

Preparação de Argilas com Pilares (PILCs) a partir de Materiais de Origem Portuguesa

MANUELA BROTAS DE CARVALHO*, JOÃO PIRES DA SILVA*
ANA PAULA DE CARVALHO*

As argilas com pilares - PILCs do acrónimo inglês para "*pillared clays*" - são materiais microporosos com poros de aberturas da mesma ordem de grandeza das dimensões das moléculas, obtidas por intercalação com espécies inorgânicas de argilas naturais, fundamentalmente montmorilonites, sendo consideradas como sólidos promissores do ponto de vista da adsorção e da catálise.

Estes materiais preparam-se a partir de minerais de argila com estrutura laminar do tipo 2:1, as quais são constituídas pela repetição de camadas estruturais formadas por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica intermédia.

A composição química deste tipo de argilas pode considerar-se derivada da da pirofilite - $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - por substituição isomórfica, na folha tetraédrica do Si^{4+} por Al^{3+} , e na folha octaédrica do Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} sendo as cargas negativas da rede compensadas por cationes alcalinos ou alcalino-terrosos localizados, em geral, nos espaços intercamadas e, em princípio, intercambiáveis.

As argilas do tipo 2:1 que podem dar origem a PILCs caracterizam-se por serem expansíveis na presença de moléculas polares. Com efeito o espaçamento basal, ou seja, a espessura da unidade estrutural, constituída por uma camada e pelo espaço intercamadas, pode variar neste tipo de argilas entre 10 e 17,5 Å, dependendo do tipo de cationes e das moléculas intercaladas.

Nas argilas do tipo 2:1 destaca-se o grupo das esmectites e, dentro deste, as montmorilonites pela sua relativa abundância, propriedades de troca iónica e expansibilidade. São estas propriedades que estão na base da transformação destas argilas em materiais não expansíveis mas com porosidade permanente.

Em meados da década de setenta começaram a surgir na literatura estudos de intercalação de montmorilonites, nomeadamente sobre a introdução nos espaços interlaminares

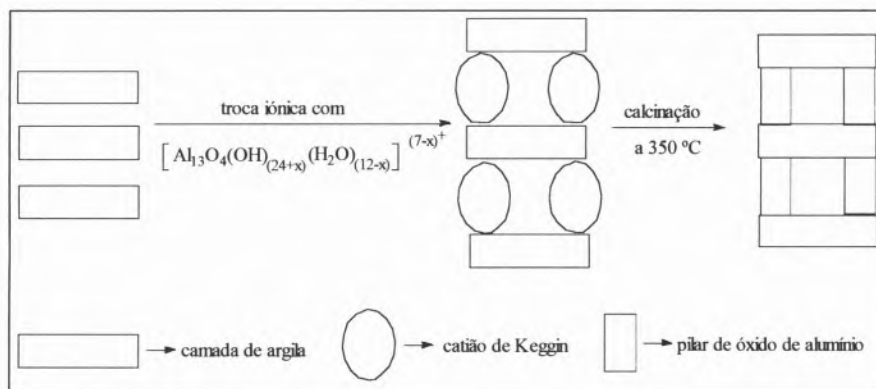


Fig. 1 - Esquema de obtenção de argilas com pilares

de óxidos com propriedades ácidas, com o objectivo principal de obter catalisadores com poros mais largos, para serem empregues nas reacções de "cracking" das fracções mais pesadas do petróleo (1).

O elemento mais estudado foi, sem dúvida, o alumínio o qual dá origem em solução a cationes oligoméricos de fórmula geral $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{(24+x)}(\text{H}_2\text{O})_{(12-x)}]^{(7-x)+}$, (iões de Keggin) com uma dimensão estimada da ordem dos 10 Å, que podem substituir os cationes de troca da argila, dando origem por calcinação aos correspondentes pilares de óxido de alumínio, conforme esquematizado na Fig. 1.

As argilas com pilares apresentam, em relação a outros materiais microporosos, com estruturas regula-

res, nomeadamente os zeólitos, a possibilidade de terem cavidades de maiores dimensões, tendo porém limitações em relação à estabilidade térmica e hidrotérmica. Se por um lado se tem tentado melhorar a estabilidade destes materiais, por outro têm sido consideradas outras reacções químicas que decorram em condições mais suaves, e em que estes materiais possam ter interesse como catalisadores de "hydrocracking", hidroisomerização, desidratação, alquilação e oxidação etc., conforme revisto em (2). Mais recentemente as argilas com pilares têm também sido investigadas em processos que têm em vista a separação ou descontaminação de gases por peneiração molecular (3, 4).

Neste trabalho resumem-se al-

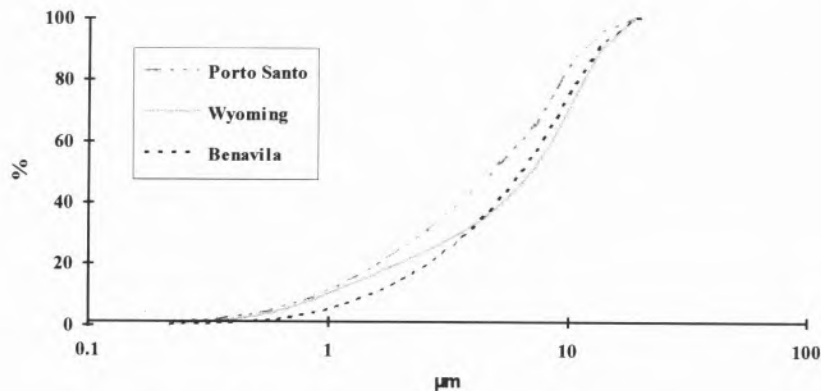


Fig. 2 - Curvas integradas das distribuições granulométricas das fracções argilosas estudadas.

guns resultados de um estudo sobre intercalação de argilas portuguesas provenientes de Benavila (Alentejo) e da Ilha de Porto Santo, bem como de uma argila proveniente de Wyoming, frequentemente citada na literatura, e que nalgumas situações se utilizou como referência.

A partir de solos argilosos, por sucessivas operações de peneiração, decarbonatação e sedimentação, obtiveram-se amostras constituídas por partículas inferiores a $20\mu\text{m}$ e com uma distribuição granulométrica conforme apresentada na Fig. 2.

Desta análise conclui-se que dos três materiais a argila proveniente de Porto Santo é a mais rica em fracções de granulometria mais fina.

A difracção de raios X das amostras assim obtidas revelou, por um lado, a ausência de materiais contaminantes como calcite, quartzo e feldspato e, por outro, permitiu concluir que as amostras são constituídas principalmente por esmectites dioctaédricas (5).

Procedeu-se então a um estudo de optimização do processo de intercalação, a partir de um protocolo baseado na literatura (6,7), avaliando-se o êxito da intercalação através da determinação do espaçamento basal (d_{001}) por DRX e da "área específica equivalente" (A_{BET}) por adsorção de azoto a -196°C . Detalhes experimentais encontram-se descritos em (5).

O protocolo base, usado nos ensaios de intercalação, está esquematizado na Fig. 3. Em relação a este procedimento inicial foram modificados diferentes parâmetros conforme se apresenta na Tabela 1, a qual resume, a título de exemplo, os resultados referentes à amostra de Benavila a que corresponde inicialmente um valor de $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ e uma A_{BET} de $49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Na Tabela anterior verifica-se que, de um modo geral, as A_{BET} variam monotonamente com os valores de d_{001} . As excepções resultam, naturalmente, de outros factores que, para além do espaçamento basal, também determinam a área específi-

ca, tais como, a cristalinidade das amostras, a regularidade e/ou distância entre os pilares, etc..

Assim, tendo presente a variação dos dois parâmetros, d_{001} e A_{BET} , e principalmente deste último, chegou-se à conclusão que se deve proceder a algumas alterações ao protocolo inicial nomeadamente refluxar a sol. III antes do envelhecimento, repetir as lavagens até que a condutividade da solução sobrenadante seja inferior a $1\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$, não alterar o pH da sol. II e não envelhecer para além de 18 h.

Constatou-se também que o método de secagem das amostras, executado quer por simples secagem em estufa a 50°C , quer por liofilização, se reflectiu nas propriedades de textura do produto final, como se conclui da Tabela 2.

No caso das "argilas com pilares", a porosidade advém de várias componentes: para além da correspondente aos microporos criados por intercalação existe uma porosidade que resulta fundamentalmente de dois tipos de agregação das partículas primárias, por associação face-a-face ou face-bordo, produzindo poros, respectivamente, de menor e maior

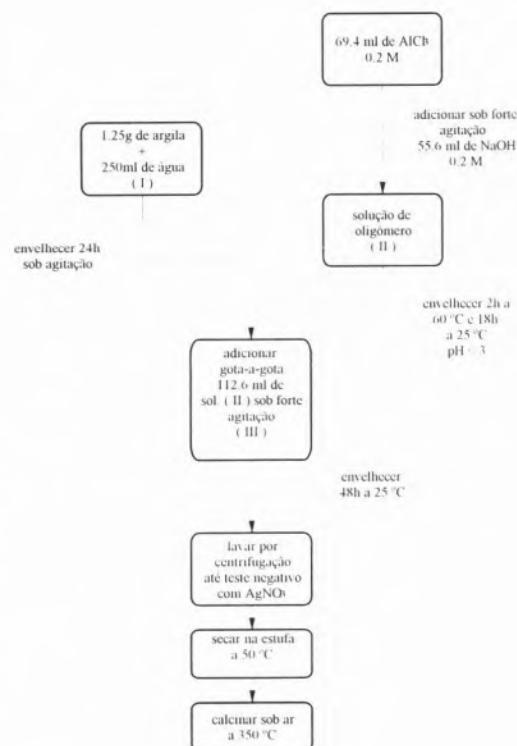


Fig. 3 - Protocolo base usado nos ensaios de intercalação

Tabela 1 - "Áreas específicas equivalentes", A_{BET} , e espaçamentos basais, d_{001} , das amostras intercaladas a partir da argila de Benavila com o protocolo inicial (*) correspondente ao descrito na Fig. 3 e modificado conforme se indica

envelhecimento		pH da sol. II	lavagem da argila intercala	$d_{001} / \text{\AA}$	$A_{\text{BET}} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
sol. II	sol. III				
Protocolo descrito na Fig. 3				15.7 (*)	132 (*)
“	48h a 25°C	“	“	14.7	171
“	1 semana a 25°C	“	“	16.4	192
2h a 60 °C + 1 semana a 25°C	“	“	“	16.0	185
“	“	“	< 1 mSm ⁻¹	18	230
2h a 60 °C + 18h a 25 °C	3h a 80 °C c/ refluxo + 18h a 25 °C	“	“	18.8	267
“	“	acerto até pH = 6	“	17.3	257

Tabela 2. "Áreas específicas equivalentes" das PILCs secas por diferentes procedimentos

	A_{BET} / m^2g^{-1}		
argila	Benavila	Porto Santo	Wyoming
estufa a 50°C	257	282	228
com liofilização	302	252	270

dimensão.

Enquanto o processo de secagem na estufa favorece a agregação face-a-face, a liofilização, pelo contrário, favorece a agregação face-bordo (8). Por outro lado a importância relativa destes dois tipos de associação depende das dimensões e da morfologia das próprias partículas, sendo a agregação face-a-face favorecida, em princípio, nas partículas de maiores dimensões.

A "área específica" A_{BET} resultante deste complexo sistema de poros é, segundo a literatura, inferior quando as amostras são liofilizadas (8). Isto sucede quando a criação de poros mais largos durante a secagem por liofilização não compensa, em termos de área específica, a diminuição dos poros mais estreitos resultante das associações face-a-face.

No presente estudo esta situação ocorre com a argila de Porto Santo, porém o contrário sucede com as amostras de Benavila e Wyoming. Este resultado pode justificar-se considerando que as argilas de Benavila e Wyoming, que têm uma granulometria superior à argila de Porto Santo (Fig. 1), preservam, mesmo após a liofilização, uma quantidade significativa de agregados de partículas associadas face-a-face bem como a microporosidade daí resultante.

Como conclusões deste estudo, verificou-se que as argilas portuguesas provenientes de Benavila e da Ilha de Porto Santo, são materiais de partida apropriados para a obtenção de "argilas com pilares", tendo-se obtido valores de áreas específicas superiores a $250 m^2g^{-1}$, comparáveis aos obtidos nas amostras preparadas

com a argila de Wyoming frequentemente estudada neste tipo de trabalhos.

Neste sentido pode considerar-se que este estudo contribui para a valorização de materiais argilosos nacionais a partir dos quais se poderão obter "argilas com pilares" com eventual aplicação como adsorventes ou catalisadores.

Agradecimentos

Este trabalho foi efectuado no âmbito do projecto STRDA/C/CTM/662/92. Agradece-se a colaboração do Prof. Silvério Prates da FCUL na selecção das amostras de partida.

* Departamento de Química e Bioquímica
da Faculdade de Ciências de Lisboa,
R. da Escola Politécnica, 58, 1250 Lisboa

BIBLIOGRAFIA

1. D.E.W. Vaughan, *Catalysis Today*, **2** (1988) 187.
2. R. Szostak, C. Ingram, *Catalysis by Microporous Solids*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. **94**, H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Eds.), Elsevier Science B.V. (1995).
3. M.S.A. Baksh, R.T. Yang, *AIChE Journal*, **38**(9) (1992) 1357.
4. P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Materials*, **6** (1996) 27.
5. M. Brotas de Carvalho, J. Pires, A.P. Carvalho, *Microporous Materials*, **6** (1996) 65-77.
6. C. Pesquera, F. Gonzalez, I. Benito, S. Mendioroz, J.A. Pajares, *Applied Catalysis*, **69** (1991) 97.
7. M. Sérgio, W. Diano, *Proc. XII Simpósio Iberoamericano de Catálise*, 1990 p. 458.
8. T.J. Pinnavaia, M.S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *Journal of Molecular Catalysis*, **27** (1984) 195.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutoímetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

Ensino Secundário e Superior
Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal