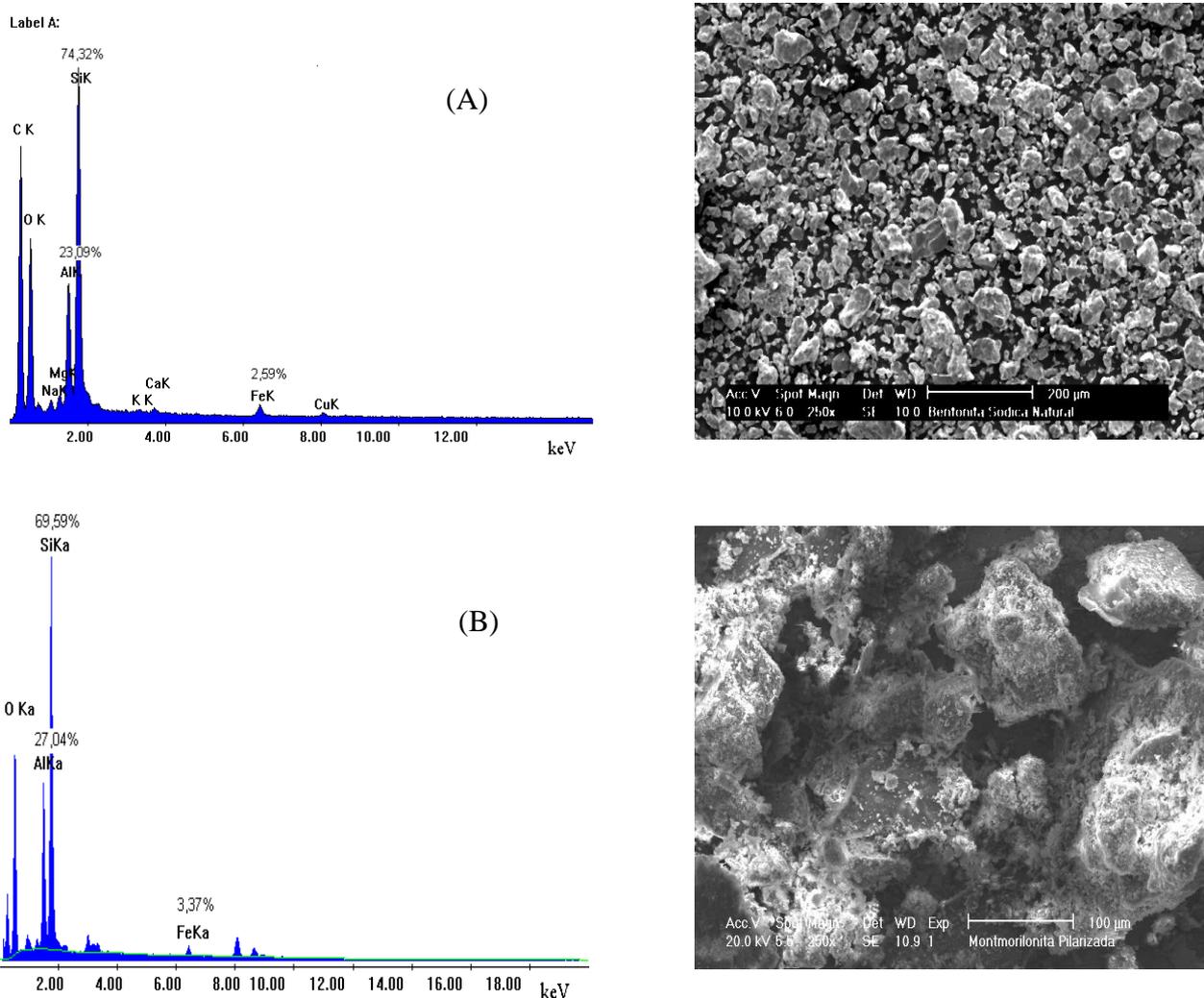
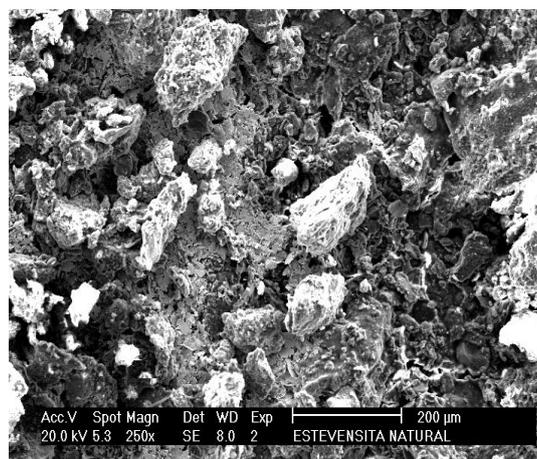
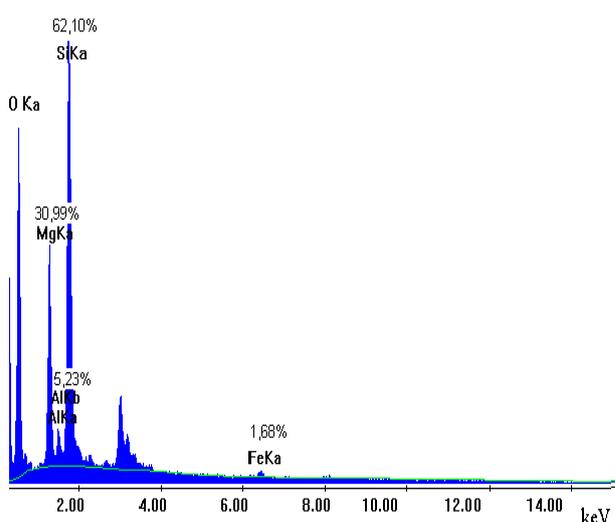


Figura 23 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Micrografia: (A)- Montmorilonita Sódica Natural . (B)- Montmorilonita Pilarizada.

De acordo com os EDX a razão Si/Al = 3,22 para a montmorilonita natural, e para a montmorilonita pilarizada Si/Al = 2,57, este resultado indica um aumento de 20% de Al após a pilarização, este aumento pode ser atribuído ao Al procedente do intercalante.

(A)



(B)

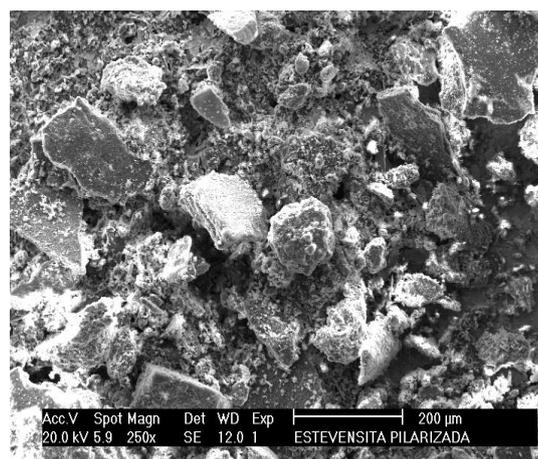
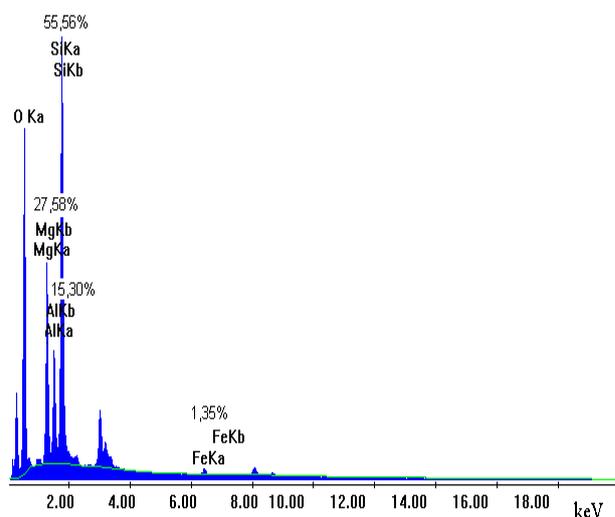


Figura 24 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Micrografia: (A)- Estevensita Natural; (B)- Estevensita Pilarizada.

Para a estevensita natural $\text{Si/Al} = 12,0$, e para estevensita pilarizada $\text{Si/Al} = 3,6$, o que sugere um aumento de 70% de Al após o processo de pilarização.

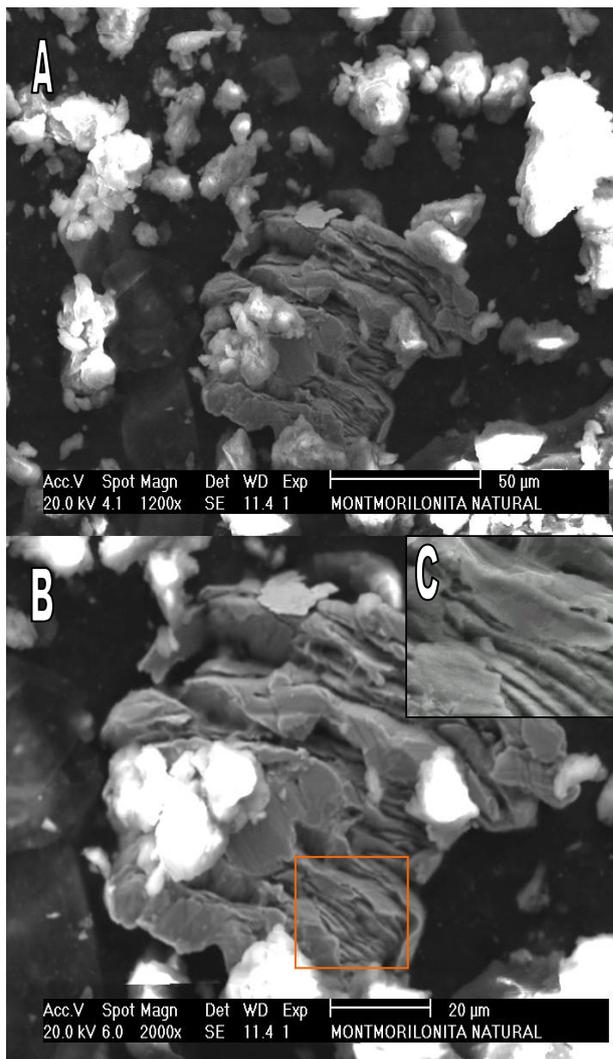


Figura 25 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Montmorilonita Sódica Natural. (A)-Ampliação de 1200X; (B)-Ampliação de 2000X; (C)-Ampliação de 10000X.

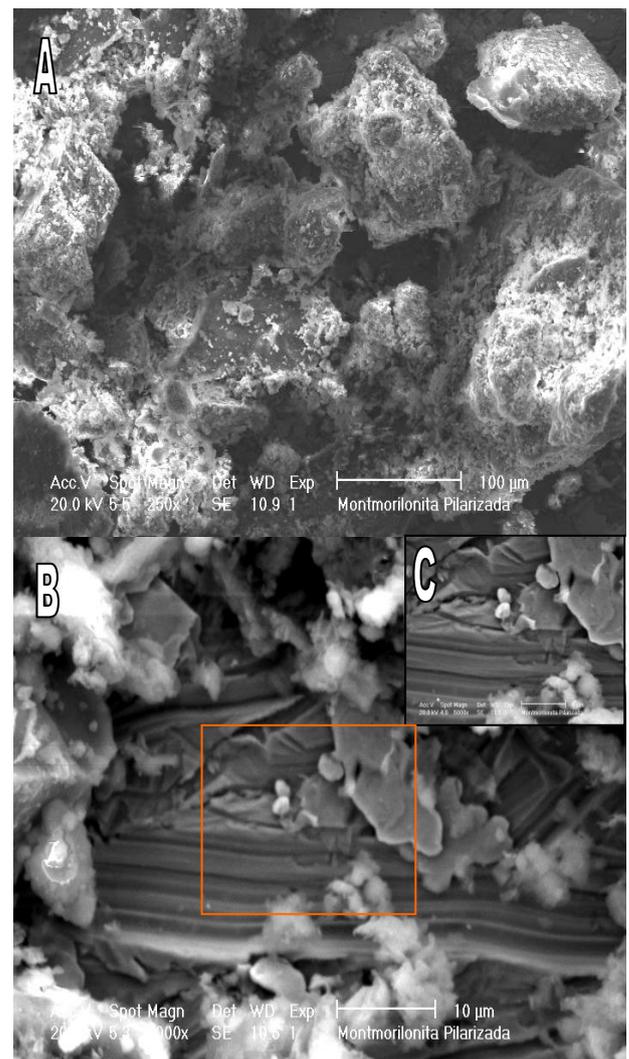


Figura 26 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Montmorilonita Pilarizada. (A)-Ampliação de 250X; (B)-Ampliação de 1000X; (C)-Ampliação de 5000X.

Através das micrografias de varredura eletrônica com ampliações de 250X a 5000X (Figs. 25 a 28), podemos observar que as argilas pilarizadas, se constata um melhor ordenamento das lamelas, em relação às argilas naturais, e isto é devido à formação dos pilares intercalados no processo de intercalação e pilarização

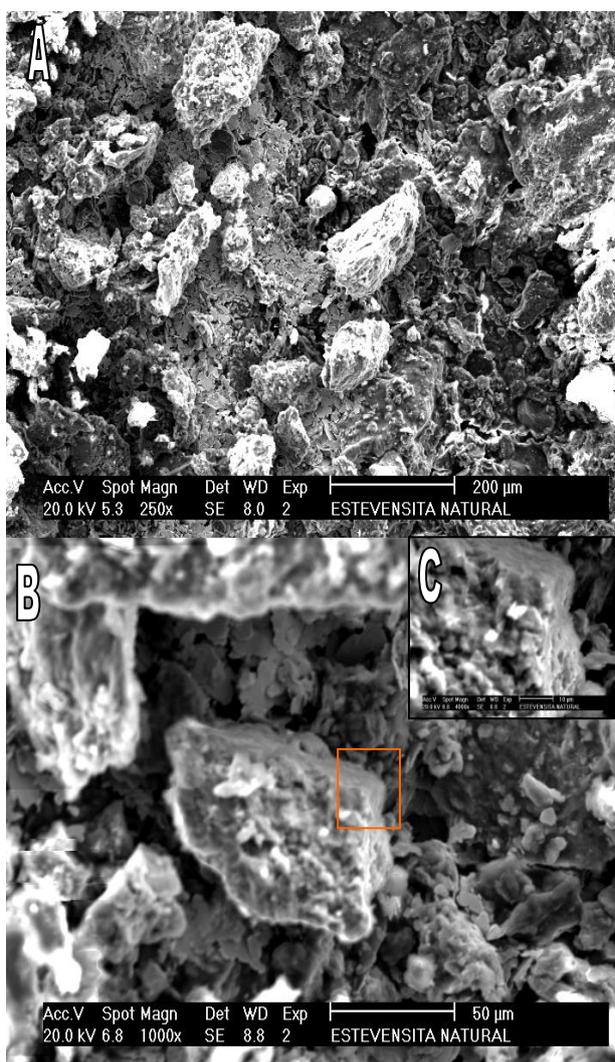


Figura 28 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Estevensita Natural. (A)- Ampliação de 250X; (B)- Ampliação de 1000X; (C)- Ampliação de 4000X

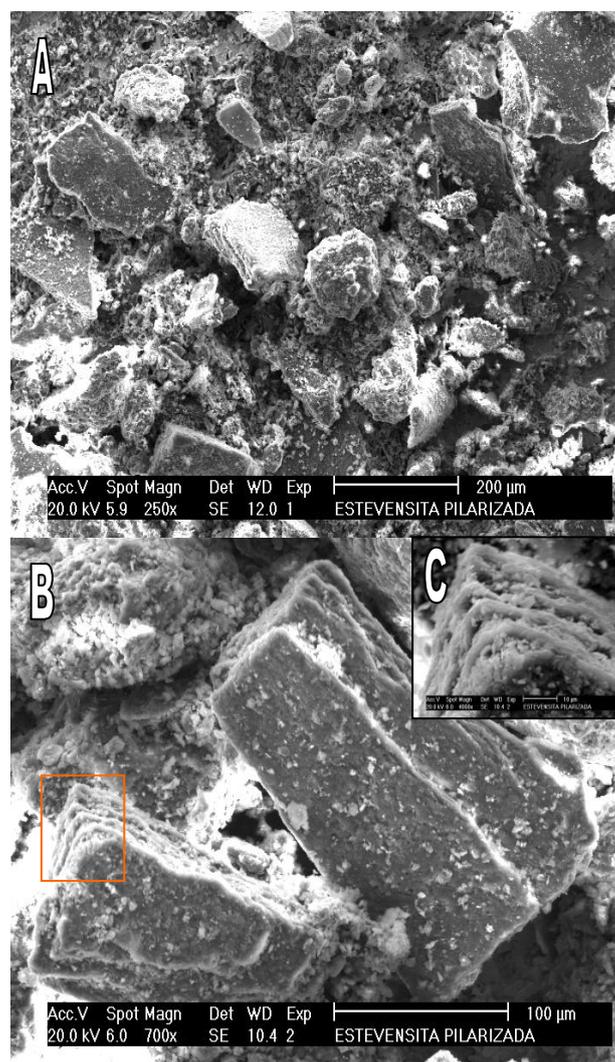


Figura 29 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da Estevensita Pilarizada. (A)- Ampliação de 250X; (B)- Ampliação de 700X; (C)- Ampliação de 4000X.

As análises por microscopia eletrônica de varredura para a montmorilonita natural e pilarizada (Figs.25 e 26) revelam cristais de argilas dispostos em camadas de formas irregulares e estas camadas se apresentam mais organizadas na montmorilonita pilarizada. Os cristais de montmorilonita são de dimensões muito reduzidas (dimensão média 0,16 μ m) e têm espessura muito fina.⁴

As micrografias da estevensita natural e pilarizada (Fig.27 e 28), apresentam diferentes formas de empilhamento das camadas estruturais e apresentam grau variável de ordem-desordem estrutural, sendo os cristais da estevensita natural mais desordenados em relação a estevensita pilarizada.

As argilas do grupo das esmectitas são caracterizadas por microscopia eletrônica por apresentarem partículas lamelares ou ripiformes de diversas espessuras, de perfil irregulares, contorno mau definido, com tendência a agregar e enrolar nas bordas das placas mais finas³.

3.6. Análise do Comportamento do Fe^{2+}/Fe^{3+} nas Estruturas das Argilas e de suas Formas Pilarizadas e sua Influência sobre as Propriedades Químicas e Estruturais

As análises por espectroscopia Mössbauer, permitiram identificar o estado de oxidação com sua respectiva simetria, do ferro presente nas argilas em suas formas naturais e após processos de intercalação e pilarização com complexo de alumínio.

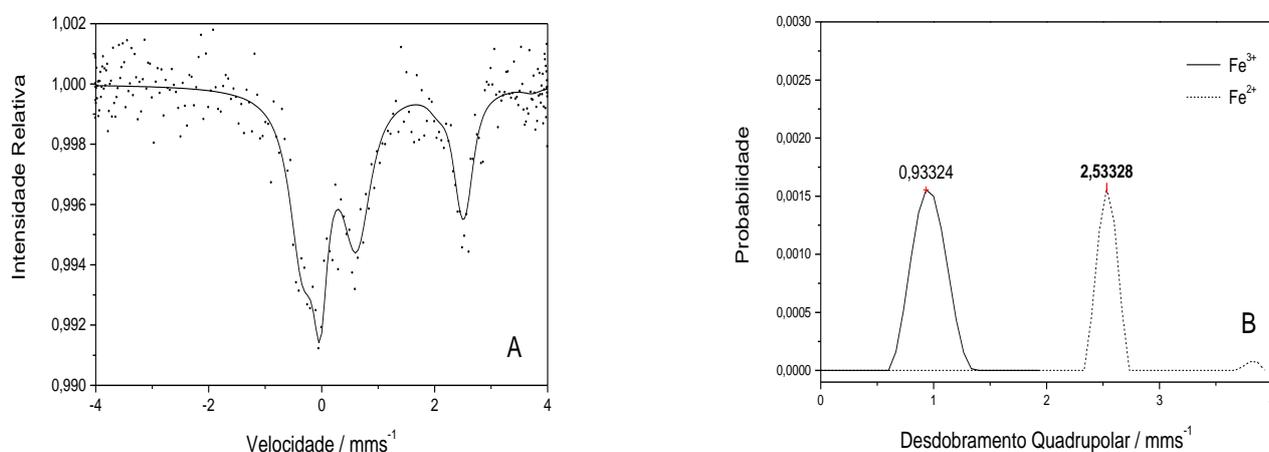


Figura 29 - Montmorilonita Natural: (A) Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe³⁺ e Fe²⁺ na Estrutura.

Os valores do espectro de Mössbauer para a montmorilonita natural (Fig.29 A) indicam a presença de Fe³⁺ e Fe²⁺ com valores de isômeros shift (IS) de 0,132mm/s e 1,241mm/s respectivamente. Os valores de desdobramento quadrupolo da montmorilonita natural (Fig.29 B) expressos na Tab.-9 indicam maior presença de Fe³⁺ em simetria tetraédrica, com 61%, em relação a Fe²⁺ em simetria octaédrica que é de 39%.

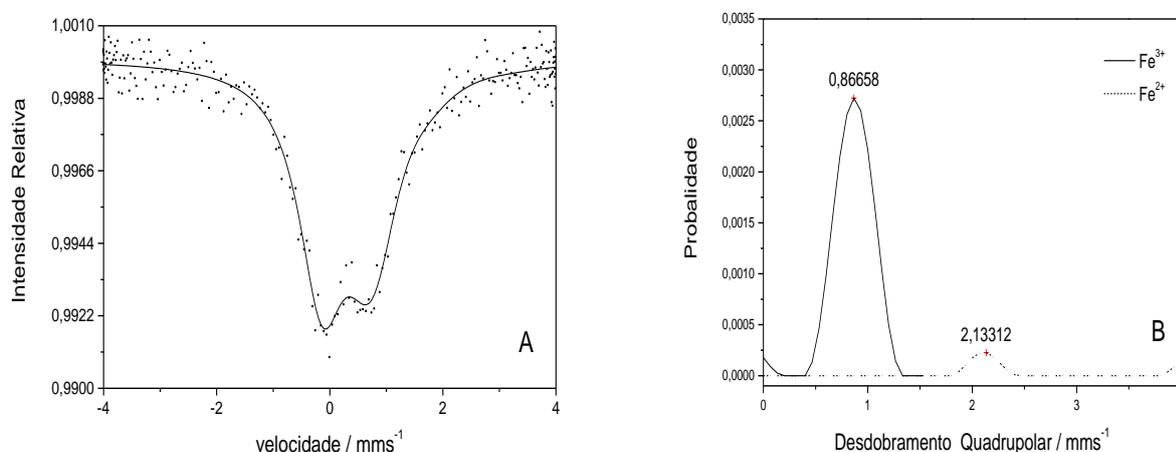


Figura 30 - Montmorilonita Pilarizada: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe³⁺ e Fe²⁺ na Estrutura.

Após a polarização da montmorilonita os valores de IS de Fe³⁺ de 0,301mm/s e Fe²⁺ de 0,741mm/s de acordo espectro de Mössbauer (Fig.30 A), sendo ambos de simetria tetraédrica, como indica os valores de desdobramento quadrupolar (Fig.30 B). Observamos ainda uma pequena quantidade de Fe²⁺ (3%) em relação a Fe³⁺(97%).

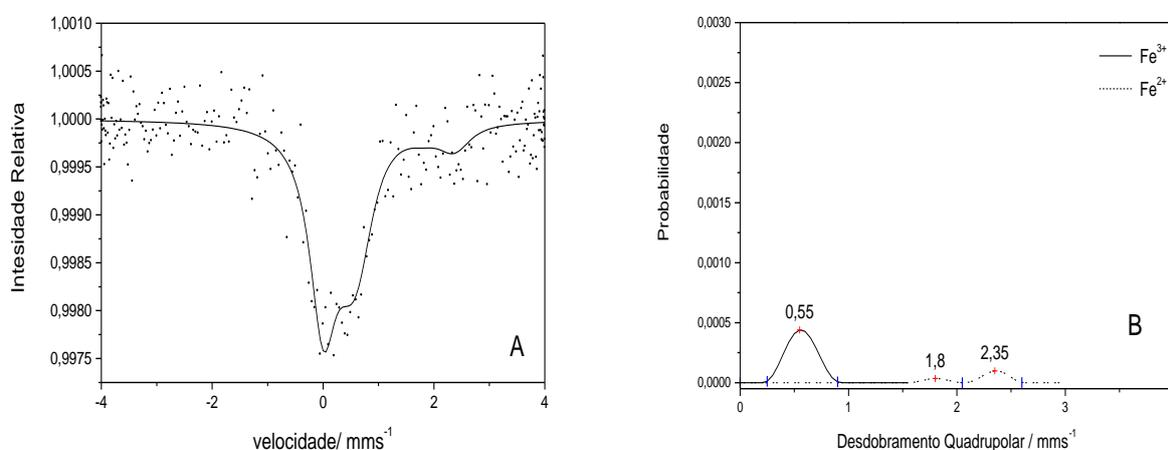


Figura 31 - Estevensita Natural: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadropolar de Fe³⁺ e Fe²⁺ na Estrutura.

Para a Estevensita os valores dos isômeros shift (IS), no espectro de mössbauer (Fig.31 A), para o Fe³⁺ de 0,277mm/s em simetria tetraédrica, e Fe²⁺ com valores de IS de 0,906mm/s e 1,182mm/s em simetria octaédrica como indicam os valores de desdobramento de quadropolo (Fig.-31 B). O percentual de Fe³⁺ é de 81,2%, muito superior ao de 18,8% para o Fe²⁺. Acredita-se que o Fe³⁺ em simetria tetraédrica está substituindo parte do Si⁴⁺ nas folhas tetraédricas, como conseqüência torna esta argila com maior capacidade de troca em comparação a montmorilonita, devido a uma maior carga negativa de sua estrutura. Tal característica reflete diretamente na acidez da mesma.

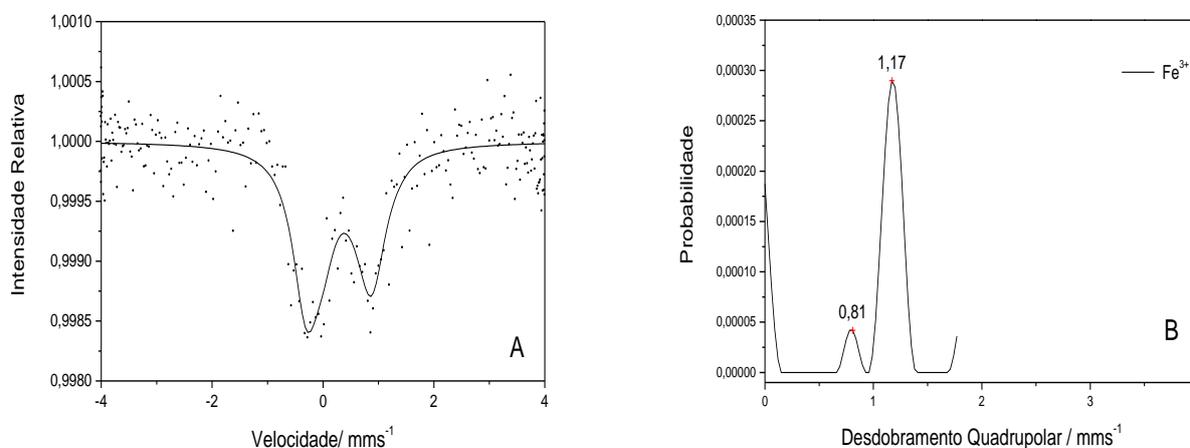


Figura 32 – Estevensita Pilarizada: (A)Espectro de Mössbauer; (B) Distribuição de Desdobramento Quadrupolar de Fe³⁺ e Fe²⁺ na Estrutura.

Quando a estevensita é pilarizada o espectro de mössbauer (Fig.32 A) identifica apenas o Fe³⁺, com valores de IS de 0,196mm/s e 0,283mm/s e de acordo com o desdobramento de quadrupolo (Fig.32 B) de simetria tetraédrica.

Tabela 9 – Parâmetros da Espectroscopia Mössbauer.

Amostra	IS(mm s ⁻¹)	ΔQ(mm s ⁻¹)	%
Montmorilonita Natural	0,132 (T)	0,93 (Fe ³⁺)	60,75%
	1,241 (O)	2,53 (Fe ²⁺)	39,25%
Montmorilonita Piralizada	0,301 (T)	0,867 (Fe ³⁺)	97,25%
	0,741 (O)	2,13 (Fe ²⁺)	2,75%
Estevensita Natural	0,277 (T)	0,55 (Fe ³⁺)	81,20%
	0,906 (O)	1,80 (Fe ²⁺)	4,70%
	1,182 (O)	2,35 (Fe ²⁺)	14,10%
Estevensita Piralizada	0,196 (T)	0,81 (Fe ³⁺)	8,84%
	0,283 (T)	1,17 (Fe ³⁺)	91,16%

Legenda

- (T)- Simetria Tetraédrica;
- (O)- Simetria Octaédrica.

De acordo com os valores expressos na Tab.9, as análises por espectroscopia de mössbauer indicam que após a pilarização a montmorilonita apresenta Fe^{3+} e uma pequena quantidade de Fe^{2+} ambos em simetria tetraédrica, enquanto que na estevensita passa existir apenas Fe^{3+} com simetria também tetraédrica. Todo o Fe^{2+} da estevensita natural foi oxidado após o processo de calcinação, e o Fe^{2+} na montmorilonita pilarizada, não se apresenta em quantidade suficiente para produzir um incremento na acidez de Lewis da mesma.

3.7. Especificação dos Ambientes Químicos e Estruturais das Argilas Através de Fluorescência do Európio

Os resultados obtidos via espectroscopia de emissão confirmam a impregnação do Európio nas argilas, Montmorilonita e Estevensita ambas pilarizadas (Figs. 33 e 34).

Os espectros são bastante semelhantes, diferindo apenas no desdobramento das bandas.

No espectro da montmorilonita Fig.33, ocorre uma banda em 580 nm que pode ser atribuída a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, outra mais intensa em 590nm que está relacionada com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e entre 600 e 620 nm a banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, esta última apresenta um pequeno ombro. Na região entre 680 nm e 720 nm aparece uma intensa banda, que é atribuída a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

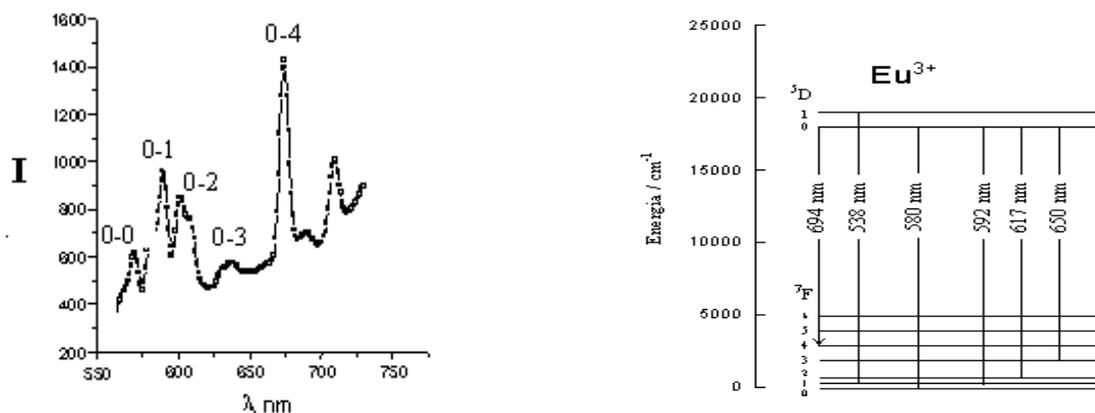


Figura 33 - Espectro de Emissão do Eu³⁺ na Estrutura da Montmorilonita Polarizada.

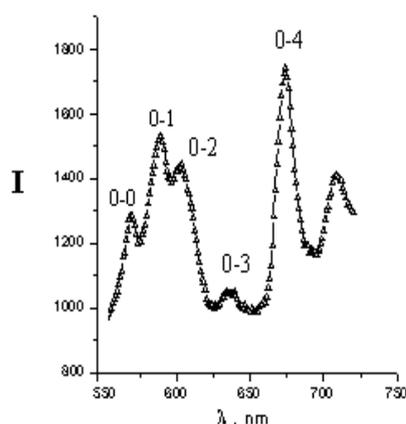


Figura 34 – Espectro de Emissão do Eu³⁺ na Estrutura da Estevensita Polarizada.

No espectro da estevensita, Fig. 34 pode-se constatar as mesmas bandas observadas no espectro da montmorilonita, sendo pouco desdobradas. Uma banda aparece nos dois espectros ao redor de 575 nm, mesmo estando um pouco afastada, poderá ser a transição ⁵D₀ → ⁷F₀, pois

temos pelo menos dois sítios de simetria para o íon. Os sítios de simetria devem ser com e sem centro de inversão:

Para sítios com centro de inversão deveríamos observar somente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ mais intensa que ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não deveria aparecer, o que não acontece. A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que também existe outro sítio sem o centro de inversão.

O simetria do íon Eu^{3+} é melhor identificada quando os espectros se apresentam bem resolvidos, com bandas finas (que é característico dos íons de terras raras). Neste caso o alargamento da banda já é um indicativo que o íon está ocupando diferentes sítios na matriz, é uma ocupação não-homogênea.

Os espectros de emissão das argilas pilarizadas impregnadas com Eu^{3+} fornecem informações com respeito ao posicionamento do íon Eu^{3+} nas estruturas das argilas.

De acordo com as Figuras 33 e 34 podemos observar os cinco conjuntos de bandas características do Eu^{3+} , correspondentes às transições de estado excitado 5D_0 para os estados 7F_J ($J = 0,1,2,3,4$). A banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (0-0) se apresenta de forma simétrica, sugerindo a coordenação do Eu^{3+} em um sítio, possivelmente de simetria C_{nv} , C_n ou C_s , nas estruturas das argilas pilarizadas, pois a transição (0-0) é permitida apenas para esses grupos de simetria¹²⁶. O desdobramento da banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (0-2) indica um forte acoplamento spin-órbita e ou repulsão intereletrônica sugerindo “quebra de degenerescência” nesse nível energético e, portanto simetria mais baixa como C_s .

Foi constatada melhor definição nas bandas do espectro da PILM em relação ao espectro da PILE através da largura do pico a meia altura na região entre 650 a 700 nm; para a PILM que é de $199,6 \text{ cm}^{-1}$, e para PILE, bem maior, que é de $284,9 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamento é decorrente de uma maior restrição aos graus de liberdade do Eu^{3+} hidratado devido às características do sítio o qual o Eu^{3+} está ancorado. Possivelmente isto, seja decorrente da geração de microporosidade durante o processo de pilarização.

CAPÍTULO IV

4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE A INTERCALÇÃO DAS ARGILAS, ATRAVÉS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE TERMODECOMPOSIÇÃO

7.1. Cinética de Termodecomposição da Montmorilonita Contendo Matéria Orgânica e Sem Esta

O comportamento térmico foi estudado através das curvas termogravimétricas e termodiferenciais. As curvas TG/DTG para a montmorilonita contendo matéria orgânica e sem matéria orgânica (Fig. 35) e para montmorilonita intercalada contendo matéria orgânica e sem matéria orgânica (Fig. 36) mostram dois estágios de perda de massa. O primeiro em aproximadamente 100°C mostra perda de 13% e 8% para a montmorilonita contendo matéria orgânica e sem matéria orgânica, respectivamente, que corresponde a perda de água do espaçamento interlamelar. No segundo estágio a montmorilonita contendo matéria orgânica e sem matéria orgânica exibem perdas de massa de 4,5% e 4,0%, respectivamente e é atribuída a perda de hidroxila. Comparando a temperatura de decomposição da montmorilonita intercalada contendo matéria orgânica e sem matéria orgânica, observa-se que a intercalada sem matéria orgânica gera uma estabilidade extra de 50°C. Esta estabilidade pode ser devido a uma melhor interação do intercalante na estrutura da argila.]

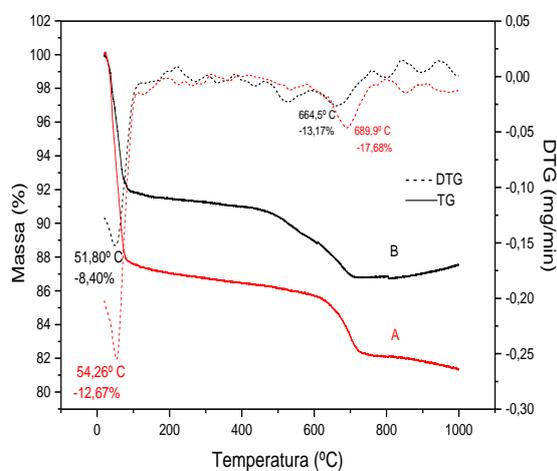


Figura 35 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Montmorilonita: (A) Com Matéria Orgânica e (B) Sem Matéria Orgânica.

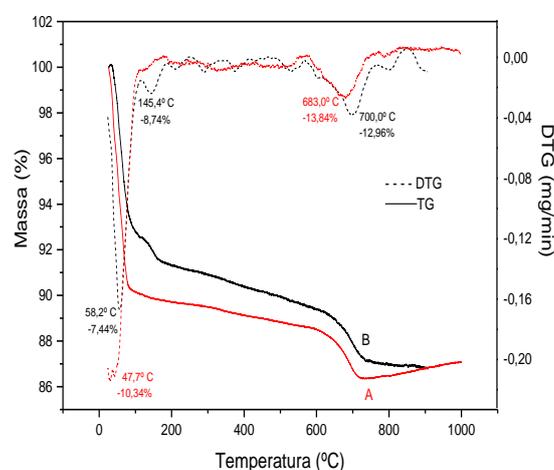
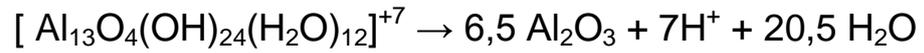


Figura 36 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Montmorilonita Intercalada: (A) Com Matéria Orgânica e (B) Sem Matéria Orgânica.

Analisando os termogramas TG/DTG para a montmorilonita (CMO) e (SMO) (Fig.36), observamos que até a temperatura de 100°C há uma perda da água fisicamente adsorvida, correspondentes a água coordenada aos cátions de intercâmbio, e que é em maior quantidade para a mont-CMO em relação a mont-SMO, o que revela uma maior estabilidade tendo uma menor perda de água. Após a intercalação (Fig.37), este resultado se mantém; e a DTG apresenta um único pico endotérmico indicando a perda de água coordenada aos cátions, sendo em maior quantidade e a uma menor temperatura para mont.int.-CMO em relação a mont.int.-SMO, que perde menos água e requer uma temperatura maior. Entre 200 a 400°C o pico exotérmico que se observa está associado à matéria orgânica. No

caso das argilas intercaladas a temperaturas menores de 200°C ocorre a conversão do oligômero de Al a Al_2O_3 com perda de água.



Com estes resultados admitimos a necessidade de remoção da matéria orgânica antes da intercalação, para a garantia de um material mais estável.

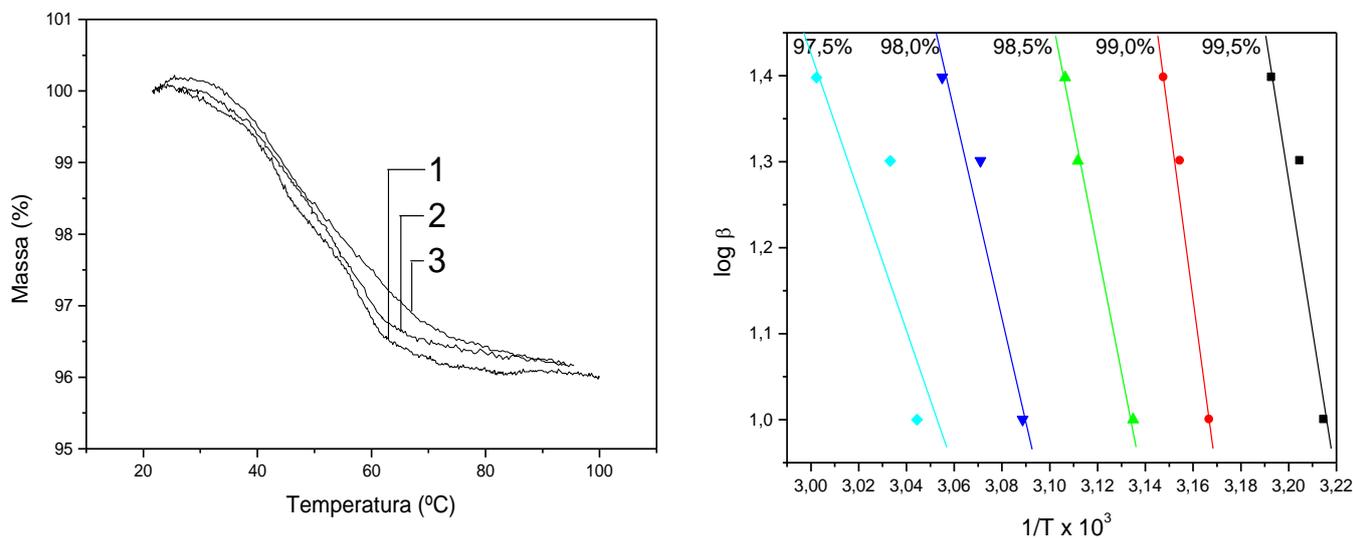


Figura 37 – Curvas Termogravimétricas da Montmorilonita Sem Matéria Orgânica, (1) 10 °C min⁻¹; (2) 20 °C min⁻¹; (3) 25 °C min⁻¹.

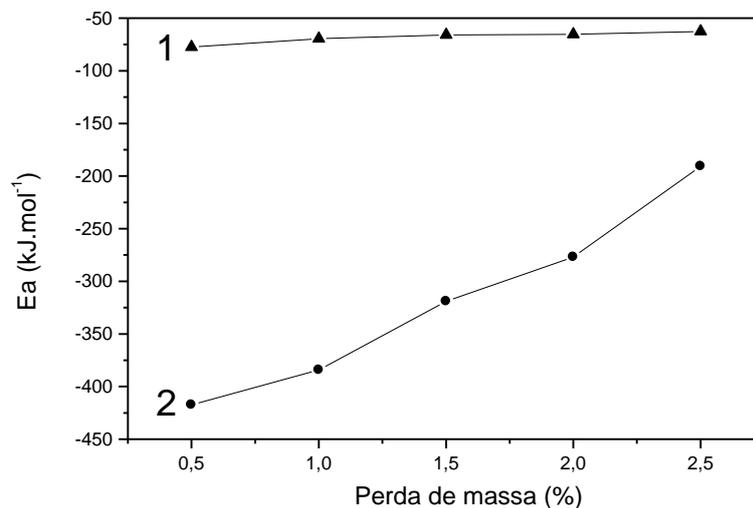


Figura 38 – Gráfico da Perda de Massa X E_a (kJmol⁻¹) da Montmorilonita Contendo Matéria Orgânica (1) e Montmorilonita Sem Matéria Orgânica (2).

As curvas termogravimétricas em diferentes razões de aquecimentos, bem como os gráficos de $1/T \times 10^3 \times \log\beta$, da Fig.37 foram utilizados para os cálculos da energia de ativação (método de Ozawa)¹⁰⁹.

De acordo com o gráfico da Fig.49, pode-se atribuir a estabilidade da energia de ativação para montmorilonita com matéria orgânica a perda de água intercalada somente na matéria orgânica, pois de acordo com curva a 10°C/min das Figs 37 e 38, a 100°C para montmorilonita com matéria orgânica a perda é de 89,8% de massa (relativa a água intercalada na matéria orgânica), enquanto para a montmorilonita sem mataria orgânica nessa mesma temperatura a perda de massa é de 96,2% (relativa a água intercalada aos íons trocáveis), que sem a interferência da matéria orgânica a perda é facilitada.

Uma melhor avaliação da estabilidade térmica se deu a partir dos cálculos das energias de ativação, usando-se o método de Ozawa¹⁰⁹ (Fig.39). Os resultados da figura 40 indicam que no início do processo a espécie sódica natural é mais estável (~70-110 kJ/mol) que a espécie sem matéria orgânica (~60kJ/mol). No final, quando há formação da estrutura pilarizada, a E_a é maior para a argila sem matéria orgânica (~24 kJ/mol) que para a argila natural (~3kJ/mol), sugerindo que a sua intercalação resultou em uma estrutura mais estável. Como pode ser visto através da difração de raios X.

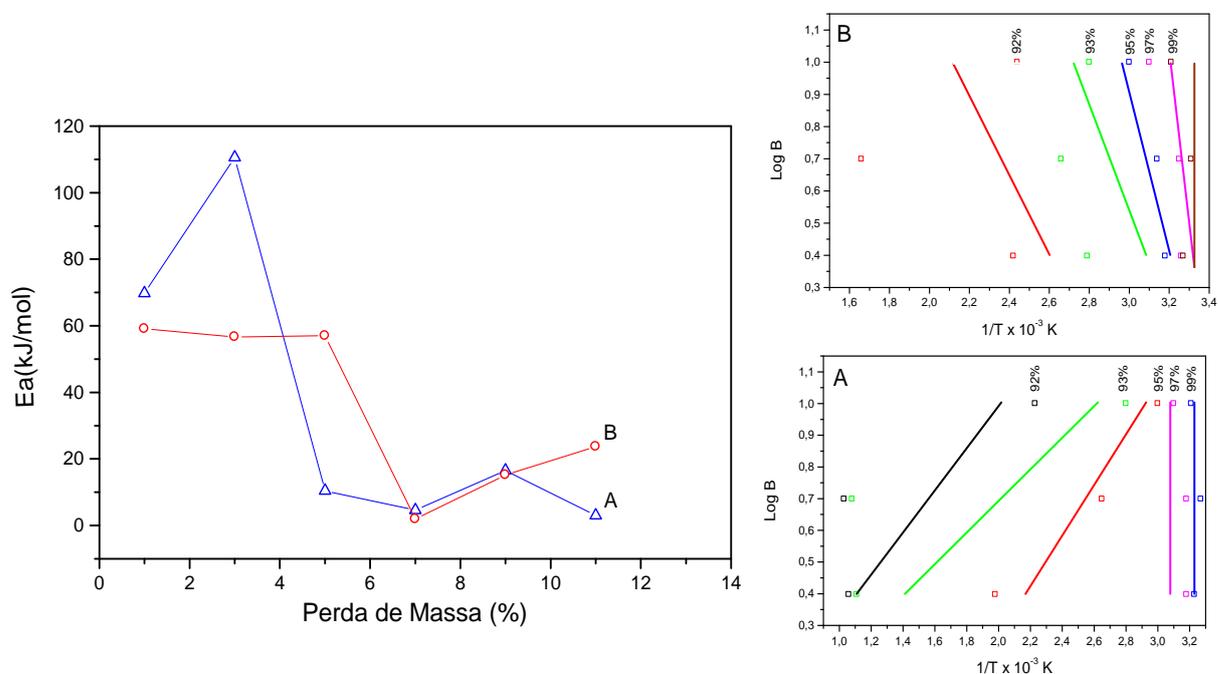


Figura 39 – Gráfico da Energia de Ativação (Método de OZAWA)¹⁰⁸ da Montmorilonita: (A) Contendo Matéria Orgânica Intercalada e (B) Sem Matéria Orgânica Intercalada.

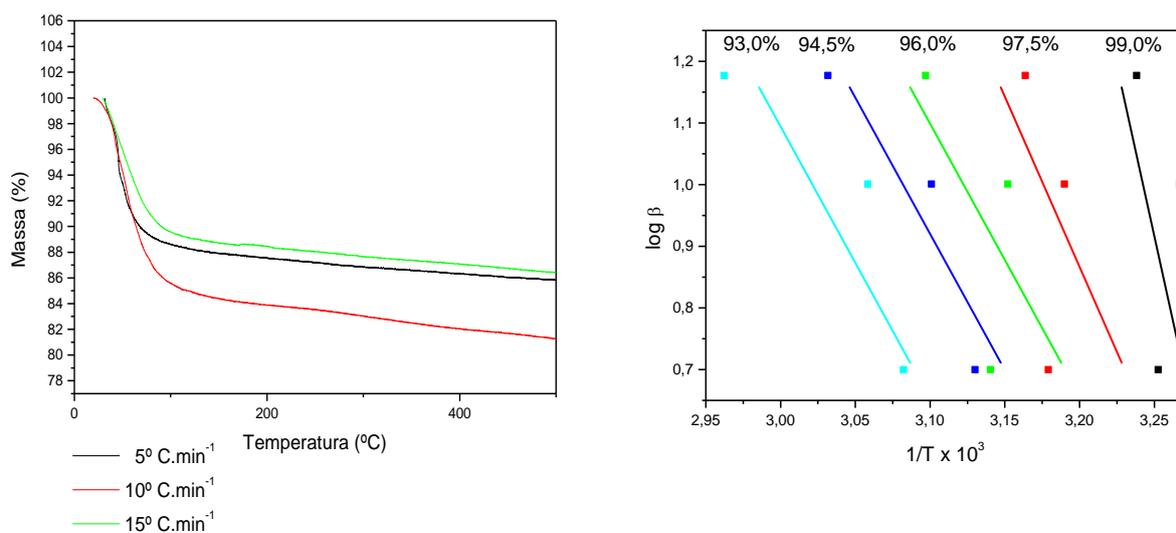


Figura 40 – Curvas Termogravimétricas da Estevensita Natural.

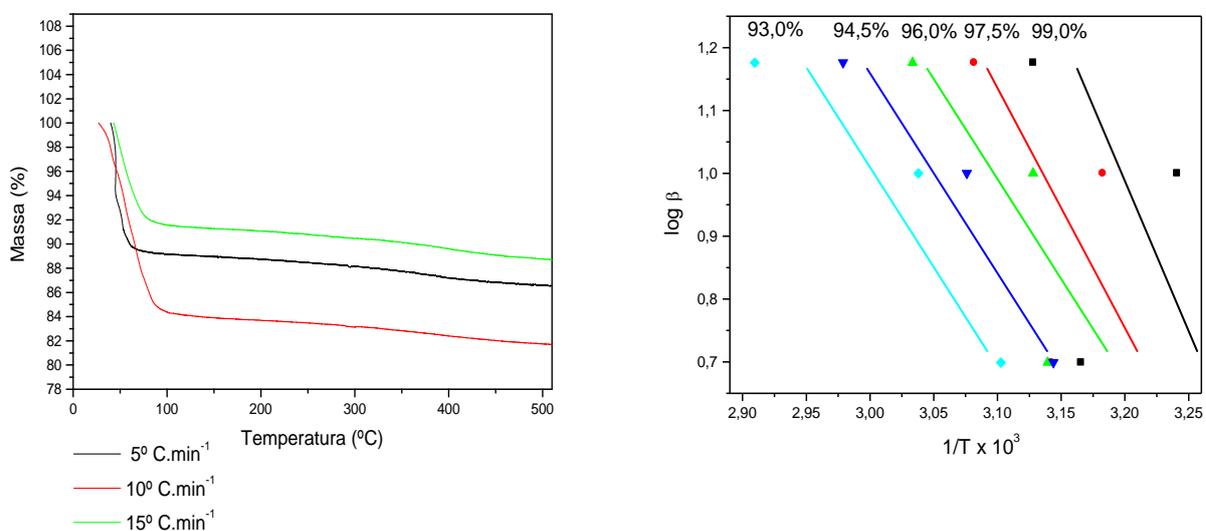


Figura 41 – Curvas Termogravimétricas da Estevensita Sem Matéria Orgânica.

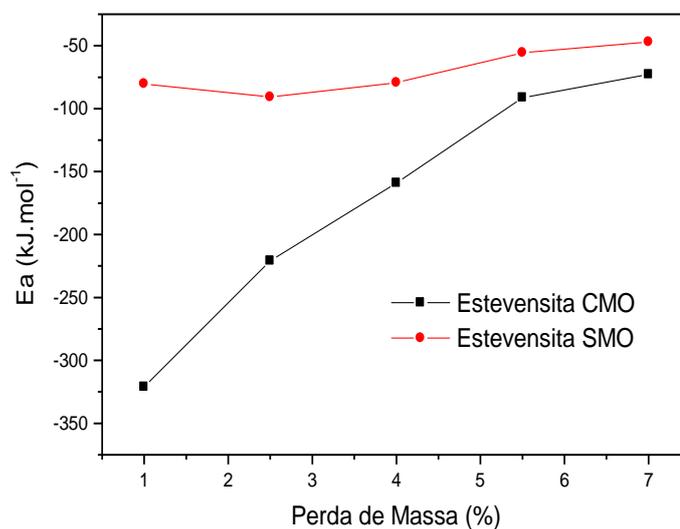


Figura 42 – Gráfico de Perda de Massa X Ea (kJmol⁻¹) da Estevensita Natural e Estevensita Sem Matéria Orgânica.

Utilizando os dados das Figs. 40 e 41 foram obtidos os valores da energia de ativação e os resultados do gráfico da Fig.42. Analisando o gráfico da Fig.42, observamos uma linearidade dos valores da energia de ativação para a estevensita após o tratamento para remoção da matéria orgânica, e uma diminuição em módulo da energia de ativação com um crescente aumento da perda de massa para a estevensita antes do tratamento com hipoclorito de sódio; Isto revela que mesmo uma pequena quantidade de matéria orgânica faz com que a argila natural seja mais hidrofílica, alterando assim os valores da energia de ativação em relação à argila sem matéria orgânica.

4.2. Cinética de Termodecomposição da Estevensita Natural e da sua forma Intercalada

De acordo com as curvas termogravimétricas e termodiferenciais (Fig.43) foi observado um comportamento semelhante para Estevensita Natural e Estevensita Intercalada; para ambas argilas se constatou três perdas de massa. A primeira perda foi de 16% e 12% para Estevensita Natural e Estevensita Intercalada respectivamente, observado até ~ 250°C, podendo ser relacionada a eliminação de água adsorvida nos capilares da argila, na superfície externa, e também a água coordenada aos cátions do argilomineral. Uma segunda perda lenta de 3% para Estevensita Natural e 2% para Estevensita Intercalada até 600°C. No intervalo de 600°C a 800°C se observa uma estabilidade em ambas argilas e em seguida a terceira perda de 2% para Estevensita Natural e 1% para

Estevensita Intercalada até 900°C, e a partir desta temperatura se observa a formação de estrutura estável para as duas argilas.

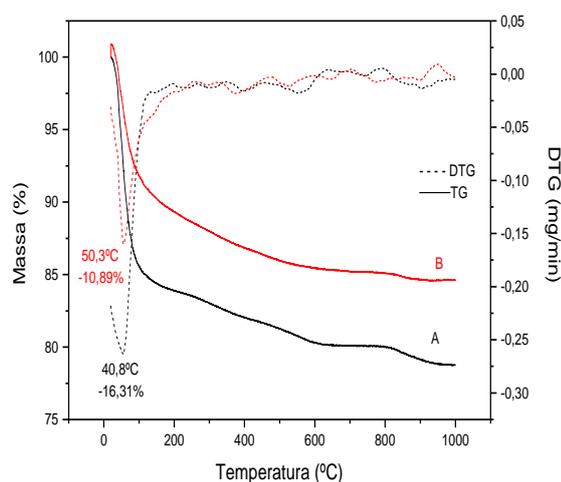


Figura 43 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Estevensita: (A) Forma Natural e (B) Forma Intercalada.

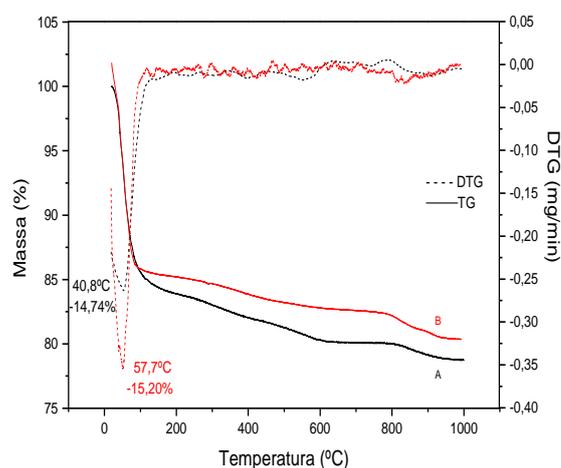


Figura 44 – Curvas de Termogravimetria Diferencial e Termogravimétrica da Estevensita: (A) Contendo Matéria Orgânica, (B) Sem Matéria Orgânica.

A Fig.-44 nos confirma pela similaridade das curvas, que a estevensita apresenta uma quantidade muito pequena de matéria orgânica, assim tornou-se desnecessário um pré-tratamento da mesma para antes da pilarização.

Através dos cálculos da energia de ativação (método de Ozawa)¹⁰⁹, podemos avaliar a estabilidade térmica da Estevensita intercalada em relação a Estevensita Natural. A linearidade apresentada na Fig.-45 para a Estevensita Intercalada está confirmando uma maior estabilidade térmica da mesma em relação a Estevensita Natural. No caso da Estevensita Intercalada se observa uma energia de ativação negativa porque o

processo de perda de massa da mesma é bastante exotérmico, pois a desidratação de uma argila intercalada requer maior energia, pois a água estrutural do íon de Keggin, é mais difícil de ser removida, enquanto que a água da argila natural é só coordenada aos cátions trocáveis, no caso Li^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

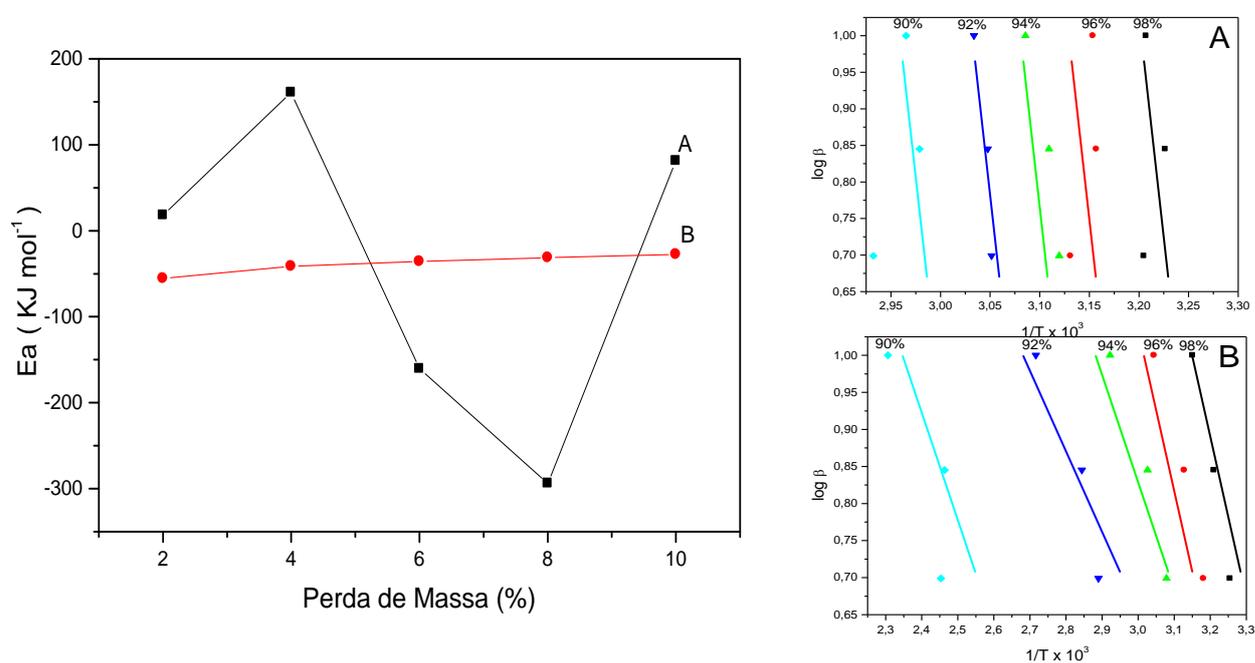


Figura 45 – Energia de Ativação (Método de OZAWA)¹⁰⁹ da Estevensita: (A) Forma natural e (B) intercalada.

Parâmetros cinéticos

Figura 38

Massa Residual (%)	99,5	99,0	98,5	98,0	97,5
Ea (KJmol ⁻¹)	326,37	386,56	249,43	216,65	147,99
A	58,6774	68,2580	43,9517	37,7859	25,8383
R	-0,9454	-0,9914	-0,9983	-0,9663	-0,8527

Figura 40a

Massa Residual (%)	99,0	97,0	95,0	93,0	92,0
Ea (KJmol ⁻¹)	-6,85	-4,78	-10,40	102,76	58,74
A	0,1574	0,2624	-0,7547	18,4995	11,1418
R	0,8549	0,8584	0,9840	-0,8661	-0,3274

Figura 40b

Massa Residual (%)	99,0	97,0	95,0	93,0	92,0
Ea (KJmol ⁻¹)	-0,28	-4,50	55,22	54,58	64,91
A	0,6657	0,0193	10,1216	10,3030	12,3344
R	0,0226	0,0641	-0,9523	-0,8926	-0,5961

Figura 41

Massa Residual (%)	99,0	97,5	96,0	94,5	93,0
Ea (KJmol ⁻¹)	111,86	152,98	96,87	80,62	61,23
A	20,9465	27,6633	17,6146	14,6339	11,1651
R	-0,3665	-0,4595	-0,6400	-0,9281	-0,8849

Figura 42

Massa Residual (%)	99,0	97,5	96,0	94,5	93,0
Ea (KJmol ⁻¹)	13,84	40,70	63,39	51,26	42,18
A	3,3750	7,9694	11,7532	9,5927	7,9474
R	-0,1813	-0,4713	-0,8389	-0,9685	-0,9436

Figura 46a

Massa Residual (%)	98,0	96,0	94,0	92,0	90,0
Ea (KJmol ⁻¹)	-17,2	-153,124	153,61	279,66	77,63
A	-2,1881	-25,6238	27,0469	47,6136	-11,7687
R	0,0744	0,7897	-0,9790	-0,9549	0,6771

Figura 46b

Massa Residual (%)	98,0	96,0	94,0	92,0	90,0
Ea (KJmol ⁻¹)	52,65	39,33	33,94	29,56	26,29
A	10,1190	7,5845	6,4575	5,4210	4,3248
R	-0,9982	-0,9941	-0,9851	-0,9691	-0,8445

CAPÍTULO V

5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS DAS ARGILAS PILARIZADAS UTILIZANDO A PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA

A espectroscopia FT-IR de piridina adsorvida foi usada para investigar a acidez. Os espectros infravermelhos para PILM e para a PILE, ambas ácidas, e contendo piridina adsorvida (Figs.46 e 47) mostram que o aumento da temperatura causa um decréscimo da intensidade das bandas. Através das áreas integradas das bandas a 1448 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} que caracterizam a interação da piridina com sítios ácidos de Lewis e Brönsted respectivamente é quantificar os mesmos. Outras bandas são atribuídas para ambos tipos de sítios (1490 cm^{-1}) ou separadamente, (1610 e 1615 cm^{-1}) sítios de Lewis e (1635 cm^{-1}), sítios de Brönsted. A banda 1580 cm^{-1} é atribuída para piridina no sítio de Lewis ¹²⁷. Comparando os espectros infravermelhos da Montmorilonita e Estevensita observa-se que os sítios de Brönsted e Lewis são significativamente maiores para a estevensita.

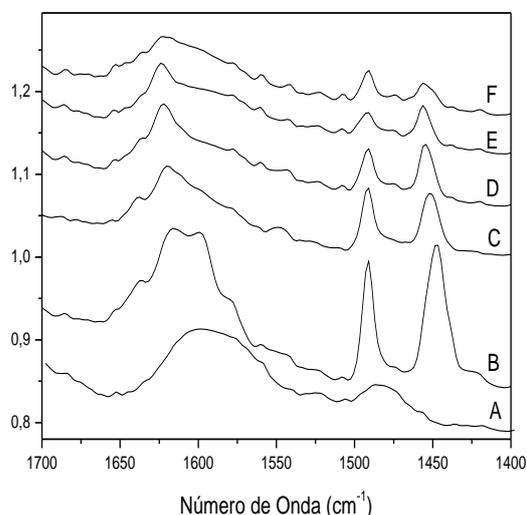


Figura 46 – Infravermelho para a PILM Ácida a Diferentes Temperaturas; **(A)** H, Al – PILM; **(B)** H, Al – PILM – Py (25°C); **(C)** H, Al – PILM – Py (100°C); **(D)** H, Al – PILM – Py (200°C); **(E)** H, Al – PILM – Py (300°C); **(F)** H, Al – PILM – Py (400°C).

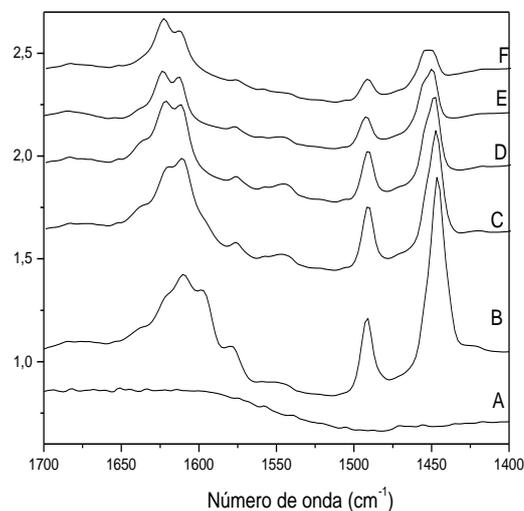


Figura 47 – Infravermelho para a PILE Ácida a Diferentes Temperaturas; **(A)** H, Al – PILE; **(B)** H, Al – PILE – Py (25°C); **(C)** H, Al – PILE – Py (100°C); **(D)** H, Al – PILE – Py (200°C); **(E)** H, Al – PILE – Py (300°C); **(F)** H, Al – PILE – Py (400°C).

A variação da intensidade da área das bandas relativas aos sítios de Brönsted e Lewis para PILM e a PILE versus a temperatura, é mostrada na Fig.48. Verifica-se que ao submeter às amostras a aquecimentos gradativos há redução da acidez de Brönsted e Lewis para ambas as argilas. De 100°C até 400°C a redução da acidez de Brönsted é de cerca de 57% e 63% para a PILM e PILE, e a acidez de Lewis se reduz de 78% e de 71%, respectivamente. No intervalo de aquecimento entre 200 a

300°C a redução é menor para acidez de Brönsted, que é de 25% para PILM e de 14% PILE enquanto que a acidez de Lewis se reduz 12% e 40% respectivamente. Considerando a temperatura de aquecimento inicial de 25°C até 400°C a redução de acidez de Brönsted e Lewis é maior para PILM de 77% e 92% em relação a PILE que é de 68% e 83%, respectivamente. Devido a esta maior acidez de Brönsted é que a PILE tem maior atividade catalítica.

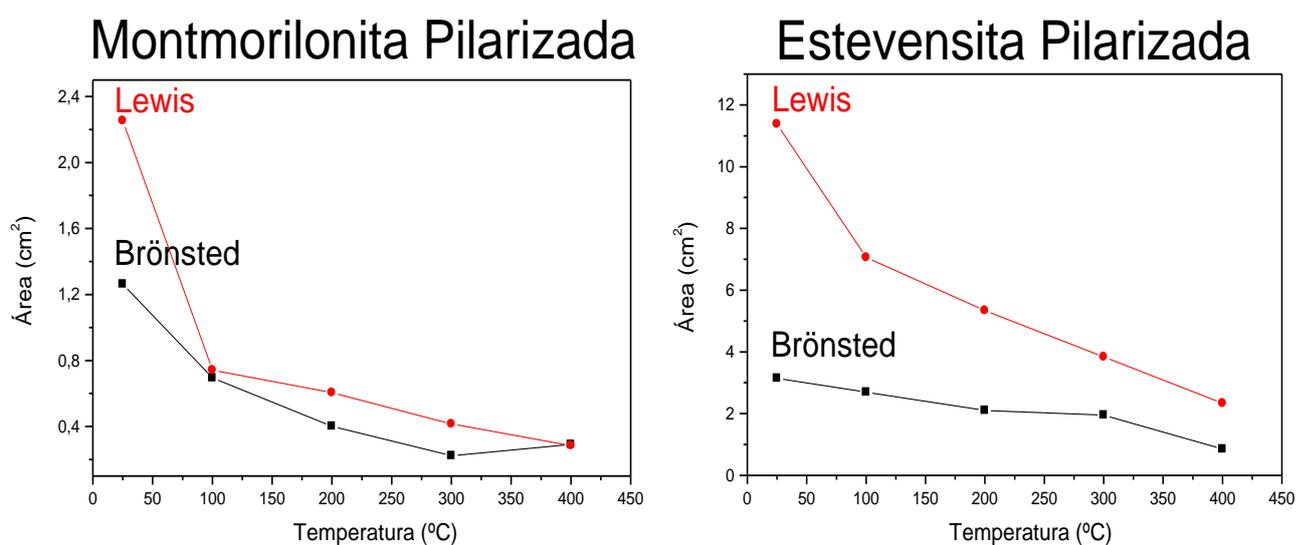


Figura 48 – Área dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis para a Montmorillonita Pilarizada e Estevensita Pilarizada

Os conteúdos ácidos de Brönsted e Lewis, q_H e q_L ($\mu\text{mol g}^{-1}$) respectivamente foram calculados a partir de seguinte expressão:

$$q_{H,L} = (A_1 \pi D^2) (4 w \epsilon_l)^{-1}$$

Onde, $D(\text{cm})$ é o diâmetro da partilha; $w(\text{g})$ é a massa da partilha; A_1 é a área integrada (em unidade arbitrária) das bandas 1545 cm^{-1} (Py-B) e 1450 cm^{-1} (Py-L), foram fornecidas pelo software do instrumento, depois da otimização da linha base. Os coeficientes de extinção (ϵ_i) da piridina em interação com sítios de Brönsted e Lewis foram dados por Emeis ¹²⁸ $1,67 \pm 0,12 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ e $2,22 \pm 0,21 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Os valores de q_H e q_L foram estabelecidos para amostras registradas à 100°C .

De acordo com os dados calculados e expressos na Tab.10, dos conteúdos de sítios ácidos de Brönsted e Lewis, a PILE apresentou $q_H=27,17 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ e $q_L=52,99 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, com $q_H/q_L=0,51$, estes valores são significativamente maiores em relação aos da PILM onde $q_H=5,30 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ e $q_L=5,69 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, com $q_H/q_L=0,93$; portanto os conteúdos de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis são maiores para PILE em 80,5% e 89,2%, respectivamente.

Os diferentes comportamentos catalíticos têm sido interpretados em termos de tipo, força e quantidade de sítios ácidos. Grandes diferenças de conteúdos ácidos são refletidas nas propriedades texturais e estruturais das argilas pilarizadas; Assim a presença de maior conteúdo ácido na PILE é um dos fatores determinantes para sua superior performance na atividade catalítica. Isto será confirmado com o teste catalítico com o n-octano.

Tabela 10 – Parâmetros para os cálculos dos conteúdos de sítios ácidos de Brönsted e Lewis.

PILM (Na _{0,11} Ca _{0,04})(Al,Mg,Fe) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂		PILE (Li _{0,09} Na _{0,04} K _{0,03} Ca _{0,04})(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Fe,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
Bronsted		Bronsted	
A =	0,7 cm ²	A =	2,7 cm ²
ω =	0,0343 g	ω =	0,0258 g
ε ₁ =	1,67 cm/μmol	ε ₁ =	1,67 cm/μmol
D =	0,743 cm	D =	0,743 cm
π =	3,1415	π =	3,1415
q _H =	$A\pi D^2/4\omega\varepsilon_1$ μmol/g	q _H =	$A\pi D^2/4\omega\varepsilon_1$ μmol/g
q _H =	5,298 μmol/g	q _H =	27,170 μmol/g
Lewis		Lewis	
A =	1,0 cm ²	A =	7,0 cm ²
ω =	0,0343 g	ω =	0,0258 g
ε ₁ =	2,22 cm/μmol	ε ₁ =	2,22 cm/μmol
D =	0,743 cm	D =	0,743 cm
π =	3,1415	π =	3,1415
q _L =	$A\pi D^2/4\omega\varepsilon_1$ μmol/g	q _L =	$A\pi D^2/4\omega\varepsilon_1$ μmol/g
q _L =	5,694 μmol/g	q _L =	52,988 μmol/g

Obs. A unidade final é cm³μmol/g se a área for dada como cm². Se for dada com unidade arbitrária a unidade final deve ser μmol/g.

A = Área

ω = Massa

ε₁ = Coeficiente de Extinção da Piridina

D = Diâmetro

π = Pi

q_H = Quantidade de acidez de Bronsted

q_L = Quantidade de acidez de Lewis

CAPÍTULO VI

6. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ARGILAS PILARIZADAS EM REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE N-OCTANO

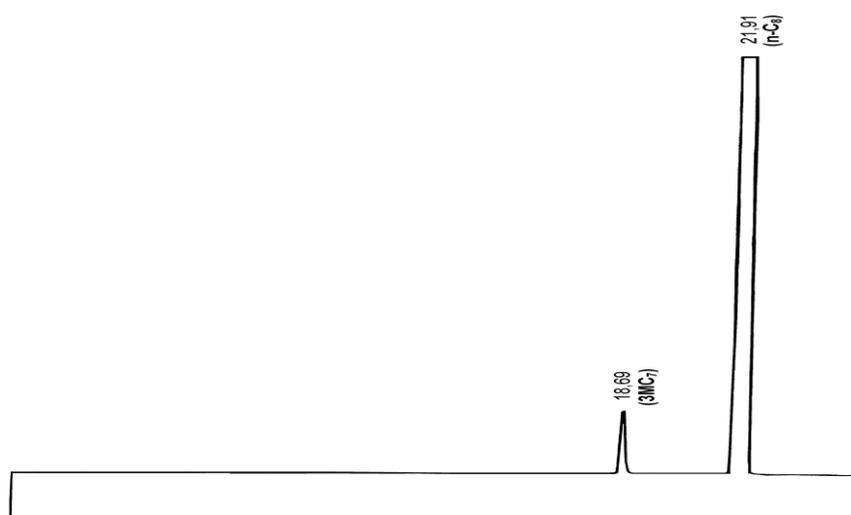


Figura 49 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILM (100mg).

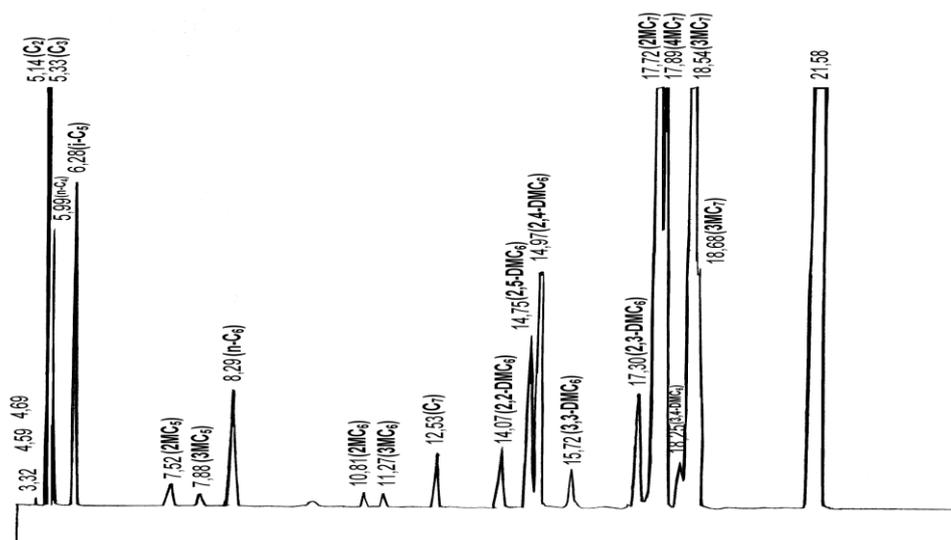


Figura 50 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILM (100mg).

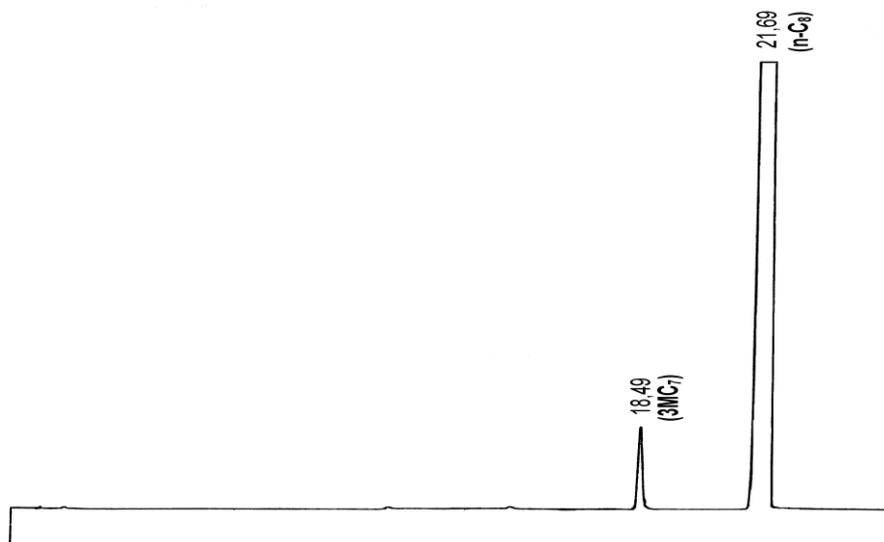


Figura 51 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILE (100mg).

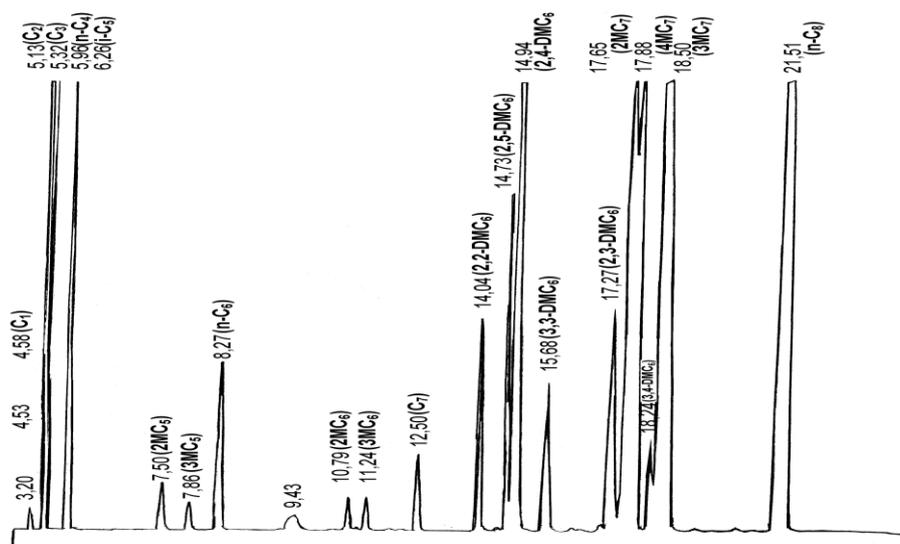


Figura 52 – Cromatograma do Substrato Pt/H,Al-PILE (100mg).

Os cromatogramas representados nas Figuras 49-50 e 51-52 mostram a atividade catalítica do n-octano com as argilas pilarizadas montmorinolita e estevensita respectivamente.

A atividade catalítica foi avaliada através da hidroisomerização-hidrocraciamento do n-Octano como modelo de reação. Os resultados catalíticos para cada tipo de argila (Montmorilonita e Estevensita ambas ácidas e não ácidas) estão representados nas Figs.53 a 55. Cada figura compara a performance catalítica (conversão, craquiamento e isomerização em rendimento (%) X Temperatura).

A Fig.53 mostra que a montmorilonita não ácida e ácida apresentam atividade semelhantes, superior a estevensita não ácida e inferior a estevensita ácida a partir de ~ 250°C e atinge o máximo de 60% de conversão a ~ 300°C

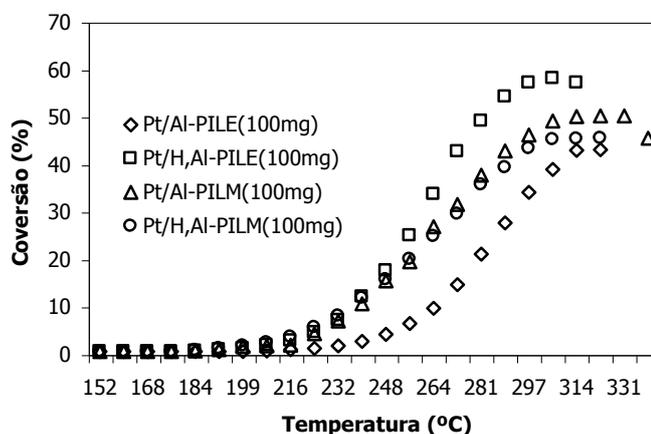


Figura 53 – Conversão (%).

Nos resultados obtidos na Fig.54, a atividade de craqueamento é notavelmente reduzida, enquanto que a atividade de isomerização (Fig.55)

é significativamente maior, sendo atingido o máximo de isomerização em 50% com a estevensita pilarizada ácida a ~ 315°C, seguida da montmorilonita pilarizada ácida e não ácida, que são semelhantes e em menor atividade a a estevensita pilarizada não ácida. Observam-se sinais de desativação, ou seja, diminuição de isomerização e aumento de craquiamento, as temperaturas maiores de 315°C.

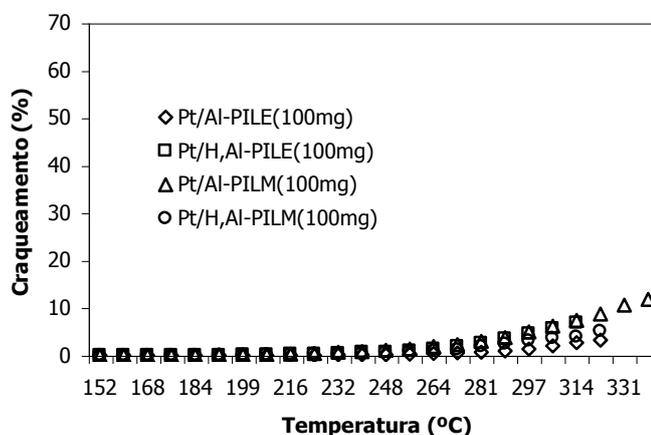


Figura 54 – Craqueamento (%).

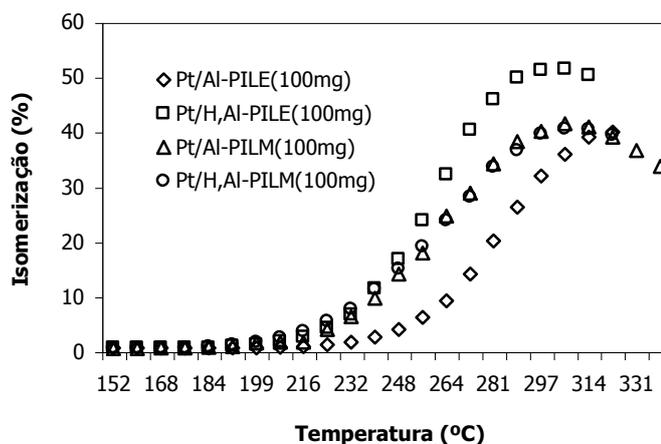


Figura 55 – Isomerização (%).

Através dos resultados obtidos sobre a atividade catalítica das argilas em estudo (Figs.53 a 57), observou-se que a estevensita apresentou atividade de cerca de 15% acima da capacidade da montmorilonita, cujo o máximo ficou em 50% a 315°C, mas com um percentual de isomerização da ordem de 82%, cerca de 13% superior à estevensita. Quanto à produção de isômeros C₈ do tipo Mono, bem como do tipo Di, ambas tiveram comportamentos semelhantes, com 84% e 16%, respectivamente. Para ambas também, predominaram os produtos 3-metilheptano e 2,4-dimetilhexano.

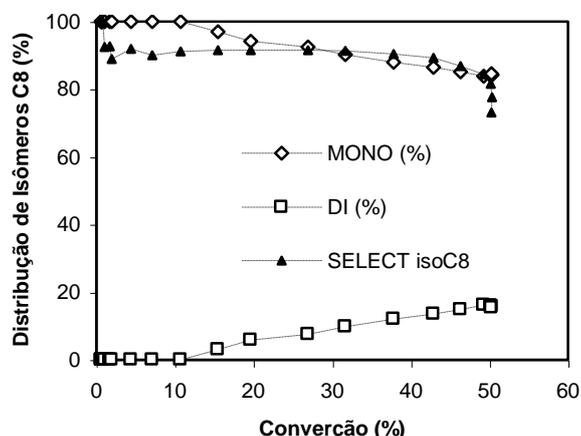


Figura 56– Montmorilonita: Conversão (%) X Distribuição de Isômeros C₈ (%).

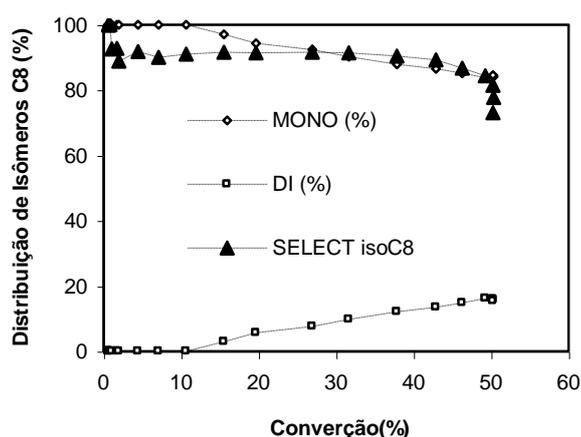


Figura 57 – Estevensita: Conversão (%) X Distribuição de Isômeros C₈ (%).

De acordo com o gráfico (Fig.58), a produção de mono-isômeros para amontmorilonita foi estabilizada a uma temperatura de ~ 250°C, sendo a produção de 3-metil-heptano em maior percentagem (45,83%), seguida de 2-metil-heptano (40,35%) e 4-metilheptano (17,94%). Para a estevensita foi observado que a produção de mono-isômeros (Fig.60) se estabilizou a uma temperatura um pouco maior ~ 280°C com a produção de 3-metil-heptano de (39,95%), depois 2-metil-heptano (34,11%) e 4-metil-heptano (15,75%). A produção de di-isômeros para a montmorilonita (Fig.59) foi iniciada a 251°C, sendo crescente e se estabilizando a uma temperatura de ~ 307°C, com maior percentagem para 2,4 dimetil-hexano (5,42%), seguida de 2,5 dimetil-hexano (3,59%), 2,3 dimetil-hexano (3,01%), 2,2 dimetil-hexano (1,63%), 3,3 dimetil-hexano (1,42%) e 3,4 dimetil-hexano (1,40%). No caso da estevensita a produção de di-isômeros (Fig.61) iniciou-se a 257°C, sendo também crescente e se estabilizando em ~ 314°C, com maior produção de 2,4 dimetil-hexano (5,71%), seguida de 2,5 dimetil-hexano (3,8%), 2,3 dimetil-hexano (3,24%), 2,2 dimetil-hexano (1,81%), 3,3 dimetil-hexano (1,50%) e 3,4 dimetil-hexano (1,40%).

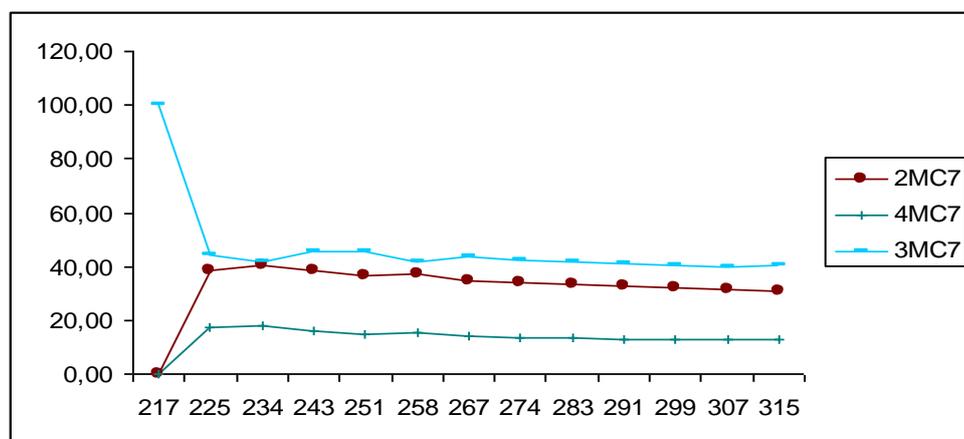


Figura 58 – Tendência de produção de Mono-Isômeros para a Montmorilonita.

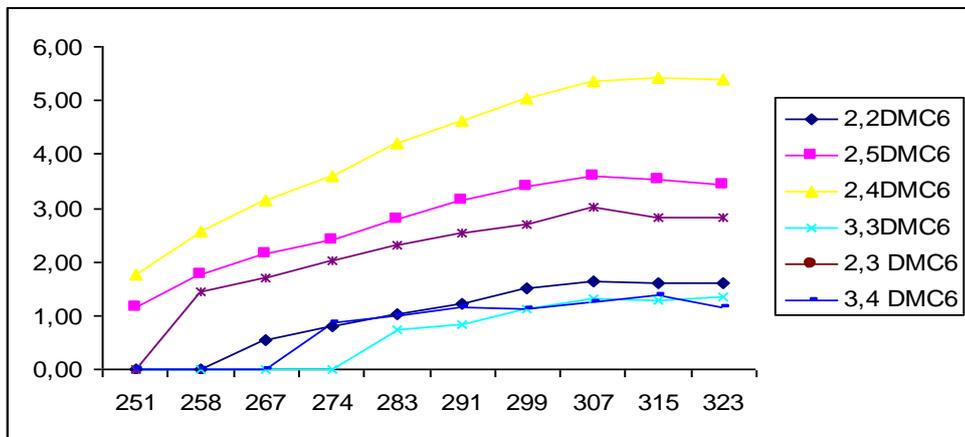


Figura 59 – Tendência de produção de Di-Isômeros para a Montmorilonita

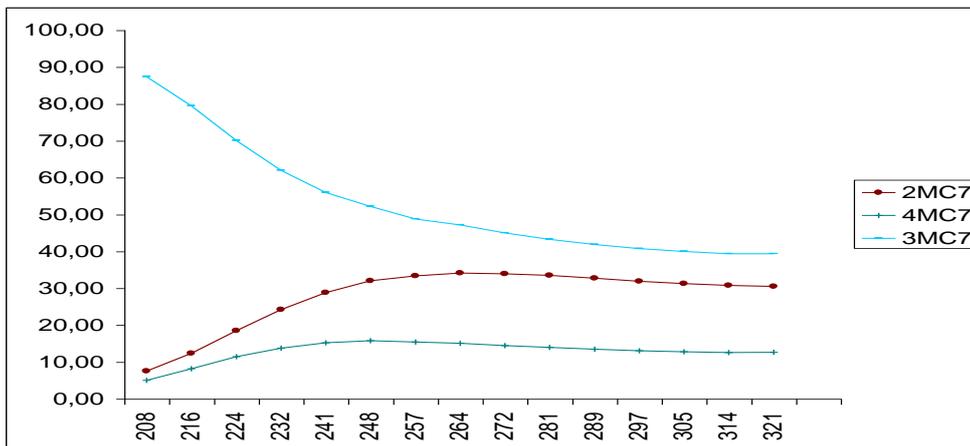


Figura 60 – Tendência de produção de Mono-Isômeros para a Estevensita.

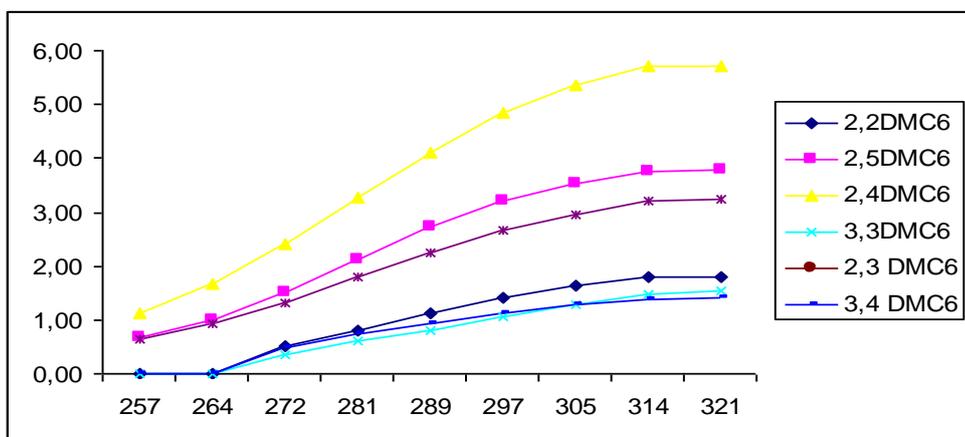


Figura 61 – Tendência de produção de Di-isômeros para a Estevensita.

Tabela 11 – Isomerização Pt/H,Al-PILM(100mg).

T (°C)	ISOMERIZAÇÃO - Pt/H,Al-PILM(100mg)								
	2,2DMC ₆	2,5DMC ₆	2,4DMC ₆	3,3DMC ₆	2,3DMC ₆	2MC ₇	4MC ₇	3,4DMC ₆	3MC ₇
151	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
159	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
167	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
176	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
183	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,88	0,00	0,00	85,12
192	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,13	10,07	0,00	69,80
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,48	12,18	0,00	62,33
207	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,92	13,59	0,00	56,48
216	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,28	14,46	0,00	52,26
224	0,00	0,80	0,95	0,15	0,53	34,46	14,42	0,00	48,68
233	0,00	1,02	1,33	0,00	0,00	36,03	14,58	0,00	47,04
240	0,00	1,35	1,76	0,00	1,02	36,00	14,36	0,00	45,50
248	0,00	1,65	2,23	0,00	1,31	36,03	14,19	0,00	44,60
256	0,47	2,06	2,77	0,00	1,55	35,39	13,80	0,56	43,40
264	0,61	2,48	3,37	0,38	1,93	34,68	13,49	0,72	42,34
272	0,80	2,89	3,91	0,48	2,21	34,10	13,20	0,87	41,55
281	0,95	3,30	4,54	0,64	2,58	33,34	12,95	1,01	40,70
289	1,08	3,52	4,91	0,74	2,73	32,73	12,86	1,11	40,30
297	1,23	3,70	5,24	0,87	2,98	32,16	12,76	1,22	39,85
305	1,31	3,76	5,39	0,95	3,07	31,82	12,70	1,27	39,74
313	1,30	3,69	5,38	1,02	3,08	31,62	12,75	1,30	39,86
321	1,34	3,58	5,29	1,07	3,07	31,42	12,85	1,29	40,08

De acordo com a Tab.11 pode-se observar que de 151°C até 176°C o único isômero formado foi o 3-metil-heptano; à temperatura de 183°C inicia-se a formação de 2-metil-heptano; a 192°C começa a formação de 4-metil-heptano, até 216°C têm-se apenas estes três isômeros. Uma pequena quantidade de diisômeros começa a ser formado a uma temperatura de 224°C, que são: 3,3-dimetil-hexano, 3,2- dimetil-hexano,

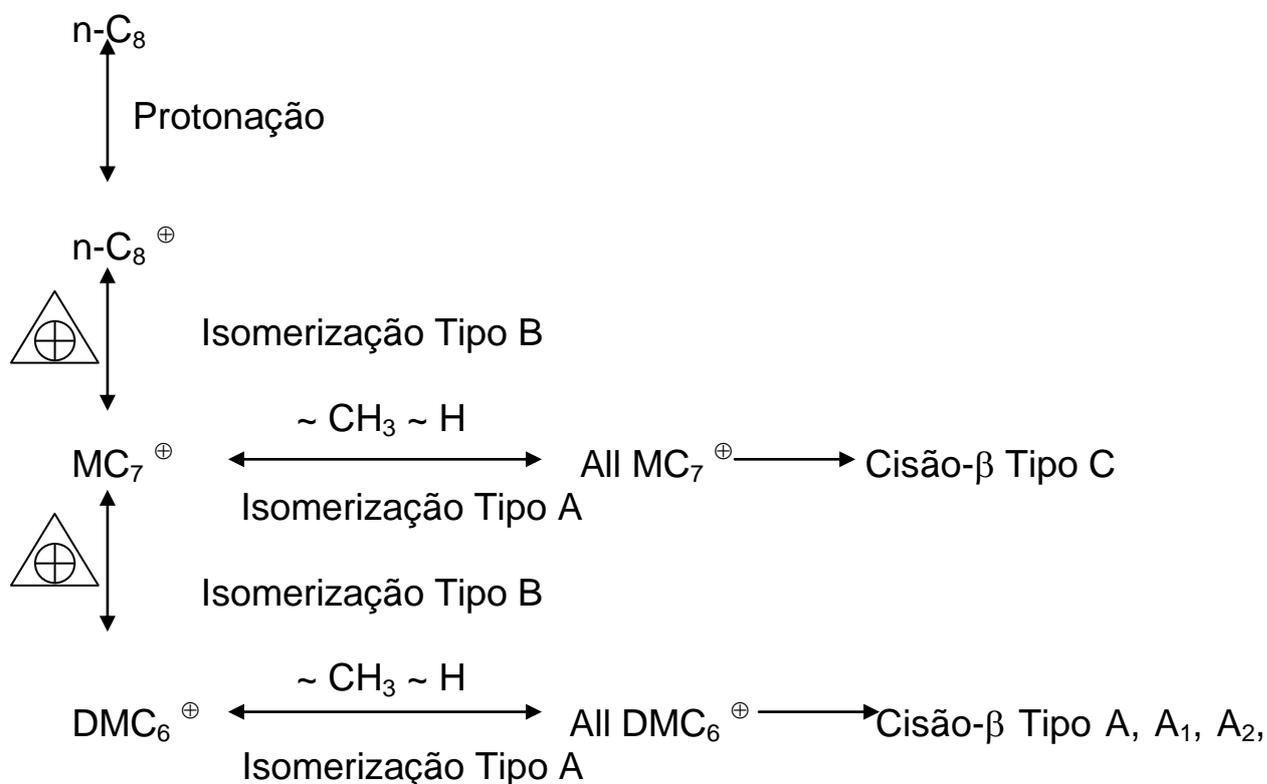
2,5- dimetil-hexano e 2,4-dimetil-hexano; a 256°C forma o 2,2- dimetil-hexano e 3,4- dimetil-hexano e os demais isômeros sendo sempre em maior quantidade o 2-metil-heptano e 3-metil-heptano, até a temperatura de 321°C.

Tabela 12 – Isomerização Pt/H,Al-PILE(100mg).

T (°C)	ISOMERIZAÇÃO - Pt/H,Al-PILE(100mg)								
	2,2DMC ₆	2,5DMC ₆	2,4DMC ₆	3,3DMC ₆	2,3DMC ₆	2MC ₇	4MC ₇	3,4DMC ₆	3MC ₇
152	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
176	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
184	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
193	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,01	8,97	0,00	78,02
201	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19,15	12,24	0,00	68,61
209	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,19	14,66	0,00	60,15
217	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,35	15,76	0,00	54,90
225	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,81	16,11	0,00	51,08
233	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00	36,51	16,72	0,00	45,47
241	0,00	1,07	1,86	0,00	0,98	34,93	15,01	0,00	46,15
249	0,74	1,62	2,59	0,52	1,34	34,32	14,32	0,54	44,00
257	1,15	2,34	3,59	0,81	1,86	33,58	13,69	0,75	42,24
265	1,70	3,19	4,79	1,21	2,45	32,40	12,94	1,02	40,30
274	2,24	4,01	5,94	1,63	3,05	31,02	12,36	1,29	38,47
281	2,63	4,54	6,71	1,96	3,53	29,99	11,93	1,51	37,21
290	2,92	4,89	7,25	2,22	3,84	29,15	11,69	1,66	36,39
298	3,04	4,99	7,46	2,36	4,00	28,74	11,59	1,73	36,10
306	3,03	4,94	7,47	2,44	4,03	28,56	11,61	1,76	36,17
318	2,91	4,66	7,18	2,44	4,15	28,57	11,74	1,73	36,62

A Tab.12 indica que da temperatura de 152°C até 184°C existia apenas o isômero 3-metil-heptano; a 193°C inicia a formação de 4-metil-heptano e 2-metil-heptano, que vai aumentando lentamente até 225°C; a 233°C começa a formar o diisômero 2,4-dimetil-hexano; a 241°C formam-se 2,5-dimetil-hexano e 2,3-dimetil-hexano.; a 249°C formam-se 3,3-dimetil-hexano e 2,2 dimetil-hexano e os demais até 318°C, sendo em maior quantidade 2-metil-heptano e 3-metil-heptano. Estes resultados podem ser atribuídos aos efeitos estéricos de acordo com o tamanho dos radicais de cada isômero, quanto maior o radical maior o impedimento do ataque ácido, sendo assim menor formação deste isômero e vice-versa.

A transformação de n-octano via etapas de isomerização e craqueamento podem ser mostradas no esquema da Fig.-62. A isomerização tipo B (mecanismo via ciclopropano protonado (PCP)) prediz a seguinte proporção relativa entre os três isômeros metilheptano: $2\text{-MC}_7 / 3\text{-MC}_7 / 4\text{-MC}_7 = 1 / 2 / 1$ a partir da hidroisomerização do n-octano¹²⁹. Esta distribuição de produto é esperada ocorrer apenas se for via mecanismo PCP. Os produtos de isomerização do n-octano do tipo B (isômeros monoramificados C_8) são depois transformados via reação de isomerização tipo A e finalmente aproxima-se do equilíbrio termodinâmico. A estrutura da argila pode impor limites estéricos sobre os isômeros monoramificados.



Esquema 2 – Isomerização geral e hidrocraqueamento do n-octano¹²⁴.

Tabela 13 – Distribuição dos mono-isômeros do n-octano.

Argila	Montmorilonita Pilarizada	Estevensita Pilarizada
2-MC ₇	40,35	34,11
3-MC ₇	45,83	39,95
4-MC ₇	17,94	15,75

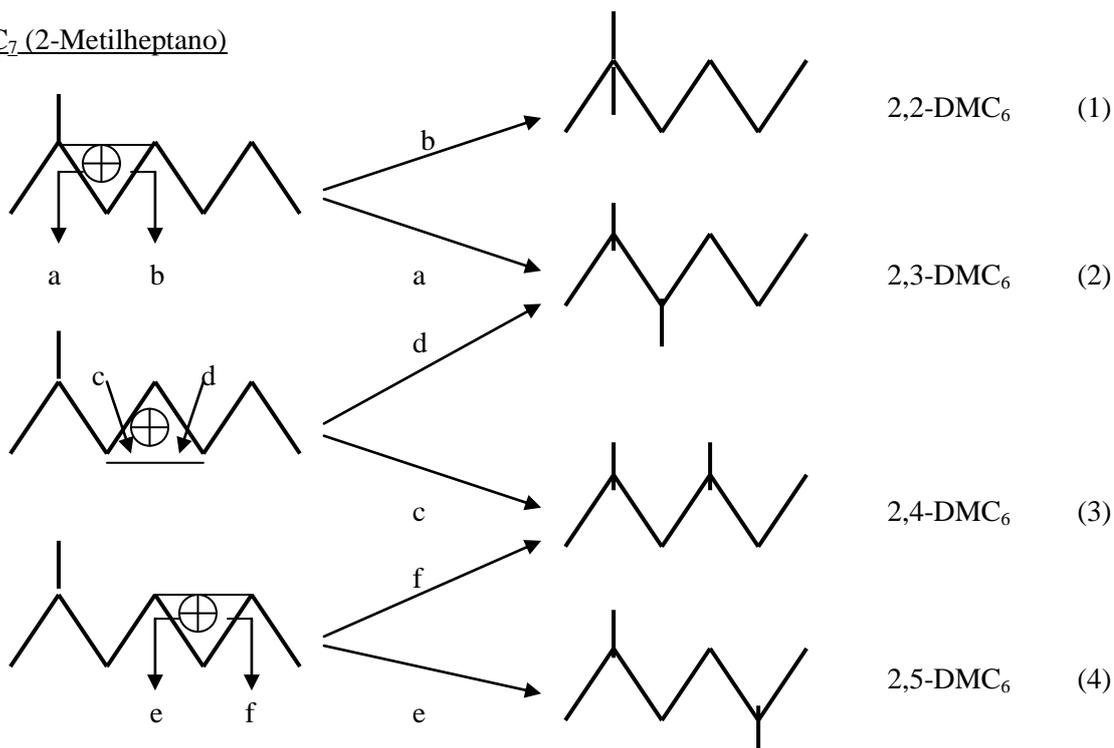
De acordo com a Tab.-13, com as duas argilas, a formação de 3-MC₇ > 2-MC₇ > 4-MC₇, sendo em quantidades um pouco maior para a montmorilonita. Considerando a distribuição dos di-isômeros do n-octano (Tab.-13), foi observado uma seletividade significativamente mais baixa em relação aos mono-isômeros, sendo a seguinte ordem de formação 2,4-

$DMC_6 > 2,5-DMC_6 > 2,3-DMC_6 > 2,2-DMC_6 > 3,3-DMC_6 > 3,4-DMC_6$.
 Depois os isômeros são facilmente produzidos a partir de várias reações de isomerização (mecanismo PCP) tipo B de metilheptano (esquema da Fig.- 65, reações 2 e 9). Devido à transição mais volumosa dos estados intermediários de 2,2-DMC₆ e 3,3-DMC₆ e as limitações de espaços causados pela estrutura das argilas suas formações não são favorecidas. O 3-MC₇ é preferencialmente transformado em 3,4-DMC₆ e 2,4-DMC₆ (esquema da Fig.- 63, reações 6 e 7) e 4-MC₇ é transformado ao menos volumoso 2,3-DMC₆ via isomerização tipo B (esquema da Fig.- 63, reações 9).

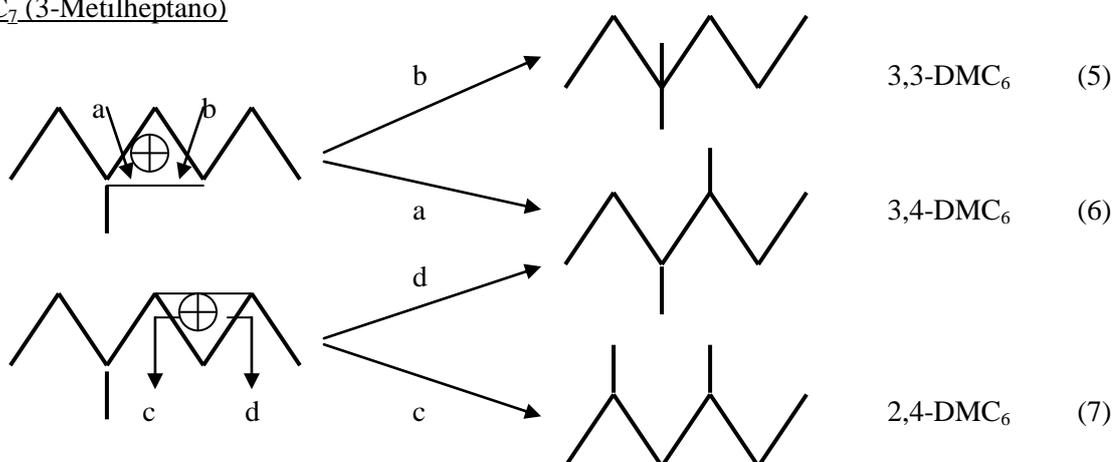
Tabela 14 – Distribuição dos di-isômeros do n-octano.

Argila	Montmorilonita Pilarizada	Estevensita Pilarizada
2,2-DMC ₆	1,63	1,81
2,3-DMC ₆	3,01	3,24
2,4-DMC ₆	5,42	5,71
2,5-DMC ₆	3,59	3,80
3,3-DMC ₆	1,42	1,54
3,4-DMC ₆	1,40	1,40

2-MC₇ (2-Metilheptano)



3-MC₇ (3-Metilheptano)



4-MC₇ (4-Metilheptano)

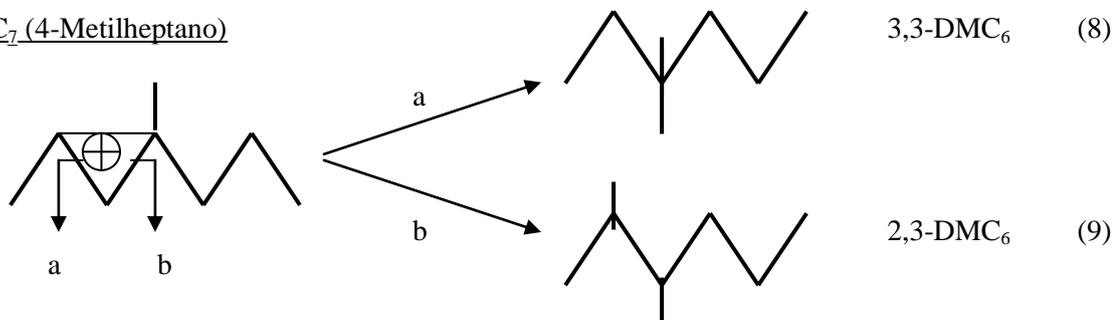


Figura 62 – Formação de Dimetilhexanos a partir de Monometilheptanos através de íons Carbônicos de Ciclopropano Protonado¹²⁴.

CAPÍTULO VII

7. CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que a matéria orgânica influencia na intercalação das argilas, sendo obtida estrutura final mais estável para as argilas intercaladas sem matéria orgânica;

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi observado que as argilas pilarizadas têm um maior afastamento intermelar em relação às argilas naturais, confirmando assim formação de pilar entre as lamelas, sendo que estas da PILE estão menos agregadas que as da PILM; sugerindo a formação de uma estrutura delaminada;

Os Espectros de Emissão das argilas pilarizadas impregnadas com Eu^{3+} indicam a coordenação do Eu^{3+} em um só sítio na estrutura das argilas pilarizadas. Uma melhor definição das bandas do espectro da PILM em relação à PILE se deve a uma restrição aos graus de liberdade do Eu^{3+} hidratado característicos do sítio ao qual o Eu^{3+} está ancorado;

A PILE apresenta área específica de $219 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro $0,187 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bem maiores que os valores encontrados para a PILM que foram de $106 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,108 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;

Comparando os espectros de infravermelho da PILM com os da PILE, ambas ácidas e contendo piridina adsorvida, constatou-se que a concentração de sítios de Brønsted são significativamente maiores na PILE;

A PILE apresentou atividade catalítica de cerca de 15% acima da capacidade da PILM, cujo máximo ficou em 50 % a 315°C , mas com

percentual de isomerização na ordem de 82%, cerca de 13% superior a PILE;

A produção de isômeros do tipo Mono e Di foram semelhantes para as duas argilas, sendo de 84% e 16% respectivamente.

Os isômeros predominantes para ambas às argilas foram 3-metilheptano e 2-4-dimetilhexano.

Apesar das atividades catalíticas das argilas pilarizadas não terem atingindo os mesmo níveis para zeólitas como a ZSM-22, os percentuais relativos de isomerização superam os valores reportados para essa zeólita, na temperatura na qual as atividades catalíticas atingiram valores máximos

BIBLIOGRAFIA

- ¹- Pinto, O. C. B. *Estrutura dos Argilominerais I*. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 1990
- ²- Besoain, E. *Mineralogia de Arcillas de Suelos*. San José, Costa Rica: Inst. Interamericano de Cooperacion para La Agricultura, 1985.
- ³- Souza Santos, P. *Ciências e Tecnologia de Argilas*. Vol. 1, 2^a edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.
- ⁴- Gomes, C. F. *Argilas – O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Guilbenkian, 1986.
- ⁵- Luna, F.J. ; Schuchardt, U., *Química Nova*, 22, 1,1999.
- ⁶- Grim, R. E. *Clay Mineralogy*, second edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.
- ⁷- Leite, S. Q. M.; Dieguez, L.C.; Gil, R. A. S. S. ; Meneses, S. M. C. *Química Nova*, 23, 2, 2000.
- ⁸- Pergher, S. B. C.; Corma, A.;Fornes, V. *Química Nova*, 22, 5,1999
- ⁹- H. W. van der Marel and H. Beutelspacher. *Atlas of Infrared Spectrscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, 1976.

- ¹⁰- Jelinek, Ludek ; I., Katsutoshi And M., Tohru. *Chemistry Letters*, 1, 65, 1999.
- ¹¹- *B. Técn. Petrobrás*, 31(2),143, abr./jun.1988.
- ¹²- Brindley, G.W.; Sempels, R.E. *Clay Miner.* 12, 229, 1977.
- ¹³- Lahav, N.;Shani, U.;Shabtai, J. *Clays Clay Miner.*,26, 107, 1978.
- ¹⁴- Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J. Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. In: Ress, L.V.C. (Ed), Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples. Heyden, London, 94, 1980.
- ¹⁵- Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J; Magee, J.S. US Patent 4, 176, 090, 1979.
- ¹⁶- Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J; Magee, J.S. US Patent 4, 248, 739, 1981.
- ¹⁷- Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J; Magee, J.S. US Patent 4, 271, 043, 1981.
- ¹⁸- Kloprogge, J.T. et al., *Applied Clay Science* 20, 157, 2002.
- ¹⁹- Pinnavaia, T. J.; Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems; Setton, R. Ed.,151, 1986.

- ²⁰- Figueras, F., *Catal. Rev. Sci. Engng.*, 30, 456, 1988.
- ²¹- W. Jones, *Catal. Today*, 2, 357, 1988.
- ²²- J. M. Adams, *Appl. Clay Sci.*, 2, 309, 1987.
- ²³- Occelli, M.L.; Auroux, A.; Ray, G.J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 43, 2000.
- ²⁴- Parry, E. P., *J.Catal.*, 2, 371, 1963.
- ²⁵- Pichat, P., Mathieu M. V., Imelik, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2611, 1969.
- ²⁶- Morterra, C., Cerrato, G., *Langmuir*, 6, 1810, 1990.
- ²⁷- Kline, C.H., Turkevich, J., *J. Chem. Phys.*, 12, 300, 1944.
- ²⁸- Wilmshurst, J.K.; Bernstein, H.J., *Can. J. Chem.*, 35, 1183, 1957.
- ²⁹- Pohle, K. W., Bräuer, P., *J. Catal.*, 77, 511, 1982.
- ³⁰- Lefrançois, M., Malbois, G., *J. Catal.* , 20, 350, 1971.
- ³¹- Knözinger, H., Specific Poisoning and Characterization of Catalytic Active Oxide Surface, IN: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, *Advance Catal.*, 25, 184,1976.

- ³²- Sutton, L. E., Tales of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Íons, *The Chemical Society*, Burlington House, London, 18, M120s, 1965.
- ³³- Ozin, G. A., Kuperman, A., Stein, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28, 359, 1989.
- ³⁴- Ligner, G., Mohan, R., Knittel, S., and Duportail, G., *Spectrochim. Acta, Part A*, 46, 797, 1990.
- ³⁵- Horrocks, W. De W., and Sudnick, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 334, 1979.
- ³⁶- Georges, J., *Analyst*, December, 118, 1481, 1993.
- ³⁷- Gillot, J. E. *Clay in Engeneering Geology*, Elsevier, New York, 1968.
- ³⁸- Barrera-Arellano, D. *Pesquisa Fapesp – Argila no Refino de Óleos Vegetais*, Out. 37, 1999.
- ³⁹- Suguio, K., *Introdução à Sedimentologia*, Ed. Edgard Blucher e Edusp, São Paulo, 1973.
- ⁴⁰- Benesi, H. A.; Winqvist, B.H.C., *Advances in Catalysis*, 27, 97, 1978.
- ⁴¹- Blucler, P. M., *Cerâmica*, julho, 1986.

- ⁴²- Pinnavaia, T. J.; *Science*, 220, 365, 1983.
- ⁴³- Helsen, J. *Journal of Chemical Education*, 59, 12, 1063, december, 1982.
- ⁴⁴- Prakash, K.; Jasra, R.V.; Bhat, T.S.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1040, 1995.
- ⁴⁵- Mokaya, R.; Jones, W., *J. Catal.*, 153, 76, 1995.
- ⁴⁶- Findik, S.; Gündüz, G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 9, 1145, 1997.
- ⁴⁷- Clarke, G. M., *Ind. Miner.*, 216, 25, 1985.
- ⁴⁸- O'driscoll, M., *Ind. Miner.*, 250, 43, 1988.
- ⁴⁹- Santarem, J., *Ind. Miner.*, 304, 35, 1993.
- ⁵⁰- Christidis, G. E.; Scott, P. W.; Dunham, A. C., *Appl. Clay Sci.*, 12, 329, 1997.
- ⁵¹- Foletto, E. L.; et al, *Materials Research*, 4, 3, 211, 2001.
- ⁵²- Hayashi, E.; et al, *Chemistry Letters*, 433, 1997.
- ⁵³- Varma, R. S.; Naicker, K. P., *Tetrahedron Letters*, 39, 2915, 1998.

- ⁵⁴- Ladavos, A. K.; et al, *Applied Clay Science*, 13, 49, 1998.
- ⁵⁵- Flessner, U.; et al, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168, 247, 2001.
- ⁵⁶- Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Mineral*, 62, 763, 1977.
- ⁵⁷- Lagaly, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 15, 875, 1976.
- ⁵⁸- Chaussidon, J.; Calvet, R.; *J.Phys. Chem.*,15, 2265, 1965.
- ⁵⁹- Sohn, J. R.; Lee, S.; *Langmuir*, 16, 5024, 2000.
- ⁶⁰- Chattopadhyay, S.; Traina, S. J.; *Langmuir*, 15, 1634, 1999.
- ⁶¹- Ynagisawa, T.; Shimizu, T.; Kurosa, T.; Kato, C.; *Bull. Chem. Soc Jpn.*, 63, 988, 1990.
- ⁶²- Vahedi-Faridi, Guggenheim, S.; *Clays Clay Miner.*, 45, 859, 1997.
- ⁶³- Haro, M. C. J.; Ruiz-Conde, A.; Pérez-Rodríguez, J. L.; *Clays Clay Miner.*, 46, 687, 1998.
- ⁶⁴- Corma, A.; *Chem. Rev.*, 95, 559, 1995.
- ⁶⁵- Lin, C-L.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater*, 3, 213, 1991.

- ⁶⁶- Deng, Z. Q.; Lambert, J. F.; Fripiat, J. J.; *Chem. Mater*, 1, 375, 1989.
- ⁶⁷- Martinez-Lorenti, M. A.; Battioni, P.; Kleemiss, W.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113, 346, 1996.
- ⁶⁸- Pinnavaia, T. J.; Raythatha, R.; Lee, J.G-S.; Halloranand, L. J.; Hoffman, J. F.; *J. Am. Chem Soc.*, 101, 6891, 1979.
- ⁶⁹- Giannelios, E. P.; Rightor, E. G.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3880, 1988.
- ⁷⁰- Usami, H.; Nakamura, T.; Makino, T.; Fujimatsu, H.; Ogasawara, S.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 94, 83, 1998.
- ⁷¹- Brien, S. O' ; Keates, J. M.; Barlow, S.; Druwitt, M. J.; Payne, B. R.; Hare, D. O' .; *Chem. Mater*, 10, 4088, 1998.
- ⁷²- Thomas, S. M.; Bertrand, J. A.; Occelli, M. L.; Stencel, J. M.; Gould, S. A. C.; *Chem. Mater*, 11, 1153, 1999.
- ⁷³- Thomas, S.; Bertrand, J. A.; Occelli, M. L.; *Chem. Mater*, 11, 184, 1999.
- ⁷⁴- Kwon, O-Y.; Shin, H-S.; Choi, S-W.; *Chem. Mater*, 12, 1273, 2000.
- ⁷⁵- Sugahara, Y.; Sugiyama, T.; Kuroda, K.; Kato, C.; *Clays Clay Miner*, 36, 343, 1988.

- ⁷⁶- Komori, Y.; Sugihana, Y.; Kuroda, K.; *Chem. Mater*, 11, 3, 1999.
- ⁷⁷- Shi, H.; Lan, T.; Pinnavaia, T.J.; *Chem. Mater*, 8, 1584, 1996.
- ⁷⁸- Laus, M.; Camerani, M.; Lelli, M.; Sparnacci, K.; Sandroloni, F.; *J. Mater. Sci.*; 33, 2883, 1998.
- ⁷⁹- Wang, Z.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater*, 10, 1820, 1998.
- ⁸⁰- Matsuyama, H.; Young, J. F.; *Chem. Mater*, 11, 16, 1999.
- ⁸¹- Fioungaris, K.G.; Karakassides, M. A.; Petridis, P.; *Chem. Mater*, 11, 2372, 1999
- ⁸²- Burnside, S. D.; Wang, H-C.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater*, 11, 1055, 1999.
- ⁸³- Ogawa, M.; Tsujimura, M.; Kuroda, K.; *Langmuir*, 16, 4202, 2000.
- ⁸⁴-Okamoto, M.; Nam, P. H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; *Nano Lett*, 1, 295, 2001.
- ⁸⁵- Ohtsuka, K.; *Chem. Mater*, 9, 2039, 1997.
- ⁸⁶- Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Strat, V. L.; *Chem. Mater*, 11, 2796, 1999.

- ⁸⁷- Mercier, L.; Detellier, C.; *Environ. Sci. Technol*, 29, 1318, 1995.
- ⁸⁸- Trombetta, M.; et al, *Applied Catalysis A: General*, 193, 55, 2000.
- ⁸⁹- A. Gil; L. M. Gandía; M. A. Vicente, *Catal. Rev.* 42, 145, 2000.
- ⁹⁰- Vaughan, D.E.W., *Catal. Today*, 2, 187, 1988.
- ⁹¹- Burch, R.; Warburton, C.I., *J. Catal*, 97, 511, 1986.
- ⁹²- Bartley, G.J.J., *Catal. Today*, 2, 233, 1988.
- ⁹³- Kikuchi, E.; Matsuda, T., *Catal. Today*, 2, 297, 1988.
- ⁹⁴- Occelli, M.L.; Hsu, J.T.; Galya, L.G., *J. Mol. Catal.*, 33 371, 1985.
- ⁹⁵- Occelli, M.L.; Rennard, R.J., *Catal. Today*, 2, 303, 1988.
- ⁹⁶- H., Ming-Yuan; L. Zhonghui; M. Enze, *Catal. Today*, 2, 321, 1988.
- ⁹⁷- Figueras, F., *Catal. Rev. Sci. Engng.*, 30, 456, 1988.
- ⁹⁸- W. Jones, *Catal. Today*, 2, 357, 1988.
- ⁹⁹- J. M. Adams, *Appl. Clay Sci.*, 2, 309, 1987.

- ¹⁰⁰- J.T., Klopogge, *J. Porus Mater*, 5, 5, 1998.
- ¹⁰¹- Souza Santos, P. *Ciências e Tecnologia de Argilas*. Vol. 3, 2^a edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.
- ¹⁰²- Moreno, S.; Kou, R.S.; Poncelet, G. *J. of Catalysis*, 162,198,1996.
- ¹⁰³- Serra, O. A.; et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 225, 63, 1995.
- ¹⁰⁴- Moreno, S.; Kou, R.S.; Poncelet, G., *J. Phys. Chem.*, B, 101, 1569, 1997
- ¹⁰⁵- Gallego, M. R.; *La Difracción de los Rayos X*; Alhambra; Madrid, 1982.
- ¹⁰⁶- Dyer, R.; *Applications of Absortion Spectroscopy of Organic Compounds*; Prentice-Hall, London, 22, 1965.
- ¹⁰⁷- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara-Koogan S.A., Rio de Janeiro, 65, 1979.
- ¹⁰⁸- Giolito, I.; *Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 13, 1974.
- ¹⁰⁹- Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 38, 1881, 1985.

- ¹¹⁰- Manual de Caracterização de Catalisadores. Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP),1995.
- ¹¹¹- Goodhew, P. J. e Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, Taylon & Frances, London, 1988.
- ¹¹²- Benvenutti, E.V., “Antimônio (V) Disperso na Superfície de Sílica Gel, Sítese Caracterização e propriedades”, Tese de Doutorado, Campinas, São Paulo, 1993.
- ¹¹³- Gibb, T.C., Principles of Mössbauer Spectroscopy”, Chapman and Hall, London, 1976.
- ¹¹⁴- Gonser, U., “Mössbauer Spectroscopy”, Springer-Verlag, New.York, 1975.
- ¹¹⁵- Cohen, L.R., Applications of Mossbauer Spectroscopy, Academic press, London, Vol.1, 1976.
- ¹¹⁶- Araújo, M.B., Aplicação da Espectroscopia Mössbauer ao Estudo de Cerâmicas Indígenas, Tese de Mestrado, Fortaleza-Ce, 1979.
- ¹¹⁷- Willian de W. Harrocks, Jr. And Michael Albin, Prog. Lanthonide Ion Luminescence in Coordination Chemistry and Biochemistry, Inorg. Chem. 31, 1, 1984.

- ¹¹⁸- Harris, D. C.; "Quantitative Chemical Analysis"; W. H. Freeman and Company; New York; N.Y.; 1991.
- ¹¹⁹- Moreno, S.; Kou, R.S.; Poncelet, G., *J. Phys. Chem., B*, 101, 1569, 1997.
- ¹²⁰- Sychev, M.; Beer, V. H. J.; Van Santen, R. A., *Microporous Materials*, 8, 255, 1997.
- ¹²¹- Toranzo, Ricardo, et al, *Microporous and Mesoporous Materials*, 173, 173, 1998.
- ¹²²- Aceman, S.; Lahav, N.; Yariv, S., *Applied Clay Science*, 17, 99, 2000.
- ¹²³- Falaras, P., et al, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 486, 156, 2000.
- ¹²³- Sadek, O.M.; Mekhemer W. K., *Thermochimica Acta*, 370, 57, 2001.
- ¹²⁴- R.W. Moony; A.G. Keenan; L.A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1371, 1952.
- ¹²⁵- J.L. Bishop; C.M. Pieters; J.O. Edwards, *Clays Clay Minerals*, 42, 702, 1994.
- ¹²⁶- Nassar, E. J., Serra O. A., *Química Nova*, 21, 2, 1998.

¹²⁷- Del Rey-Perez-Caballero, F. J.; Poncelet, G., *Microporous and Macroporous Materials*, 37, 313, 2000.

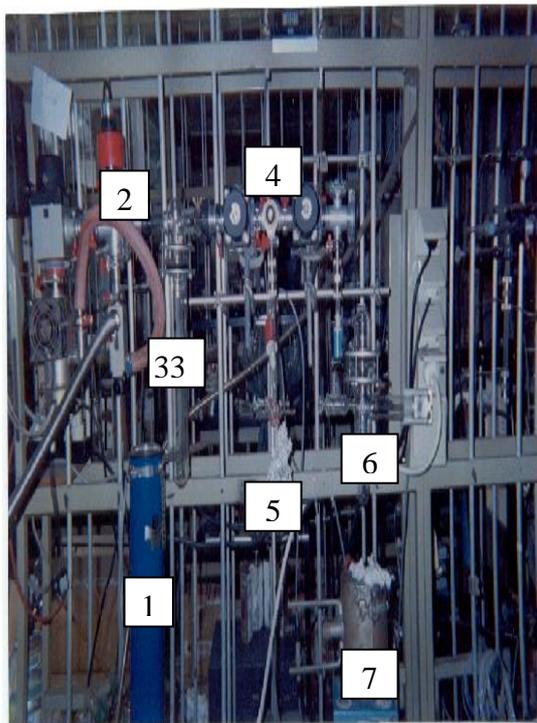
¹²⁸- C. A. Emeis, *J. Catal*, 141, 347, 1993.

¹²⁹- Zhang, W.; Smirniotis, P.G., *Journal of Catalysis*, 182, 400, 1999.

ANEXO

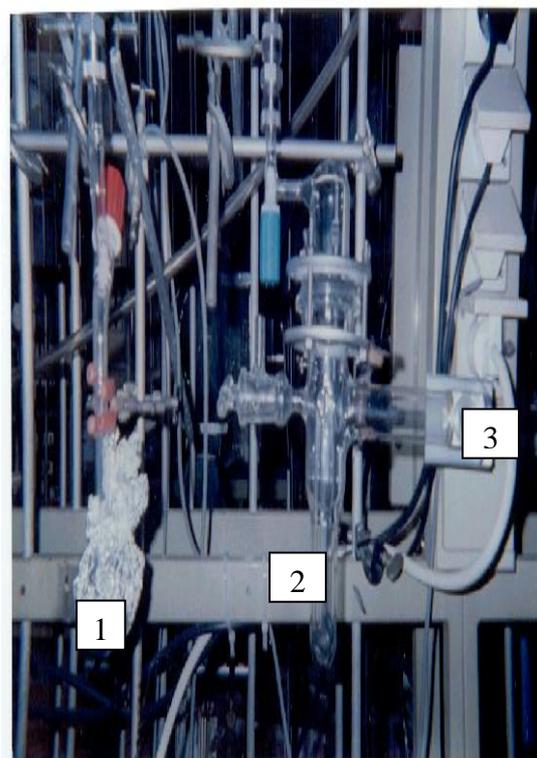
Fotos do Sistema para os Testes de Acidez das Argilas, com Adsorção de Piridina:

VISTA GERAL DO SISTEMA DE EVACUAÇÃO E SATURAÇÃO COM PIRIDINA



1. Diier
2. Manômetro
3. Trapp
4. Válvulas Diferenciais
5. Recipiente Contendo Piridina
6. Célula Espectroscópica
7. Forno

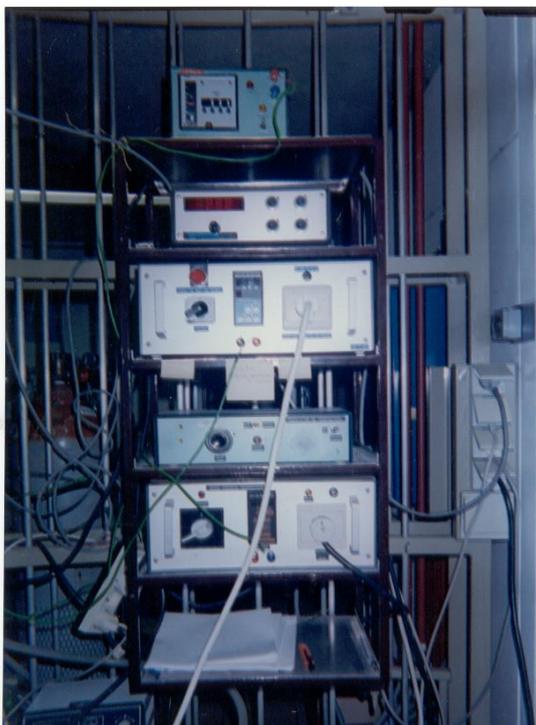
VISTA DETALHADA



1. Recipiente Contendo Piridina
2. Célula Espectroscópica em Posição Vertical para Degasagem sob Vácuo e Aquecimento
3. A Direita a Vista da Janela Espectrofotométrica de NaCl

OBS.: A Célula Espectroscópica é Colocada em Posição Horizontal Durante as Análises no Infravermelho

Fotos do Sistema para os Testes Catalíticos.



Reator n-Octano.

Compreensões prévias:

Gases:

H₂ (VJ1) Fechado.

He (nova direção) Aberta para saída: 4bmin.

Ar (C₈) Aberta para saída: 3bmin.

H₂ (n-Octano) Aberta para saída: 3bmin.

N₂ () Aberta para saída: 5bmin

Chaves:

Todas as chaves grandes para baixo.

Chave de mão fechada.

Chaves de manejos em paralelo, para cima.

Outros:

Controladores de Temperatura caixa funcionando (70°C e 100°C).

Banho-Maria fechado (e banho de água).

Controlador do forno fechado.

Suficiente papel no registrador (200 folhas são o total).

Introdução reator:

Verifica-se precisamente a carga do reator.

Introduzem-se os termopares no centro e até mais abaixo do leito.

-

-

Pré-tratamento (chave de mão fechada):

Chave pré-tratamento – passa o ar (1bar).

Controla a temperatura do forno: 1) 390; 2) 420; 5) 10.0.

Observa-se a hora. Espera 1:30h antes de seguir.

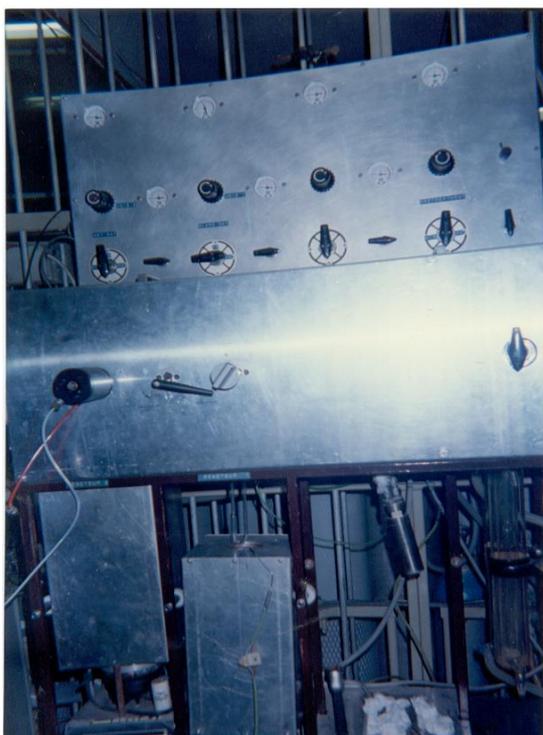
Chave de He ao lado do reator

Chave PRETRATAMENTO (↑) He durante 3 minutos, durante os quais:

Abrir H₂ em azul (VJ1); Acender o banho-maria. Transcorrido os 3 minutos

Chave PRETRATAMENTO (→) He (durante 1h) Compressão 1bar.

Anotar a hora_____.



Acendimento do Detector:

Abrir a chave.

Confirmar se He está aberto, na caixa lateral, 0,75bar.

Na abertura do cromatógrafo He a 120kPa.

Na abertura do cromatógrafo, empurra o botão de ignição para baixo (o filamento se torna vermelho e veja se acendeu a chama).

Confirmar diretamente a esquerda do espelho.

Colocar o ponto do saturador:

Confirmar que o banho-maria alcançou aos 48°C.

Chave GLASS SAT passa de fechada a H₂ (↓)→(→).

Quantidade de corrente no canal 2, compressão estabilização 29.0, e uma vez conseguido, abrir simultaneamente as duas chaves.

(Limpeza da Coluna)

Confirmar se estão saindo borbulhas pelo saturador.

START PRGM – Observa-se que se abre a válvula automática quando as borbulhas saem pelo saturador.

Após a hora de pré-tratamento com H₂:

Apaga-se o controlador de temperatura do forno, baixa-se o forno uns 12cm e esfria-se com ar comprimido.

Controlar a temperatura do forno.

Se a temperatura marcada é inferior a 110°C (normalmente é inferior a 90°C).

Subir o forno, submetendo bem abaixo os termopares (usar um trape para colocar os termopares na posição correta).

Reprogramação do controlador de temperatura: 1) 150°C; 2) 420°C; 5) 5°Cmin⁻¹.

Espera a estabilização da temperatura (10' a 30') a 150°C-151°C.

Olhar os cromatogramas registrados durante a limpeza da coluna.

(Ao menos deve haver 2)

— -6
— -10

Deve haver uma boa linha de base sem oscilações.

SATURAÇÃO:

Para começar não deve haver injeções em curso.

STOP PRGM (deve-se verificar que a válvula 6 está fechada).

Abrir chave de mão (↓) ON.

Cambiar PRETRATAMENTO de H₂ fechado (↓), esperar 30''.

Indica-se no papel "Saturação".

STOP PRGM.

Espera-se que apareça valor total de injeções de 5000 (isto leva ~ 1:25h).

Controlar a temperatura do forno (não importa que está injetando de novo).

5)0,3 se não há oscilação/ 0,2 se há oscilação.

1)320 se não há oscilação (20°C mais a temperatura do último pico).

2)420 (não se novo).

Deixa-se medindo: ~8:30h se não há oscilação;
~15:00h se há oscilação.

Comprova-se o fim deste teste porque de n-Octano(22,8).

Terminado a reação:

STOP PRGM.

a) Espera-se fim da injeção.

b) STOP RUN – Tecla vermelha.

Apagar o controlador do forno.

Desligar o banho-maria.

Confirmar que chaves e gases se encontram como em condições iniciais.