

PILARIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONITA UTILIZANDO ACETONA COMO AGENTE EXPANSOR

Pillarization of a Bentonite Clay using Acetone as Swelling agent

BERTELLA, F.

LOPES, C. W.

PENHA, F. G.

PERGHER, S. B. C.

Recebimento: 25/08/2011 – Aceite: 11/10/2011

RESUMO: Uma argila bentonita foi pilarizada com polihidroxicações de Al utilizando soluções de acetona como agente expensor. Foram utilizadas diferentes concentrações de acetona (75, 50, 25 e 0%), a fim de verificar a melhor relação a ser utilizada. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e análise textural por adsorção de N_2 . Evidenciou-se que todos os materiais foram pilarizados, obtendo espaçamentos basais da ordem de 18 Å. Pelas análises de adsorção de N_2 , observou-se que os materiais apresentaram isotermas do tipo IV. As amostras apresentaram altas áreas específicas (todas maiores que 200 m²/g), sendo que esse valor deve-se à elevada microporosidade criada com o processo de pilarização. Entretanto, os melhores resultados foram obtidos com as relações de 25 e 50% de acetona. Esses resultados são promissores na síntese de argilas pilarizadas em grande escala, pois ao utilizar acetona como agente expensor, diminui-se os tempos de filtração e a argila torna-se mais fácil de ser manuseada.

Palavras-chave: Argilas. Pilarização. Acetona.

ABSTRACT: A bentonite clay was pillared with Al polyhydroxocations using solutions of acetone as swelling agent. Different concentrations of acetone (75, 50, 25 and 0%) were used to verify the best value to be employed. The materials were characterized by X ray diffraction and textural analysis by adsorption of N_2 . It could be seen that all materials were pillared with basal spaces of approximately 18 Å. Analysis by adsorption of N_2 showed materials with isotherms of type IV. The samples presented high specific areas (all of them bigger than 200 m²/g), and this value is due to the high microporosity

created by the pillarization process. However, the best results were obtained with 25 and 50% acetone solutions. These results are promising in the synthesis of pillared clays at a big scale, because using acetone as a swelling agent, filtration time is reduced and the clay became easier to be handled.

Keywords: Clays. Pillarization. Acetone.

Introdução

A evolução humana tem sido limitada ao uso de materiais disponíveis. A argila é um destes materiais e vem sendo utilizada há milhares de anos, principalmente na produção de produtos estruturais como tijolos e telhas. É uma das substâncias naturais de interesse industrial da maior importância e variados produtos se fazem a partir dela ou com a sua ajuda. Assim, a utilização da argila na indústria é de grande valor econômico.

Bentonitas (argilas esmectíticas) são amplamente utilizadas na indústria, sendo que suas aplicações estão associadas à sua capacidade como adsorvente e espessantes e estas propriedades podem ser incrementadas por tratamentos térmicos e químicos (PEREIRA, 2008).

A importância destas argilas está refletida no seu largo uso em aplicações industriais e ambientais. Alguns exemplos são: a) como agente tixotrópico para perfuração rotativa de poços; b) agente aglomerante de areia de moldagem para fundição; c) em engenharia civil; d) como agente descorante de óleos vegetais, animais e minerais; e) como adsorvente e na obtenção de argilas pilarizadas; entre diversas outras aplicações (PEREIRA, 2008).

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam, principalmente quando modificadas, resultam em atração científica e industrial. Argilas podem ser utilizadas como catalisadores em processos industriais

de craqueamento de petróleo, por exemplo. Entretanto, somente a superfície externa do material é ativa na catálise, uma vez que moléculas volumosas não podem penetrar entre as suas camadas. Além disso, o caráter hidrofílico das camadas não permite o acesso de moléculas apolares, mesmo com dimensões reduzidas (FIGUEIREDO, 2009). Na tentativa de se obter materiais estáveis termicamente e com uma maior distância interlamelar, as argilas têm sido submetidas à troca iônica de cátions da argila, como Ca^{+2} e Na^+ , por cátions maiores, como por exemplo, polihidroxicações de Al, Zr, Ti e outros. O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo as camadas separadas e expondo as superfícies internas das argilas.

O interesse por argilas pilarizadas surge no desenvolvimento de “Fluid Cracking catalysts” (FCC) que sejam capazes de converter moléculas grandes existentes nas frações pesadas dos óleos (PERGHER; SPRUNG, 2005). As zeólitas, o FCC tradicional, contém poros relativamente pequenos de 6 a 9 Å, por isso requerem um pré-processamento das moléculas grandes antes de serem utilizadas. Vários estudos vêm sendo realizados na preparação de zeólitas com poros maiores ou com grande acessibilidade. Uma alternativa é a utilização de argilas pilarizadas que podem ter poros maiores que as zeólitas.

Pela variação do tamanho do pilar e/ou do espaçamento entre pilares, pode-se ter um tamanho de poro adequado para uma determinada aplicação, que não se restringe ao craqueamento catalítico (PERGHER; SPRUNG, 2005).

Diversos métodos e soluções pilarizantes, espécies de pilares e tipos de argila, têm sido relatados na literatura. Porém, a maioria desses trabalhos foi realizada com argilas pilarizadas preparadas em escala laboratorial, geralmente em poucas quantidades. Entretanto, alguns autores realizaram experimentos utilizando suspensões concentradas de argilas (SHOONHEYDT et al., 1993; SALERNO 2002; FURRER et al., 1992; SÁNCHEZ; MONTES, 1998; MORENO et al., 1997; SANABRIA et al, 2009; KALOIDAS et al., 1995; FETTER et al., 1997; OLAYA et al., 2009). Dessts, Storaro et al., 1996 descreveram a síntese de argilas pilarizadas com Al e Al/Fe em larga escala, porém utilizando uma solução 50% de água e 50% de acetona a fim de hidratar a argila na etapa de expansão. Verificou-se que as suspensões com acetona tornaram-se mais fáceis de manusear do que aquelas contendo apenas água. Desse modo, as etapas da síntese tornaram-se mais fáceis e rápidas de serem realizadas, particularmente quando grandes quantidades de argila foram utilizadas.

Assim, a proposta deste trabalho é preparar e caracterizar argilas pilarizadas, utilizando diferentes concentrações de acetona na suspensão de argila, a fim de determinar a melhor relação a ser utilizada para aumentar a escala de pilarização para uso industrial.

Material e métodos

A amostra utilizada neste estudo é uma argila bentonita, contendo a montmorillonita como argilomineral predominante. A primeira etapa da pilarização consiste na preparação do agente pilarizante. Para isto, foram utilizados 500 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L, e 250 mL de uma solução de cloreto de alumínio hexahidratado

($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), também de concentração 0,2 mol/L. A solução de hidróxido de sódio foi gotejada lentamente na solução de cloreto de alumínio, sob aquecimento a 60°C, e mantida à temperatura ambiente, sob agitação, durante 24 horas, conforme método descrito por LEITE et al., 2000. A relação molar OH/Al utilizada foi 2 (PERGHER et al., 1999). Todos os agentes pilarizantes utilizados foram sintetizados como descrito acima.

Para o preparo da suspensão de argila utiliza-se 3 g de argila para cada experimento, onde se variou a quantidade de acetona utilizada. No primeiro, denominado Ac75, 3 g de argila, foram deixadas em agitação durante 2 horas com uma solução contendo 75% de acetona PA e 25% de água destilada, utilizando uma relação de 1 g de argila para 100 mL de solução. Para os outros experimentos, Ac50, Ac25 e Ac0, foram utilizadas soluções contendo 50% de acetona e 50% de água para o primeiro; 25% de acetona e 75% de água para o segundo e 100% de água para o último.

Ao utilizar a concentração de 0,2 mol/L e 250 mL de solução de cloreto de alumínio e 3 g de argila, obteve-se a relação de 15 meqAl/g de argila seca, o que, segundo trabalho publicado anteriormente, é a relação mínima requerida para se obter uma boa distribuição de pilares (BERTELLA *et al*, 2009).

Após esse processo de expansão foi realizada a etapa de pilarização em si, que consiste na adição do agente pilarizante à suspensão de argila. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente, para que os cátions naturais da argila fossem trocados pelos oligômeros anteriormente preparados, obtendo-se uma argila intercalada. O sólido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até dar negativo para o teste de cloreto, seco a 60 °C, e posteriormente calcinado a 450 °C, gerando, então, a argila pilarizada.

Caracterização dos materiais:

As argilas natural e pilarizada foram caracterizadas por difração de raios X e análise textural por adsorção de N_2 . As análises de difração de raios X foram realizadas num aparelho Rigaku Miniflex II Desktop, utilizando radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas em ângulo de 2θ (1,5 a 65°), utilizando um tubo de raios X, voltagem de 30,0 (kV) e corrente de 15,0 (mA); velocidade de varredura de $5^\circ/\text{min}$ e 0,05 de passo.

Já as análises texturais por adsorção de N_2 foram realizadas por adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e. As amostras foram pré-tratadas 3h a 300°C , sob vácuo, antes da realização da análise. Depois do pré-tratamento foram realizadas as medições de adsorção/dessorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido.

A análise química qualitativa da argila natural foi realizada utilizando-se a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX). A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura equipamento JEOL - JSM 5800 com sistema de dispersão em energia com capacidade de detecção de elementos entre B e U, utilizando voltagem de aceleração de 3 KV com magnificação de 200 e 10.000 vezes.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da argila natural, onde se pode observar a presença de montmorillonita como argilomineral predominante, apresentando também quartzo como impureza. O primeiro pico (d_{001}) corresponde ao espaçamento basal

da argila e pode ser medido através da Lei de Bragg. Para esta argila, o valor calculado foi de $15,12 \text{ \AA}$. Segundo a literatura, quando o cátion intercalar é Na^+ o espaçamento basal pode ser de aproximadamente $12,5 \text{ \AA}$ e no caso de o cátion intercalar ser Ca^{+2} o espaçamento é de aproximadamente $15,5 \text{ \AA}$ (GOMES, 1988). Assim o Ca^{+2} está presente como cátion intercalar, conferindo um maior espaçamento entre as lâminas.

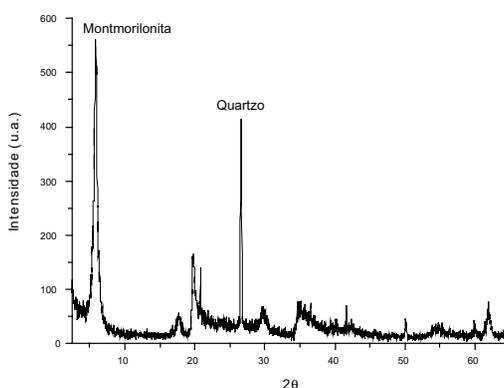


Figura 1 - Difratograma de raios-X da bentonita natural.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química por EDX para a amostra de argila natural, onde se observa que a argila é composta por aproximadamente 69% de sílica e aproximadamente 20% de Al_2O_3 , composições típicas de argilas montmorillonitas. Os outros compostos, Fe, Ca e Mg, foram detectados em pequenas quantidades. Em concordância com o difratograma de raios X da Figura 1, o Ca^{+2} está presente como cátion interlamelar. Ainda há a presença de magnésio na amostra, onde em montmorillonitas o Mg^{+2} pode estar presente substituindo o Al^{+3} nas folhas octaédricas. Já o ferro, presente em diversas formas minerais, pode interferir na acidez das argilas quando se trata da produção de catalisadores ácidos, podendo porém, ser lixiviado com tratamentos ácidos (LEITE et al., 2000).

Tabela 1 - Análise química da argila natural.

Compostos	Análise EDX (%)
SiO ₂	69,40
Al ₂ O ₃	19,95
Fe ₂ O ₃	2,88
CaO	3,25
MgO	4,52

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras pilarizadas através dos diferentes métodos de síntese. Observa-se que os difratogramas mostraram-se semelhantes entre si, sendo que os espaçamentos basais obtidos foram da ordem de 18 Å (Tabela 2). Ao comparar os espaçamentos basais das amostras pilarizadas com a amostra natural (15,12 Å), observa-se um aumento de aproximadamente 3 Å, o que comprova que as lamelas desses materiais estão intercaladas com pilares de Al. Observa-se ainda pela Figura 2 um “ombro” correspondente a um espaçamento de aproximadamente 9,7 Å, que é característico da argila calcinada, onde as lamelas se encontram colapsadas. Poderia ocorrer que o tratamento de troca catiônica dos oligômeros de Al com os cátions interlamelares (Ca²⁺) formasse um material composto de duas partes, uma pilarizada com espaçamento de ~18 Å e outra colapsada com espaçamento de ~9,7 Å.

Além disso, pode-se observar que as intensidades dos picos 001 para as amostras Ac25 e Ac50 são maiores do que para os outros materiais, indicando uma melhor pilarização, ou seja, esses materiais estão mais bem organizados do que os outros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ estão apresentadas na Figura 3. Observa-se que todas as amostras pertencem à classifi-

cação do tipo IV, segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), característica de materiais mesoporosos, podendo ou não conter microporos (GREGG; SING, 1982).

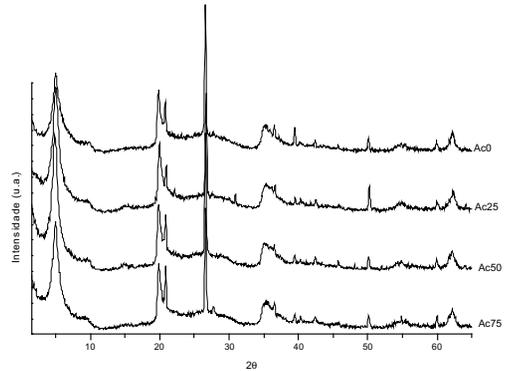


Figura 2 - Difratogramas de raios X das argilas pilarizadas.

Tabela 2 - Espaçamentos basais obtidos para as argilas pilarizadas e natural.

Amostras	d001 (Å)
Natural	15,12
Ac0	17,93
Ac25	17,72
Ac50	18,23
Ac75	18,01

Comparando as isotermas das argilas pilarizadas com a isoterma da argila natural, observa-se que o tratamento da argila natural com a solução oligomérica de Al dá lugar a um aumento considerável na quantidade de N₂ adsorvido. Para P/Po = 0,2, a quantidade de N₂ adsorvido pela argila natural é de 17,1, enquanto que para a argila pilarizada Ac25, por exemplo, é 75,7 cm³/g, ou seja, um aumento de aproximadamente 5 vezes.

As histereses obtidas são típicas de materiais lamelares pilarizados. Porém, observa-se que a curva de dessorção não coincide com a de adsorção em pressões relativas baixas, indicando que o nitrogênio fica retido no material.

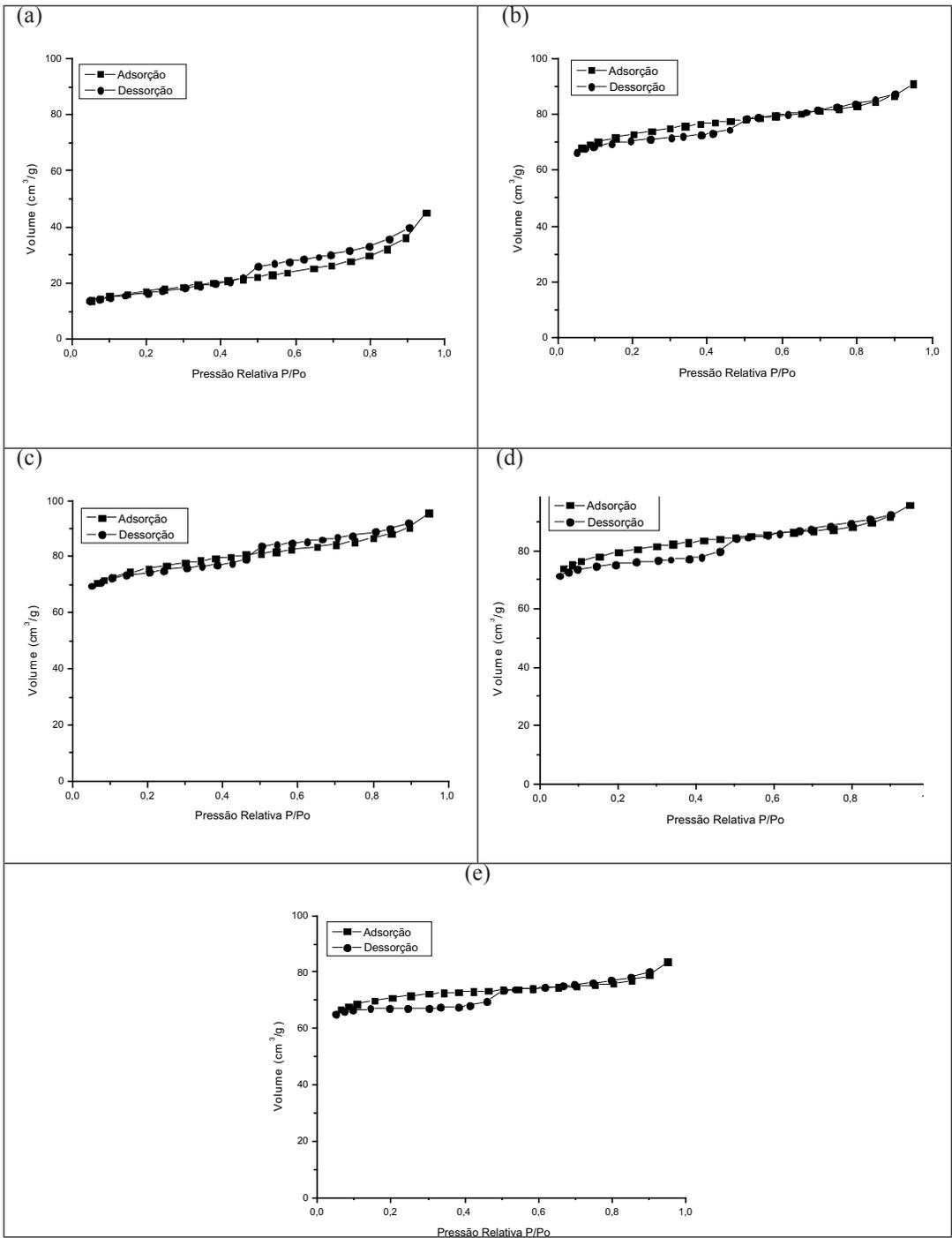


Figura 3 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das argilas: (a) natural, (b) Ac0, (c) Ac25, (d) Ac50 e (e) Ac75.

A partir dos dados da isoterma calculam-se a superfície específica e o volume de poro. A superfície específica total calcula-se segundo o método BET e o volume total é calculado a uma pressão parcial $P/P_0 = 0,95$. A superfície específica e o volume de microporo calculam-se pelo método t-plot. A superfície externa é a diferença entre a BET e

a de microporo, e compreende a contribuição de meso e macroporos. O volume de mesoporos calcula-se pelo método BJH. O volume de mesoporos calcula-se a partir da curva de dessorção da isoterma, enquanto o volume total calcula-se no tramo de adsorção. Estes dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Superfície específica e volume de poro calculados a partir da isoterma de adsorção para as amostras preparadas.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{Ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)
Natural	58,0	18,8	39,2	0,070	0,010	0,056
Ac0	225,1	184,4	40,6	0,140	0,095	0,042
Ac25	233,9	191,8	42,0	0,147	0,099	0,043
Ac50	245,1	205,0	40,0	0,148	0,106	0,043
Ac75	215,8	194,7	21,0	0,129	0,101	0,037

Observa-se que ocorreu um aumento significativo da área superficial específica BET (soma da área de microporos mais a área externa) da bentonita após as pilarizações, sendo que a área BET da Ac25 é aproximadamente 4 vezes maior que a área BET da argila natural, por exemplo. Pode-se observar também que a maior contribuição para os elevados valores de área BET das argilas pilarizadas deve-se ao aumento da área de microporos do material, o que é característico de argilas pilarizadas (PERGHER; SPRUNG 2005; STORARO *et al*, 1996). O volume total de poros aumentou nos processos de pilarização, sendo que os materiais Ac25 e Ac50 obtiveram volumes de poro ligeiramente maiores que Ac0 (utilizando apenas água para expandir a argila). Porém, observa-se que ao utilizar 75% de acetona e 25% de água (Ac75) ocorreu uma diminuição na maioria das propriedades texturais avaliadas. Isso indica que quantidades acima de 50% de acetona não são ideais para este processo.

Quanto ao volume de microporos, para as argilas pilarizadas, observa-se um aumento

de aproximadamente 10 vezes em relação à argila natural. Em consequência deste aumento no volume de microporos, a área de microporos desses materiais é aproximadamente 10 vezes maior ao se comparar com a argila natural.

Pela análise dos resultados verifica-se que tanto as misturas acetona/água quanto a amostra que utilizou apenas água para expandir a argila, obtiveram resultados semelhantes, seja por DRX ou por análise textural por adsorção de N₂. Entretanto, os materiais Ac25 e Ac50 apresentaram as maiores áreas, o que é condizente com os resultados de DRX, onde essas amostras apresentaram picos 001 mais intensos, indicando que esses materiais estão melhor pilarizados do que os outros. Além disso, as suspensões contendo acetona são menos viscosas e mais fáceis de manusear. Acredita-se que isso possa estar relacionado com o tipo de ligações intermoleculares existentes, já que a água realiza pontes de hidrogênio, o que faz com que essa seja mais viscosa do que a acetona. Consequentemente, operações como filtração e lavagem foram

mais fáceis e rápidas de serem realizadas com as argilas que utilizaram acetona. Assim, experimentos em larga escala poderiam ser realizados utilizando na suspensão de argila 25 ou 50% de acetona, a fim de reduzir os tempos de filtração, o que é particularmente importante em um processo industrial.

Conclusões

Os processos de pilarização proporcionaram materiais com maiores conteúdos de Al, sendo que os espaçamentos basais obtidos foram da ordem de 18 Å, indicando a formação de materiais com suas lâminas separadas por pilares. Esta separação das lâminas foi a responsável por proporcionar uma microporosidade adicional nos materiais

e, conseqüentemente, um aumento da superfície específica de 58 até ~200 m²/g.

Quanto às relações acetona/água, resultados semelhantes foram obtidos entre as amostras. Apenas a argila que utilizou 75% de acetona obteve resultados de análise textural por adsorção de N₂ ligeiramente menores que os outros. Entretanto, as amostras Ac25 e Ac50 mostraram-se muito eficientes no processo de filtração, por exemplo, pois a presença da acetona proporcionou reduções significativas no tempo de filtração. Esses resultados são bastante promissores para estudos de síntese de argilas pilarizadas em larga escala, pois um dos maiores problemas de se expandir esse processo para uma escala industrial, é a demora em processos como filtração o que pode ser evitado, ou então diminuído, ao utilizar uma solução acetona/água.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim.

AUTORES

Francine Bertella - Aluna do curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim. E-mail: francinebertella@gmail.com

Christian Wittee Lopes - Aluno do curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Química/URI – Campus de Erechim

Fabio Garcia Penha - Professor, Pesquisador, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal- RN.

Sibele B. C. Pergher - Professora, Pesquisadora, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal- RN. E-mail: sibelepergher@gmail.com

REFERÊNCIAS

- BERTELLA, F.; et al. Pilarização de argilas montmorillonitas com Polihidroxicações de Alumínio com diferentes relações de meq Al/g de argila. **Anais do 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso de Catálise do Mercosul**. Armação dos Búzios – RJ, setembro/2009. CD ROM.
- FETTER, G.; et al. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, p. 41-45, 1997.
- FIGUEIREDO, F. C. A. Tese de Doutorado, **A Hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2009.
- FURRER, G.; et al. On the Chemistry of the Keggin Al₁₃ Polymer. Acid-Base Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 149, n. 1, 1992.
- GOMES. C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457, 1988.
- GREGG, S. I.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press: London, 1982.
- KALOIDAS, V. et al. Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level. **Microporous Materials**, v.5, p. 97-106, 1995.
- LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Quím. Nova**, v. 23, n. 3, p. 297-302, 2000.
- MORENO, S.; et al. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production. Characterisation and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v.165, p. 103-114, 1997.
- OLAYA, A.; et al. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. **Catalysis Communications**, v.10, p. 697-701, 2009.
- PEREIRA, K. R. de O. Tese de Doutorado, **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argila do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2008.
- PERGHER, S. B. C.; et al. Materiales laminares pilareados: Preparación y propiedades. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 693-709, 1999.
- PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxicações de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Quím. Nova**, v. 28, n. 5, p. 777-782, 2005.
- SALERNO, P.; MENDIOROZ, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 115-123, 2002.
- SANABRIA, N. R.; et al. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, p. 243-249, 2009.

SÁNCHEZ, A.; MONTES, M. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 117-125, 1998.

SCHOONHEYDT, R. A.; et al. The Al pillaring of clays. Part 1. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, p. 598-607, 1993.

STORARO, L.; et al. Preparation of hydroxyl Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. **Microporous Materials**, v. 6, p. 55-63, 1996.