

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE UMA ARGILA  
PARANAENSE PILARIZADA COM POLIHIDROXICÁTIÓNS DE  
ALUMÍNIO

SIBELE PERGHER

Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

*Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como parte  
dos requisitos necessários para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química área  
de Desenvolvimento de Processos.*


MARINGÁ – PR

1993

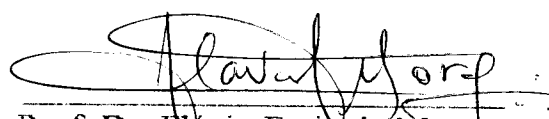
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA

Este é o exemplar definitivo da dissertação de Mestrado apresentada por Sibebe Berenice Castellã Pergher perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 08 de novembro de 1993.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Renato Sprung

  
Prof. Dr. Dilson Cardoso

  
Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes

*Dedico minha dissertação de mestrado à minha família, ao meu noivo Lucas e aos meus amigos, que me deram tanto, em troca de tão pouco e que compreenderam minha ausência, neste tempo de trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Renato Sprung pela orientação e amizade;
- À UEM pela oportunidade de realizar este trabalho;
- Ao Professor Dr. Dilson Cardoso da UFSCar pela realização de análises de difração de raio X e DSC e amizade;
- Ao Engenheiro Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar do CENPES/PETROBRAS, pela realização de análises de adsorção de N<sub>2</sub>-ASAP e análises químicas;
- Ao Engenheiro Marcelo de A.P. da Silva, do Grupo de Materiais do IFQ/USP – São Carlos pela análise de microscopia eletrônica;
- Ao Professor Dr. Mauro Alvarez da UEM pelas análises de CG-SM;
- Ao Professor Dr. Antônio José Gomes Cabo, da Unicamp, pela realização de análises termogravimétrica.
- À Professora Nádia, pelas discussões, sugestões e amizade;
- À Clarice, Geonice, Valmir, Donizete, Fernando, Reinaldo, Luiza, Solange, Marilza e Edna, pela amizade e suporte na realização deste trabalho;
- Aos companheiros Eledir, Amado e Marina pela amizade e auxílio na realização deste trabalho;
- A PETROSIX pelo fornecimento da argila utilizada no trabalho;
- À todos que, mesmo não citados, contribuíram para a realização deste trabalho;
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO:

Índice .....	ii
Lista de Tabelas .....	v
Lista de Figuras .....	vii
Resumo .....	xiv
Abstract .....	xv
I- Introdução .....	01
II- Revisão Bibliográfica e Fundamentos .....	04
III- Materiais e Métodos .....	59
IV- Resultados e Discussão .....	78
V- Conclusões e Sugestões .....	138
Referências Bibliográficas .....	142
Apêndices .....	150

**ÍNDICE:**

I – Introdução .....	01
II – Revisão Bibliográfica e Fundamentos .....	04
II.1 – Estrutura das Argilas .....	04
II.2 – Pilarização .....	11
II.3 – Acidez e Craqueamento Catalítico .....	42
II.4 – Conclusões da Revisão Bibliográfica .....	55
III – Materiais e Métodos .....	59
III.1 – Preparação dos Materiais Pilarizados .....	59
III.1.1 – Preparo da Solução Pilarizante .....	62
III.1.2 – Pilarização .....	63
III.2 – Caracterização dos Materiais Pilarizados .....	65
III.2.1 – Análise Química .....	65
III.2.2 – Difração de Raios X tipo pó .....	66
III.2.3 – Análise Termodiferencial e Termogravimétrica .....	67
III.2.4 – Adsorção de N <sub>2</sub> .....	68
III.2.5 – Microscopia Eletrônica .....	73

III.3 – Testes Catalíticos . . . . .	74
III.3.1 – Equipamentos . . . . .	74
III.3.2 – Operação . . . . .	76
III.3.3 – Sistema de Análise . . . . .	77
IV – Resultados e Discussão . . . . .	78
IV.1 – Preparação dos Materiais Pilarizados . . . . .	78
IV.2 – Caracterização dos Materiais . . . . .	82
IV.2.1 – Análise Química . . . . .	82
IV.2.2 – Difração de Raios X . . . . .	86
IV.2.3 – Análise Termodiferencial e Termogravimétrica . . . . .	92
IV.2.4 – Adsorção de N <sub>2</sub> – CG 2000 . . . . .	95
IV.2.5 – Adsorção de N <sub>2</sub> – ASAP 2400 . . . . .	101
IV.2.6 – Microscopia Eletrônica . . . . .	111
IV.3 – Testes Catalíticos . . . . .	120
IV.3.1 – Craqueamento de Cumeno . . . . .	120
IV.3.2 – Craqueamento de Triisopropilbenzeno . . . . .	130

V – Conclusões e Sugestões . . . . .	138
V.1 – Conclusões . . . . .	138
V.2 – Sugestões . . . . .	141
Referências Bibliográficas . . . . .	142
Apêndices . . . . .	150
A – Análise Química . . . . .	150
B – Análise por Difração de Raios X . . . . .	151
C – Análise de Adsorção de N <sub>2</sub> – CG2000 . . . . .	187
D – Testes Catalíticos com Cumeno . . . . .	192



## LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Trabalhos de preparação de argilas pilarizadas com polihidroxicações de alumínio . . . . .	14
Tabela II.2 – Espaçamento basal e área BET de Montmorilonitas pilarizadas com polihidroxicações de alumínio . . . . .	22
Tabela II.3 – Dados de adsorção de montmorilonitas pilarizadas . . . . .	30
Tabela II.4 – Espaços basais e distâncias interlamelares e tamanhos médios dos poros de argilas pilarizadas . . . . .	34
Tabela II.5 – Distribuição de tamanhos de poros para esmecititas pilarizadas com Al/Mont = 5 em função da temperatura de calcinação . . . . .	37
Tabela II.6 – Espaçamento basal de Montmorilonitas pilarizadas a diferentes razões de Al/Mont . . . . .	39
Tabela II.7 – Reações utilizando argilas pilarizadas como catalizadores ácidos . . . . .	42
Tabela II.8 – Quantidade e força dos sítios ácidos dos materiais . . . . .	45

Tabela III.1 – Nomenclatura das argilas pilarizadas segundo parâmetros estudados . . . . .	61
Tabela III.2 – Condições de operação do Cromatógrafo Gasoso . . . . .	77
Tabela IV.1 – Resultados da análise química em g tomando a argila natural como base de cálculo . . . . .	82
Tabela IV.2 – Espaçamento basais das argilas pilarizadas calcinadas a 450°C expressas em Å . . . . .	90
Tabela IV.3 – Áreas BET das argilas pilarizadas calcinadas a 450°C expressas em m <sup>2</sup> /g . . . . .	99
Tabela IV.4 – Resultados de áreas superficiais . . . . .	104
Tabela IV.5 – Volume de microporos e áreas superficiais dos materiais analisados . . . . .	107
Tabela IV.6 – Volume de poros . . . . .	110
Tabela IV.7 – Rendimentos médios iniciais em g de Benzeno para a série APHA 2:2 . . . . .	124
Tabela IV.8 – Rendimentos médios iniciais em g de Benzeno . . . . .	127

Tabela IV.9 – Rendimento residual em g de Benzeno . . . . .	129
Tabela IV.10 – Distribuição dos produtos do craqueamento do Triisopropilbenzeno para Argila Natural . . . . .	132
Tabela IV.11 – Distribuição dos produtos do craqueamento do Triisopropilbenzeno para APHA 5:3 . . . . .	133
Tabela IV.12 – Distribuição dos produtos do craqueamento do Triisopropilbenzeno para APHA 6:3 . . . . .	134
Tabela IV.13 – Distribuição dos produtos do craqueamento do Triisopropilbenzeno para APHA 7:3 . . . . .	135

**LISTA DE FIGURAS**

Figura II.1 – Unidades estruturais dos argilominerais . . . . .	06
Figura II.2 – Estrutura idealizada de uma Esmectita (2:1) . . . . .	08
Figura II.3 – Esquema de uma argila 2:1 expansível pilarizada . . . . .	12
Figura II.4 – Esquema da estrutura do íon de Keggin . . . . .	18
Figura II.5 – Composição de base $\text{AlCl}_3$ hidrolisado em função da basicidade . . . . .	20
Figura II.6 – Dependência da composição do alumínio cloro- hidrato com a temperatura de preparação . . . . .	21
Figura II.7 – Difratoograma de raios X dos materiais pilarizados em função do tempo de envelhecimento da solução hidroxialumínica . . . . .	24
Figura II.8 – Difratoograma de raios X dos materiais pilariza- dos em função da razão molar OH/Al da solução hidroxialumínica . . . . .	25

Figura II.9 – Difratoograma de raios X dos materiais pilarizados em função da razão Al/Mont . . . . .	26
Figura II.10 – Difratoogramas de raios X dos materiais pilarizados preparados de formas distintas . . . . .	29
Figura II.11 – Modelo de agregação das camadas 2:1 para argila seca por liofilização ou seca ao ar . . . . .	31
Figura II.12 – Modelos de associação de camadas individuais dos argilominerais nos casos de argilas deslaminadas e argilas pilarizadas . . . . .	32
Figura II.13 – Distribuição de tamanho de microporos de argilas pilarizadas com vários cátions obtida pela adsorção de moléculas . . . . .	34
Figura II.14 – Linha $d_{001}$ da argila pilarizada depois de calcinação a diferentes temperaturas . . . . .	36
Figura II.15 – Variações da área superficial em função da temperatura de calcinação . . . . .	36
Figura II.16 – Variação relativa da área superficial de compostos pilarizados preparados de diferentes argilas . . . . .	38
Figura II.17 – Difração de raios X de amostras de bentonita pilarizada com oligômeros de Al tratada por 4h à diferentes temperaturas . . . . .	40

	x
Figura II.18 – Benzeno produzido no craqueamento do cumeno em diferentes catalisadores . . . . .	44
Figura II.19 – Acidez de Lewis de Al-PM pré-tratada a diferentes temperaturas . . . . .	46
Figura II.20 – Comparação dos grupos OH estruturais e acidez de Brønsted da Al-PM pré-tratada a diferentes temperaturas . . . . .	47
Figura II.21 – Craqueamento do cumeno em Al-PM a 250°C . . . . .	48
Figura II.22 – Espectro de infravermelho da região OH de montmorilonita e beidelita pilarizadas em função de diferentes temperaturas de tratamento . . . . .	49
Figura II.23 – Variação da intensidade da Banda a 3640 – 3620 cm <sup>-1</sup> em função da temperatura de tratamento para montmorilonitas e beidelitas . . . . .	50
Figura II.24 – Intensidade da Banda a 1540 cm <sup>-1</sup> a diferentes temperaturas de calcinação para beidelitas e montmorilonitas pilarizadas . . . . .	50
Figura II.25 – Craqueamento do cumeno: conversão em função tempo para beidelita e montmorilonita pilarizadas . . . . .	52

Figura II.26 – Relação entre a intensidade da banda $1540\text{ cm}^{-1}$ e conversão de cumeno para beidelita e montmorilonita pilarizada . . . . .	52
Figura II.27 – Espectro do infravermelho de piridina adsorvida em esmectitas pilarizadas pré-tratadas a $200^{\circ}\text{C}$ e $500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	53
Figura II.28 – Desvio da reação de craqueamento do cumeno da decomposição simples . . . . .	54
Figura III.1 – Tipos de Isotermas de Adsorção segundo clas- sificação de Brunauer . . . . .	71
Figura III.2 – Isoterma de Adsorção e t-plot para sólidos com microporos e macroporos . . . . .	72
Figura III.3 – Isoterma de Adsorção e t-plot para sólidos com microporos e mesoporos . . . . .	72
Figura III.4 – Sistema de reação – Teste Catalítico . . . . .	74
Figura IV.1 – Titulação da Argila Natural e de água ( $\text{pHi} = 9,42$ ) com $\text{HCl } 0,1\text{ N}$ . . . . .	81
Figura IV.2 – Variação da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3$ incorporado em função da concentração da suspensão de argila . . . . .	85
Figura IV.3 – Variação da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3$ incorporado em função do tempo de oligomerização . . . . .	85

Figura IV.4 – Difratoogramas de raios X da Argila Natural, Argila Natural calcinada, APHA-BR calcinada e APHA2:2 . . . . .	87
Figura IV.5 – Difratoogramas de raios X da série APHA 2:2 . . . . .	89
Figura IV.6 – Variação do espaçamento basal em função da concentração da suspensão de argila e tempo de oligomerização . . . . .	91
Figura IV.7 – Curvas de DCS da Argila Natural e APHA 6:2 . . . . .	93
Figura IV.8 – Curva de ATG da argila natural APHA 6:2 . . . . .	94
Figura IV.9 – Isoterma da Argila Natural e APHA 2:2.c . . . . .	97
Figura IV.10 – Quantidades de N <sub>2</sub> adsorvido e espaçamento basal em função da temperatura de calcinação para a série APHA 2:2 . . . . .	97
Figura IV.11 – Variação da Área BET em função da temperatura de calcinação para a série APHA 2:2 . . . . .	98
Figura IV.12 – Isoterma da Argila Natural – ASAP – 2400 . . . . .	102
Figura IV.13 – Isoterma da APHA – 5:1 ASAP – 2400 . . . . .	102
Figura IV.14 – Isoterma de APHA 5:2 – ASAP – 2400 . . . . .	103
Figura IV.15 – Isoterma da APHA 8:2 – ASAP – 2400 . . . . .	103



Figura IV.16 – Gráfico- $t$ da Argila Natural . . . . .	105
Figura IV.17 – Gráfico- $t$ da APHA 5:1 . . . . .	106
Figura IV.18 – Gráfico- $t$ da APHA 8:2 . . . . .	106
Figura IV.19 – Curva de distribuição de poros da Argila Natural . . .	109
Figura IV.20 – Curva de distribuição de poro da APHA 5:1 . . . . .	109
Figura IV.21 – Curva de distribuição de Poros da APHA 8:2 . . . . .	110
Figura IV.22 – Micrografia Eletrônica da Argila Natural . . . . .	113
Figura IV.23 – Micrografia Eletrônica da Argila Natural Calcinada . . . . .	114
Figura IV.24 – Micrografia Eletrônica da APHA 2:2 não calcinada . . . . .	115
Figura IV.25 – Micrografia Eletrônica da APHA 2:2 calcinada a 700°C . . . . .	116
Figura IV.26 – Micrografia Eletrônica da APHA 3:2 . . . . .	117
Figura IV.27 – Micrografia Eletrônica da APHA 3:3 . . . . .	1180
Figura IV.28 –Micrografia Eletrônica da APHA 3:1 . . . . .	119

Figura IV.29 – Craqueamento de cumeno com APHA 6:1 e APHA 6:3 a 400°C . . . . .	121
Figura IV.30 – Rendimento médio inicial de benzeno em função da concentração de suspensão de argila. Tempo de oligomerização de 6 dias . . . . .	126
Figura IV.31 – Rendimento médio inicial de benzeno em função da concentração de suspensão de argila. Tempo de oligomerização de 15 dias. . . . .	126
Figura IV.32 – Rendimento médio inicial de benzeno em função do tempo de oligomerização. Concentração de suspensão de argila de 1g/100ml . . . . .	128
Figura IV.33 – Rendimento médio inicial de benzeno em função do tempo de oligomerização. Concentração da suspensão de argila de 1g/15ml . . . . .	128
Figura IV.34 – Teste Catalítico com Triisopropilbenzeno – Argila Natural Calcinada . . . . .	132
Figura IV.35 – Teste Catalítico com Triisopropilbenzeno – APHA 5:3 . . . . .	133
Figura IV.36 – Teste Catalítico com Triisopropilbenzeno – APHA 6:3 . . . . .	134
Figura IV.37 – Teste Catalítico com Triisopropilbenzeno – APHA 7:3 . . . . .	135

## RESUMO

Uma argila Montmorilonita da região de São Mateus do Sul, fornecida pela PETROSIX, foi pilarizada com polihidroxicações de alumínio. A solução pilarizante foi preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 M) em  $\text{AlCl}_3$  (0,2 M), razão molar OH/Al = 2,0, sob forte agitação a 25°C e envelhecida por: 1 hora, 6 e 15 dias. Esta solução foi adicionada na argila seca e em suspensões de 1g/15 ml e 1g/100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , envelhecidas por 1 hora, numa razão de 15 meq de Al/g de argila seca. A suspensão foi mantida sob agitação a 25°C por 2 horas. A lavagem foi realizada com água deionizada e alguns casos com álcool etílico. A secagem foi a temperatura ambiente ou por liofilização. Os materiais foram calcinados a 450°C. Para a caracterização foram utilizadas as seguintes técnicas: análise química, DRX, DSC, ATG, adsorção de  $\text{N}_2$  e microscopia eletrônica. Os materiais foram testados nas reações de craqueamento do cumeno e do triisopropilbenzeno a 400°C. O processo de pilarização aumentou o espaçamento basal da argila natural de  $\sim 10\text{Å}$  (forma anidra) a  $\sim 18\text{Å}$  e a área BET de  $\sim 45$  a  $\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ . O volume de microporos foi aumentado 12 vezes e o de mesoporos reduzido à metade. O processo de lavagem influi na forma de agregação das partículas. A lavagem com álcool dá produtos menos aglomerados. Os processos de secagem produzem produtos muito semelhantes. A deslaminação do material não ocorreu. O material pilarizado mantém sua estrutura expandida até 700°C com  $d_{001}$  de 17,6Å e ABET de  $\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ . O aumento da diluição da concentração da suspensão de argila promove produtos com maiores  $d_{001}$ , maior quantidade de Al incorporado e menores propriedades catalíticas. O material preparado com a solução oligomérica envelhecida por 1 hora possui menor  $d_{001}$  e ABET, maior quantidade de Al incorporado e maiores propriedades catalíticas. A reação de craqueamento do cumeno ocorre somente nos materiais pilarizados. A conversão de craqueamento do triisopropilbenzeno ocorre em % moderadas na argila natural e totalmente nos materiais pilarizados. A desativação em ambas reações é rápida nos materiais pilarizados.

**ABSTRACT**

Montmorillonite clay from São Mateus do Sul (Brazil), provided by PETROSIX, was pillared with aluminium polyhydroxocations. The solution to carry out this pillarization was prepared by adding NaOH (0,2M) slowly into AlCl<sub>3</sub> (0,2M) under strong agitation at 25°C until the molar ratio OH/Al equals 2. Samples of this solution were taken and aged 1 hour, 6 and 15 days. These samples were added into dry clay and clay suspensions containing 1g/15 ml of water and 1g/100 ml of water, keeping the ratio of 15 meq of Al per gram of dry clay. The formed suspensions were kept under agitation at 25°C for 2 hours and after filtered and washed. The washing was carried out with deionized water and in some cases with ethanol. The solid material was dried either under room temperature or by liofilization. The solid materials were finally calcinated at 450°C to obtain the pillared clays. The following techniques were used to characterise the pillared clays: chemical analysis, XRD, DSC, TGA, N<sub>2</sub> adsorption and eletronic microscopy. Pillared clays were also tested in cumene and triisopropylbenzene cracking reactions at 400°C. Results demonstrated that the pillarization process increases the basal spaces of the natural clay from 10Å (anidrous form) to 18Å. Pillarization process increases the superficial area measured by BET from 45 to 300 m<sup>2</sup>/g. After pillarization the volume of micropouros was increased 12 times and the volume of mesoporous reduced to its half. The washing process affects the form of particles agregates. Washing made with ethanol results in less agglomerates of particles. The two drying processes resulted in very similar products. The deslamination of pillared material did not occurred. Pillared clays maintained its structure expanded until temperatures of 700°C, presenting d<sub>001</sub>= 17,6Å and BET superficial area of 300 m<sup>2</sup>/g. The decreasing of the concentration of clay in the suspensions leads to products with larger basal spaces, higher quantity of embodied aluminum and more catalytic properties. Clay materials prepared with oligomeric solution aged for 1 hour presented smaller basal spaces and smaller superficial area measured by BET, higher quantity of embodied aluminum and catalytic properties. The cumene cracking reaction occurs only with pillared material. The triisopropylbenzene cracking reaction occurs partially in the natural clay with moderated conversions and the total cracking occurs only in pillared materials. Deactivation of pillared clays in both reactions are fast.

## I. INTRODUÇÃO

O aumento do preço do petróleo em 1973 propiciou um estímulo para a investigação de materiais catalíticos que podem ser utilizados para processar óleos pesados. Existe um incentivo particular para o desenvolvimento de "fluid cracking catalysts" (FCC) capazes de converter as grandes moléculas presentes nas frações pesadas de óleos.

Zeólitas, o FCC tradicional, contém poros relativamente pequenos, 6 a 9Å, e por isso, requer um pré-processamento de moléculas grandes antes que possam ser utilizadas.

Na investigação de materiais contendo grandes poros, o conceito básico de pilarização de argilas foi introduzido por Barrer & MacLeod (1955), quando demonstrou a possibilidade de aumentar o espaçamento basal de Montmorilonitas através da intercalação de íons tetralquilamônio entre as lamelas do material. Apesar de Barrer ter obtido argilas pilarizadas com íons alquilamônio, e ter observado propriedades seletivas nestes materiais, o termo "argila pilarizada" foi esquecido devido ao rápido avanço em sínteses e aplicações de Zeólitas.

Contudo, o interesse por argilas pilarizadas voltou ao se descobrir que os tamanhos dos poros destes materiais podem ser maiores do que os das Zeólitas e que a utilização de pilares inorgânicos torna os materiais termicamente mais estáveis.

As argilas pilarizadas são sintetizadas pela troca iônica de cátions da argila, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{++}$ , com cátions maiores como por exemplo polihidróxidos de Al, Zr, Ti e outros. O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo separadas as camadas e expondo as superfícies internas das argilas. As dimensões das cavidades podem ser significativamente

maiores do que as produzidas em zeólitas, e a acidez é suficiente para catalisar reações de craqueamento.

Pela variação do tamanho do pilar e/ou do espaçamento entre os pilares, pode-se ter um tamanho de poro adequado para uma determinada aplicação, que não se restringe a craqueamento catalítico.

Argilas pilarizadas tem uma boa estabilidade térmica, mas sob condições hidrotérmicas, a estrutura tende ao colapso.

Uma das metas dos estudos destes materiais é buscar uma melhor estabilidade térmica, atualmente tem-se produzido argilas pilarizadas estáveis até 600–750°C. Esta estabilidade pode ser limitada pela estabilidade da argila, do agente pilarizante ou da ligação entre os dois. A estabilidade do pilar pode ser proveniente do aumento do peso molecular das espécies pilarizantes ou pela formação de co-polímeros grandes e estáveis como espécies pilarizantes.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar uma argila paranaense pilarizada com polihidroxicações de alumínio. A argila utilizada é do tipo Montmorilonita e foi fornecida pela PETROSIX. Foram estudados os efeitos de algumas condições de preparação sobre as propriedades da argila pilarizada, e realizados testes catalíticos para reações de craqueamento de cumeno e de triisopropilbenzeno. A utilização destes reagentes visa, além de detectar atividade de craqueamento, obter informações sobre o tamanho dos poros dos materiais pilarizados.

A escolha de polihidroxicações de alumínio como agentes de pilarização deve-se a conveniência de estarem disponíveis dados de pilarização na literatura especializada.

No capítulo dois encontra-se uma revisão bibliográfica sobre argilas pilarizadas. Comenta-se a estrutura deste material, algumas propriedades, o processo de pilarização, propriedades catalíticas e algumas aplicações.

No terceiro capítulo descreve-se a metodologia utilizada para a preparação das argilas pilarizadas no presente trabalho, apresentam-se as técnicas utilizadas para a caracterização destes materiais e descreve-se o sistema utilizado para os testes catalíticos.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados obtidos, bem como a sua análise e discussão, comparados com os apresentados em literatura.

Finalmente, no quinto capítulo resumem-se as conclusões resultantes do trabalho e apresentam-se sugestões para trabalhos futuros.

## II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

Esta revisão é dividida em quatro partes. A primeira parte concerne à estrutura geral das argilas e em particular, a argila montmorilonita. A segunda parte ocupa-se da preparação dos íons pilarizantes e do processo de pilarização em si. Na terceira parte são revistos conceitos fundamentais da utilização de argilas no craqueamento catalítico. Na última parte faz-se um resumo das conclusões obtidas nos trabalhos anteriores.

### II.1- Estrutura das Argilas

Souza Santos (1975) apresenta fundamentos e aspectos tecnológicos sobre argilas. Define argila como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas. Caracteriza-se por:

- possuir um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de  $2\mu\text{m}$ .
- adquirir geralmente propriedades plásticas quando pulverizada e umedecida.
- ser dura e rígida, após a secagem e adquirir a dureza do aço a temperaturas elevadas (acima de  $1100^{\circ}\text{C}$ ).
- possuir capacidade de troca de cátions entre 3 meq e 150 meq por 100 g de argila.

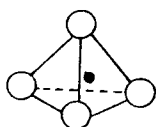


Segundo Souza Santos e Vieira Coelho (1988a), quimicamente os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados (podendo conter outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas (Lamelar) ou de estrutura fibrosa.

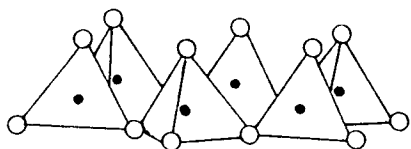
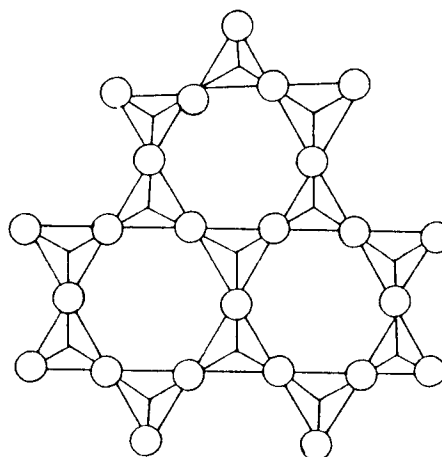
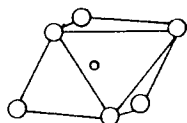
A maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar, a Figura II.1 ilustra suas unidades estruturais. Os grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  estão ligados entre si para formar folhas contínuas, o mesmo acontecendo com os grupos octaédricos  $\text{AlO}_6$  ou  $\text{MgO}_6$ ; essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e octaédricas respectivamente.

Pode-se imaginar a folha tetraédrica como constituída de hexágonos construídos por unidades de seis tetraédros ligados entre si, com seus vértices contendo os oxigênios com as valências livres, apontados no mesmo sentido. Tal folha pode se ligar a uma outra folha, geralmente de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos, que tenham as valências livres apontando no sentido contrário, em relação a folha tetraédrica, formando uma camada 1:1.

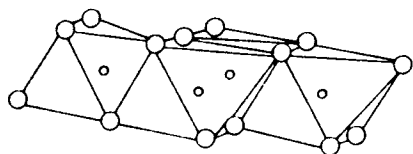
Quando ocorre a ligação de duas folhas tetraédricas com uma folha central octaédrica, obtém-se uma camada 2:1.

Tetraedro  $\text{SiO}_4$ 

- átomos de oxigênio
- átomos de silício

Folhas em arranjo hexagonal de tetradros  $\text{SiO}_4$ Projeção da camada tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  sobre o plano das camadas tetraédricas:Octaedro  $\text{AlO}_6$ 

## Folha em arranjo hexagonal de octaédros



- átomos de oxigênio
- átomos de alumínio

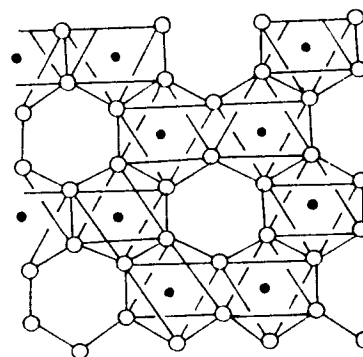
Projeção da camada octaédrica de  $\text{AlO}_6$  sobre o plano das camadas octaédricas

Figura II.1 Unidades estruturais dos argilominerais (Souza Santos, 1975)

Os argilominerais de estrutura lamelar são subdivididos em função de propriedades estruturais tais como: (Souza Santos, 1975)

a) A distância entre camadas sobrepostas, chamada de distância interplanar basal ;

b) Grau de ocupação das posições catiônicas na folha octaédrica. Argilominerais dioctaédricos são aqueles em que duas de cada três posições catiônicas são ocupados por cátions; trioctaédricos são aqueles em que as três posições na camada octaédrica são ocupados por cátions;

c) Possibilidade de aumento do espaçamento interlamelar ou intercamadas pela introdução de moléculas polares.

d) Tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Nos silicatos de estrutura lamelar pertencentes a família 2:1, a distância basal acha-se entre 10Å (forma anidra) e 15Å (forma hidratada), podendo atingir valores maiores por intercalação de moléculas polares.

O grupo das esmectitas, de interesse para o presente trabalho pertence a família 2:1 e compreende os argilominerais: montmorilonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita, sauconita e volconscoita.

A Figura II.2 ilustra a estrutura idealizada de uma esmectita, observa-se as duas folhas de silicato tetraédricas e a folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, formando a camada 2:1. As camadas estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras,

em alguns tipos, e com alguma ordem, em outros. Entre as camadas encontram-se cátions interlamelares  $M^{n+}$  que podem ou não estar na forma hidratada.

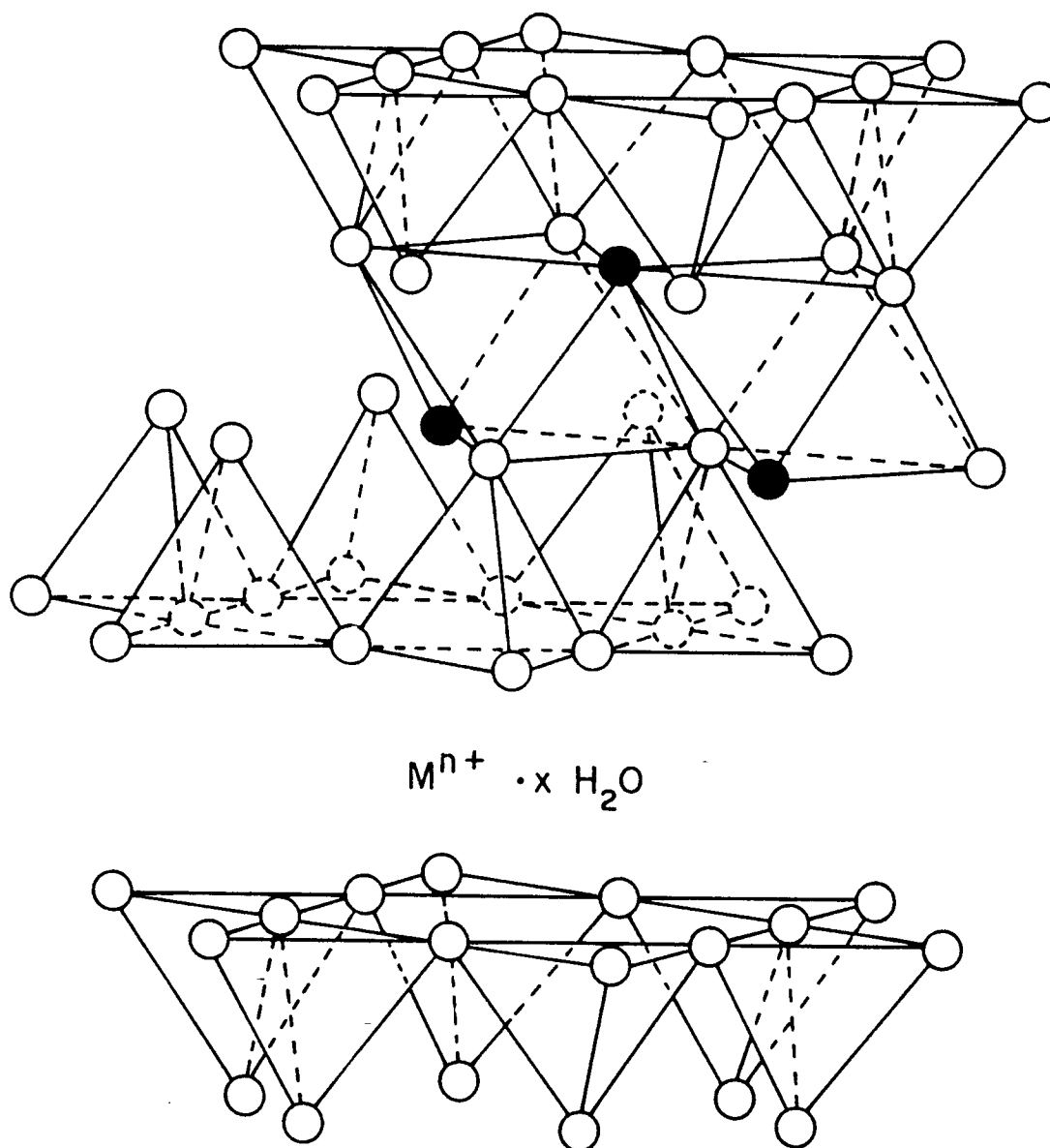


Figura II.2 Estrutura idealizada de uma Esmectita (2:1)  
(Pinnavaia, 1983).

Nas esmectitas pode haver substituição isomórfica em porcentagem moderada (até 15 %) de silício por alumínio nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser de alumínio, ferro, magnésio e outros isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas podem estar preenchidas (formas trioctaédricas – saponita, sauconita, hectorita), ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas – montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). A população das posições catiônicas é tal que, as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, deficiência essa que é compensada por cátions hidratados alojados entre as camadas estruturais. Segundo Mott, (1988), a carga negativa do argilomineral é comumente referida como capacidade de troca catiônica (C.E.C). Esta carga negativa pode estar na folha octaédrica e/ou tetraédrica do argilo mineral. Quando argilominerais esmectitos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions se hidratam e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. O espaçamento entre as camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares.

A ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais esmectitos. Há uma tendência muito grande (especialmente quando os cátions são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ) à separação das camadas estruturais em meio aquoso.

Nem todos os cátions podem ser trocados com a mesma energia e o mesmo íon pode não estar ligado ao retículo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais. Os cátions podem ser agrupados

segundo uma série de "facilidade de substituição ou troca", mas essa série varia ligeiramente para cada argilomineral. Em sequência decrescente temos, de um modo geral:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A facilidade da troca varia com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação, com a natureza do ânion e ainda outros fatores.

A argila utilizada neste trabalho é uma Montmorilonita cuja fórmula teórica é  $\text{M}_x^+(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , onde  $\text{M}^+$  é o cátion trocável e  $x$  é a carga da camada ( $0,6 < x < 1,2$ ) (Mott, 1988).

A capacidade de troca catiônica nas Montmorilonitas varia de 80 a 150 meq/100 g de montmorilonita.

Nas Montmorilonitas–Na em meio aquoso, ocorre destruição dos aglomerados, há um grande número de clivagens basais até individualizar as camadas estruturais 2:1 formando um gel. No caso das Montmorilonitas–Ca em meio aquoso, ocorre uma união destas camadas formando partículas com distâncias basais de 14 Å.

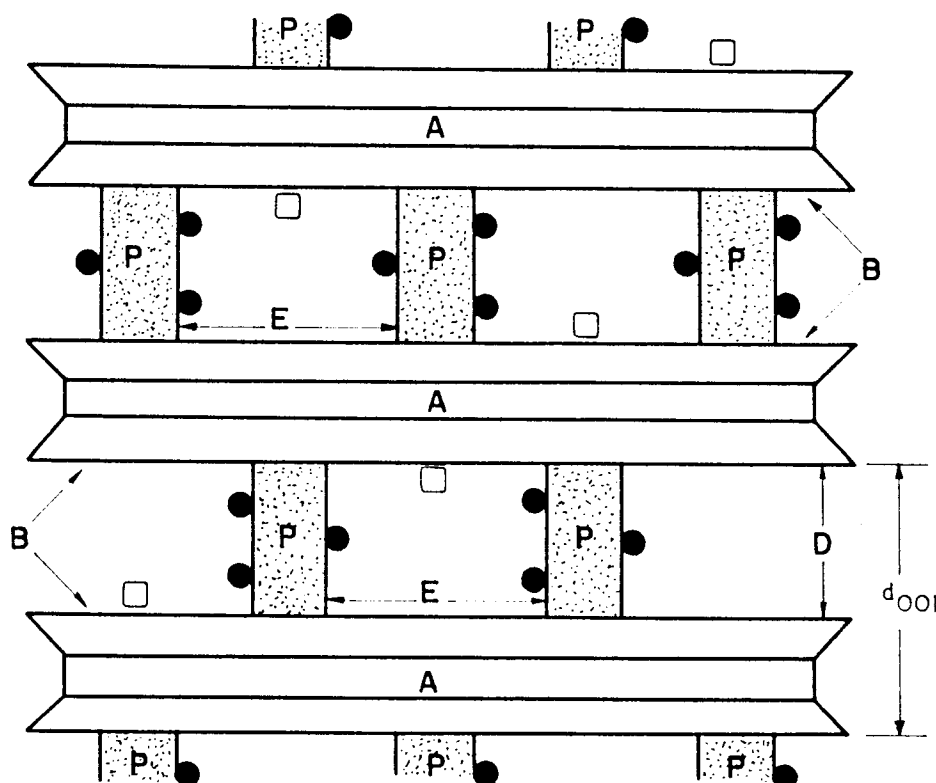
## II.2 Pilarização

A Figura II.3 mostra esquematicamente uma argila 2:1 pilarizada. Entre as camadas 2:1 elementares (A) tem-se os pilares (P) que mantém estas camadas separadas a uma distância  $D$ . O espaçamento basal,  $d_{001}$ , é a distância entre as bases de camadas separadas pelos pilares. Estes pilares são grandes cátions que foram introduzidos na argila por troca catiônica com os cátions interlamelares naturais da argila. Os cátions interlamelares naturais da argila que não são trocados continuam no espaço interlamelar (B) e estão representados na Figura como cátions trocáveis residuais ( $\square$ ). Os pilares possuem grupos funcionais ( $\bullet$ ) que lhes podem dar certas propriedades catalíticas; os pilares estão separados uns dos outros por uma distância interpilar (E).

O processo de pilarização consta da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da pilarização propriamente dita que seria a troca catiônica dos cátions naturais da argila pelos oligômeros preparados. Tem-se produzido argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organo-metálicos complexos quanto de polihidroxycations, que por aquecimento posterior, geram compostos estáveis.

A preparação do agente pilarizante pode ser realizada por síntese externa ou interna. Na síntese interna, o agente pilarizante é preparado no espaço interlamelar do argilomineral, a formação da estrutura interlamelar é gradual e pode ser considerada como um processo natural simulado. Na síntese externa, o agente pilarizante é preparado separadamente e em seguida, esses cátions são trocados com os que estão presentes no argilomineral. A reação de troca é rápida.

Embora ambas as sínteses, externa e interna, possam ser utilizadas para produzirem argilas pilarizadas, a síntese externa é a mais adequada, uma vez que ela possui grande versatilidade e admite a preparação do agente pilarizante num sistema puro e sob condições controladas.



- A - Camada 2:1 elementar;
- B - Espaço interlamelar;
- P - Unidade pilarizante;
- D - Distância entre camadas
- $d_{001}$  - Espaçamento basal;
- E - Distância entre "pilares";
- - grupos funcionais;
- - cátions trocáveis residuais.

Figura II.3 Esquema de uma argila 2:1 expansível pilarizada (Souza Santos e Vieira Coelho, 1988b).



A literatura apresenta argilas pilarizadas com hidróxidos e compostos organometálicos dos mais diversos elementos químicos (Al, Fe, Ni, Ti, Cr, Bi, Zr, U, Mn, V, Nb), originando, após calcinação, óxidos ou diversos compostos de decomposição. Como observado por Rich (1968), uma grande quantidade de íons podem formar pilares em silicatos lamelares expansíveis, mas devido a solubilidade e abundância natural, Al, Fe, e Mg são os mais utilizados. Neste trabalho optou-se por utilizar oligômeros de Al.

Segundo Souza Santos e Vieira Coelho (1988b), as variáveis envolvidas no processo de pilarização de uma forma geral são:

- as propriedades do argilomineral, como composição e localização da carga na camada.
- as condições de preparação da solução oligomérica.
- as condições do processo de troca catiônica, ou de pilarização propriamente dita.
- tratamentos posteriores, como lavagem e secagem.

Na Tabela II.1 encontra-se uma listagem de alguns trabalhos desenvolvidos na preparação de argilas pilarizadas. Escolheu-se trabalhos que utilizaram como composto intercalador polihidroxicações de alumínio. Comenta-se as variáveis estudadas em cada trabalho e apresenta-se os espaçamentos basais e áreas superficiais obtidas.

Tabela II.1 Trabalhos de preparação de Argilas Pilarizadas com polihidroxicações de alumínio.

Argila	$d_{001}$ (Å)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Variáveis estudadas e observações	Autores
Montmorilonita	18	200	- razão molar OH/Al; - tempo de oligomerização; - razão Al/Mont.	Lahav et alli (1978)
Na - Mont.	17.6	280	- propriedades em geral; - reação craqueamento gasóleo	Ocelli e Tindwa (1983)
Na - Beid.	17	~ 500	- razão molar OH/Al; - argila; - tratamento após pilarização.	Brindley e Sempels (1977)
Hectorita	16.4	230	- composto intercalador; - acidez; - reação craqueamento gasóleo.	Ocelli e Finseth (1986)
Montmorilonita e Beidelita	~ 18.8 ~ 18.8	250 320	- tipo de argila; - acidez; - razão OH/Al e Al/argila; - reação craqueamento cumeno, iso. m-xileno e hidroconversão do n-heptano.	Poncelet e Schultz (1986)

Tabela II.1 Trabalhos de preparação de Argilas Pilarizadas com polihidroxicações de alumínio.(Continuação)

Argila	$d_{001}$ (Å)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Variáveis estudadas e observações	Autores
Laponita	deslamada	381	- reação de craqueamento gasóleo	Occelli et alii (1984)
La, Ce - Hect. e Li-Ce Fluorhect.	18 20	280 380	- pH da suspensão de argila; - tempo de oligomerização; - temperatura do tratamento térmico; - tipo de argila.	Shabtai et alii (1984)
Montmorilonita	18.6	350	- argila; - adição de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> à solução de pilarização; - razão NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /Al.	Figueras et alii (1990)
Montmorilonita	17.5	...	- tempo de oligomerização; - secagem; - temperatura de calcinação.	Malla e Komarneni (1990)
Na-Montmoril.	deslam.	330	- adiciona álcool - polivinil; - ordem de adição das soluções; - quantidade de álcool polivinil.	Suzuki et alii (1988)
Montmorilonita	28.4	...	- tempo de oligomerização; - razão molar OH/Al; - pH da mistura.	Singh e Kodama (1988)
Montmorilonita	16.7	290	- composto intercalador; - temperatura e tempo de tratamento térmico; - adição de Paládio.	Lee et alii (1989)

Tabela II.1 Trabalhos de preparação de Argilas Pilarizadas com polihidroxicações de alumínio.(Continuação)

Argila	$d_{001}$ (Å)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Variáveis estudadas e observações	Autores
Montmorilonita	18.9	284	- razão molar OH/Al;	Pinnavaia et alii (1984)
e	20.5	224	- solução pilarizante;	
Laponita.	deslam.	343	- tipo de argila; - secagem; - adsorcao de moleculas; - temperatura de tratamento térmico; - reação de desalquilação do p-isopropilnaftaleno.	
La, Ce-Mont.	18.6	~ 500	- tipo de argila;	Tokarz e Shabtai (1985)
e NH <sub>4</sub> FMont.	18	~ 325	- temperatura de calcinação; - razão molar Al/Mont.; - tempo de oligomerização; - conteúdo de F.	
Bentonita	27.5	295	- composto intercalador; - distribuição de poros; - adsorção de moléculas.	Baksh et alii (1992)
Montmorilonita Hectorita	...	300	- composto intercalador; - tipo de argila; - acidez; - temperatura de calcinação; - concentração Al; - concentração Cr; - reação de desproporcionamento do Tolueno.	Auer e Hoffman (1993)

Analisando esta tabela, observa-se que os espaçamentos basais obtidos variam de 16,4 até 28,4Å e as áreas BET calculadas através de análises de adsorção de N<sub>2</sub> de 200 a 500 m<sup>2</sup>/g. Os resultados dos estudos são bem diversificados, mostrando que as condições de preparação influenciam no produto final.

Segundo Lahav *et alii* (1978), o alumínio é encontrado em três formas distintas em soluções aquosas:

- 1) Ala – todas as formas iônicas, não oligoméricas, por exemplo: Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>+3</sup>, AlOH(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+2</sup>, Al(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+1</sup>
- 2) Alb – espécies polinucleares
- 3) Alc – partículas cristalinas submicroscópicas de Al(OH)<sub>3</sub>.

A forma Alb é um material polinuclear (espécies oligoméricas) provavelmente contendo 6–400 átomos de alumínio por unidade estrutural, dependendo da relação molar OH/Al e do período de envelhecimento da solução. A forma exata das espécies oligoméricas de Alb, em geral, não é conhecida.

Segundo Pinnavaia (1986), dois tipos de reagentes pilarizantes à base de alumínio podem ser utilizados para a pilarização de argilas. Uma solução, conhecida como alumínio clorohidrato (ACH), é um produto comercial preparado pela reação de AlCl<sub>3</sub> aquoso com Al metal. O segundo tipo de solução é uma solução base/AlCl<sub>3</sub> hidrolisado preparado a razões molares OH/Al entre 1,0 e 2,5.

Pinnavaia *et alii* (1984) estudaram o efeito desses dois tipos diferentes de reagentes pilarizantes. A análise de NMR – <sup>27</sup>Al mostrou que a espécie predominante na solução base/AlCl<sub>3</sub> hidrolisado com razão

molar OH/Al de 2,42 é o íon de Keggin  $Al_{13}$ , ilustrado na Figura II.4, enquanto que a solução alumínio clorohidratado de razão molar OH/Al de 2,50, contém o íon de Keggin  $Al_{13}$  em pequenas quantidades e quantidades apreciáveis de oligômeros maiores de estrutura desconhecida. No íon de Keggin de estrutura  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ , um Al ocupa uma posição central em um tetraedro com 4 oxigênios ( $AlO_4$ ) e os 12 restantes ocupam posições octaédricas definidas por grupos OH e moléculas de  $H_2O$ .

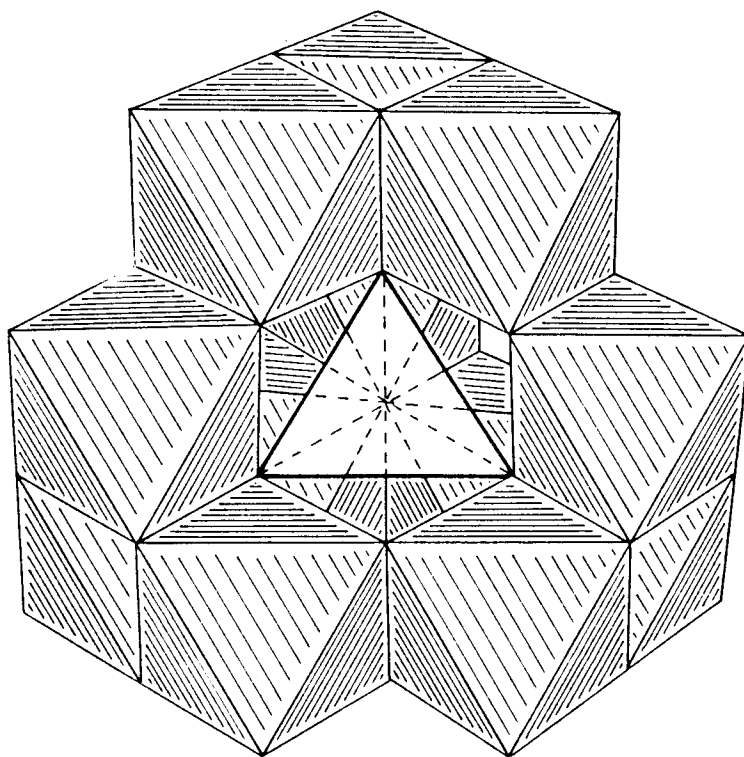


Figura II.4 Esquema da estrutura do íon de Keggin.  
(Pinnavaia *et alii*, 1984)

Sterte (1988) estudou a formação dos oligômeros de alumínio e concluiu que os parâmetros mais importantes que afetam a formação e as propriedades dos cátions polinucleares são: a concentração do íon metal, a basicidade ou razão molar,  $r = \text{OH}/\text{M}$ , temperatura de preparação, tempo e temperatura de envelhecimento e método de preparação.

O  $\text{Al}^{+3}$  pode ser extensivamente hidrolisado sem precipitação até razões  $\text{OH}/\text{Al}$  de 2,5 pela adição de uma base ou pela dissolução do Al-metal em uma solução sal-Al. Em soluções com basicidade igual ou menor que 1,5, as espécies em maior quantidade são cátions monoméricos. O conteúdo de monômeros decresce gradativamente com o aumento da basicidade.

O conteúdo das espécies diméricas em soluções básicas de Al dependem muito do método de preparação da solução. Um conteúdo relativamente alto de dímeros foi encontrado em soluções com basicidade superior a 1,0 preparadas pela adição de carbonato de sódio em  $\text{AlCl}_3$ . Por outro lado, para soluções preparadas pela adição de hidróxido de sódio em  $\text{AlCl}_3$ , o conteúdo de dímeros é muito baixo. O cátion  $\text{Al}_{13}$  pode ser encontrado em todas as soluções básicas de Al, independente do método de preparação para basicidade acima de 0,3.

A Figura II.5 mostra a forma de distribuição de Al nas diferentes espécies a diferentes basicidades para soluções básicas de Al preparadas pela hidrólise de  $\text{AlCl}_3$  através da adição de NaOH. Observa-se que com o aumento da basicidade ocorre uma diminuição das espécies monoméricas (Almono) e um aumento da espécie  $\text{Al}_{13}$  (íon de Keggin). Na basicidade igual a 2, observa-se a maior quantidade da espécie  $\text{Al}_{13}$ ; para basicidades maiores ocorre uma diminuição da espécie  $\text{Al}_{13}$  e o surgimento de espécies poliméricas de peso molecular maior (Alpoly).

A distribuição de Al entre diferentes espécies em soluções básicas de Al é dependente da temperatura de preparação. Na Figura II.6 é mostrado a distribuição em função da temperatura de preparação de uma solução de alumínio clorohidrato. Observa-se que a formação de  $Al_{13}$  é favorecida por temperaturas baixas, enquanto que as espécies polimerizadas ( $Al_{poly}$ ), são formadas a altas temperaturas. A quantidade de espécies monoméricas,  $Al_{mono}$ , se mantém praticamente constante, mostrando não ser dependente da temperatura de preparação.

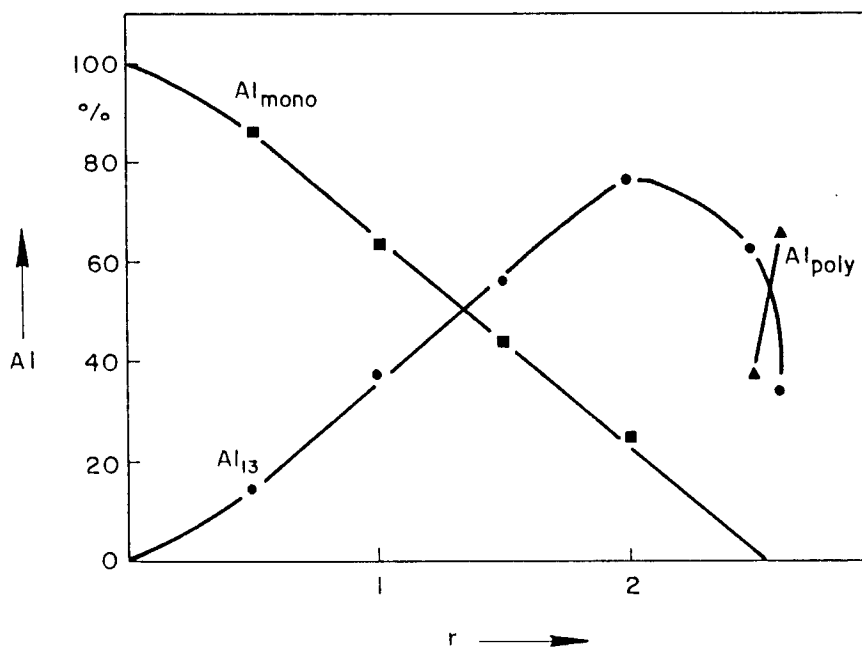


Figura II.5 Composição de base  $AlCl_3$  hidrolisado em função da basicidade. ( $CAI = 0,10M$ ) (Sterte, 1988)



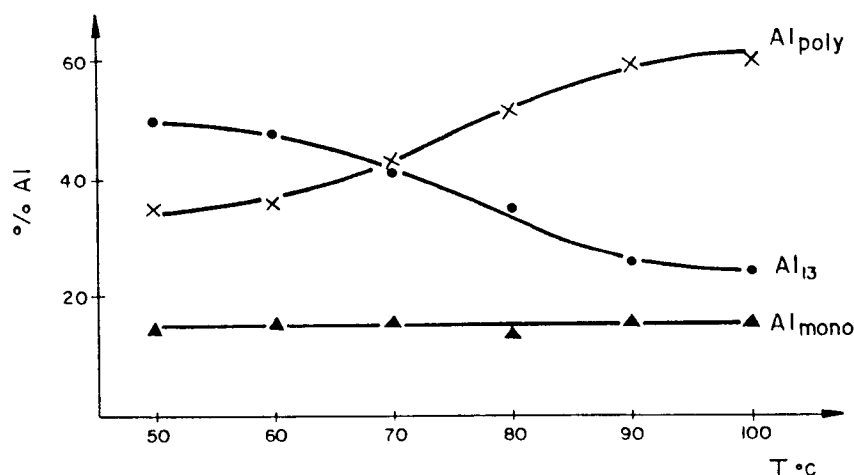


Figura II.6 Dependência da composição do alumínio clorohidrato com a temperatura de preparação. ( $r = 2,15$ ,  $CAI = 1,27M$ ) (Sterte, 1988)

Ocelli e Tindwa (1983) discutem os passos para a formação do oligômero: o  $Al^{+3}$  dissolvido hidrata em  $H_2O$  a  $Al(H_2O)_6^{+3}$ . A alta carga do íon  $Al^{+3}$  quebra a ligação O-H da água coordenada, dando uma dissociação protônica. Depois de perder um  $H^+$ , se obtém um dímero 1/3 básico de cátion de alumínio  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{+4}$ . Com o aumento do pH, os dímeros condensam para formar uma estrutura em cadeia até formar um sal estável 2/3 básico de alumínio  $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{+6}$ . Com o aumento da basicidade da solução, estes oligômeros de 6 membros coalescem produzindo um cátion estável 5/6 básico de alumínio, tal como  $[Al_{28}(OH)_{70}(H_2O)_{28}]^{+14}$ . Não reportaram a presença do íon de Keggin.

Pinnavaia *et alii* (1984) prepararam montmorilonitas pilarizadas com dois tipos diferentes de reagentes pilarizantes; a Tabela II.2 ilustra algumas propriedades dos materiais pilarizados. Observa-se que o material pilarizado com a solução de alumínio clorohidrato (ACH) obteve maior espaçamento basal e maior área superficial (medida por adsorção de N<sub>2</sub>). Isto se deve ao fato dos oligômeros da solução de alumínio clorohidrato serem maiores. Apesar destas diferenças, Pinnavaia considera estes materiais pilarizados muito semelhantes.

Tabela II.2 Espaçamento basal e Área BET de montmorilonitas pilarizadas com polihidroxicações de alumínio.  
(Pinnavaia *et alii*, 1984)

Solução pilarizante	Razão Molar OH/Al	d <sub>001</sub> (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
AlCl <sub>3</sub> /NaOH	2.42	18.2	210
ACH	2.50	18.9	284

Tokarz e Shabtai (1985) prepararam esmectitas pilarizadas com soluções básicas hidrolisadas, tratadas hidrotermicamente. Eles obtiveram compostos mais estáveis quando preparados com soluções tratadas por 24 – 28 horas, mas um tratamento de 6 horas já era suficiente para produzir compostos estáveis até 500°C. O tratamento hidrotérmico da solução por 6 – 48 horas resulta em produtos com maiores estabilidade térmica e porosidade do que os preparados com soluções envelhecidas por 2 semanas na temperatura ambiente.

Segundo Sterte (1988), o tratamento hidrotérmico de soluções básicas de Al resulta em hidrólise e polimerização das espécies catiônicas. Quando usada no processo de pilarização de esmectitas, soluções tratadas hidrotermicamente dão produtos mais estáveis termicamente e na maioria dos casos produtos com maior espaçamento basal. Isto foi explicado pela baixa carga dos íons oligoméricos nas soluções tratadas; por isso mais material é intercalado na região interlamelar da esmectita. As soluções tratadas possuem diferentes espécies poliméricas com diferentes tamanhos e cargas, enquanto que as soluções não tratadas contém maiores quantidades de uma única espécie. Por isso, os materiais produzidos com soluções tratadas terão uma estrutura menos ordenada e menor eficiência como peneiras moleculares do que os materiais produzidos com soluções não tratadas.

Lahav *et alii* (1978) prepararam soluções hidroxialumínicas a partir de soluções de NaOH e AlCl<sub>3</sub> ambas 0,2M. Adicionaram lentamente a solução de NaOH na solução de AlCl<sub>3</sub> sob agitação e a 25°C. Desta forma o pH é mantido baixo e ocorre menor formação de precipitado de hidróxido de alumínio do que se adicionasse AlCl<sub>3</sub> em NaOH. Lahav *et alii* variaram a razão molar OH/Al, o tempo de envelhecimento da solução hidroxialuminica e a razão Al/argila, e observaram a variação do espaçamento basal dos compostos formados. As Figuras II.7,8, 9 ilustram estes resultados.

Na Figura II.7 observa-se que à medida que o tempo de envelhecimento da solução hidroxialuminica aumenta de 0 a 6 dias, o espaçamento basal aumenta de 14,6 a 17,5Å. Lahav *et alii* encontraram que para tempos superiores a 6 dias não ocorreram modificações no espaçamento basal e sugerem que o período mínimo de envelhecimento nestas condições seja de 6 dias.

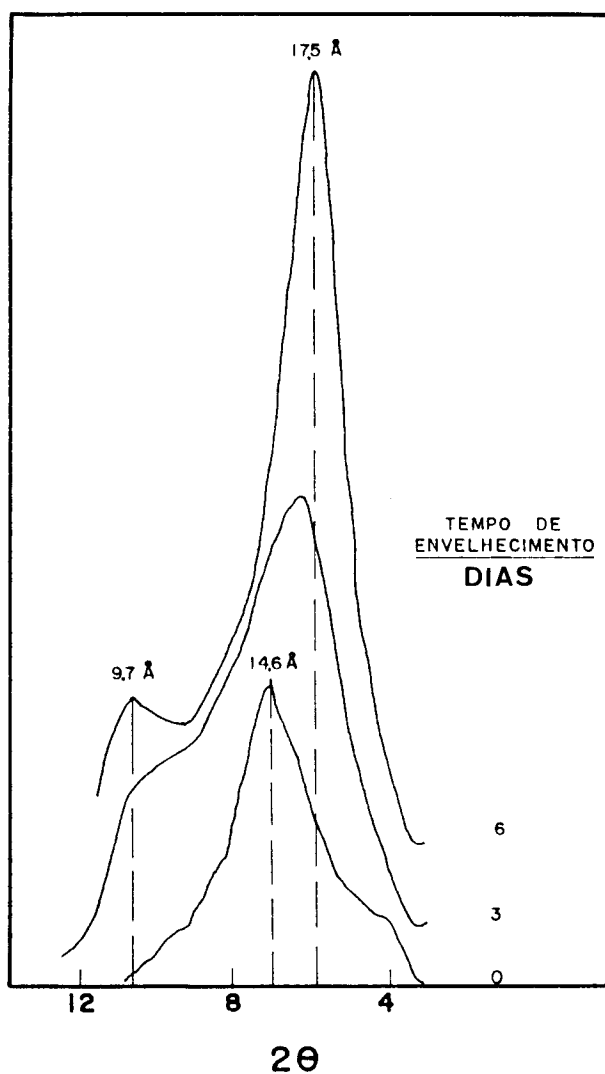


Figura II.7 Difratoograma de raios X dos materiais pilarizados em função do tempo de envelhecimento da solução hidroxialumínica.  $\text{OH/Al} = 1,85$   $\text{Al/mont} = 1,96 \text{ mM/g}$ . (Lahav *et alii*, 1978)

Na Figura II.8 observa-se que à medida que a razão molar OH/Al se aproxima do valor 2,33 o espaçamento basal se aproxima do valor de 18Å.

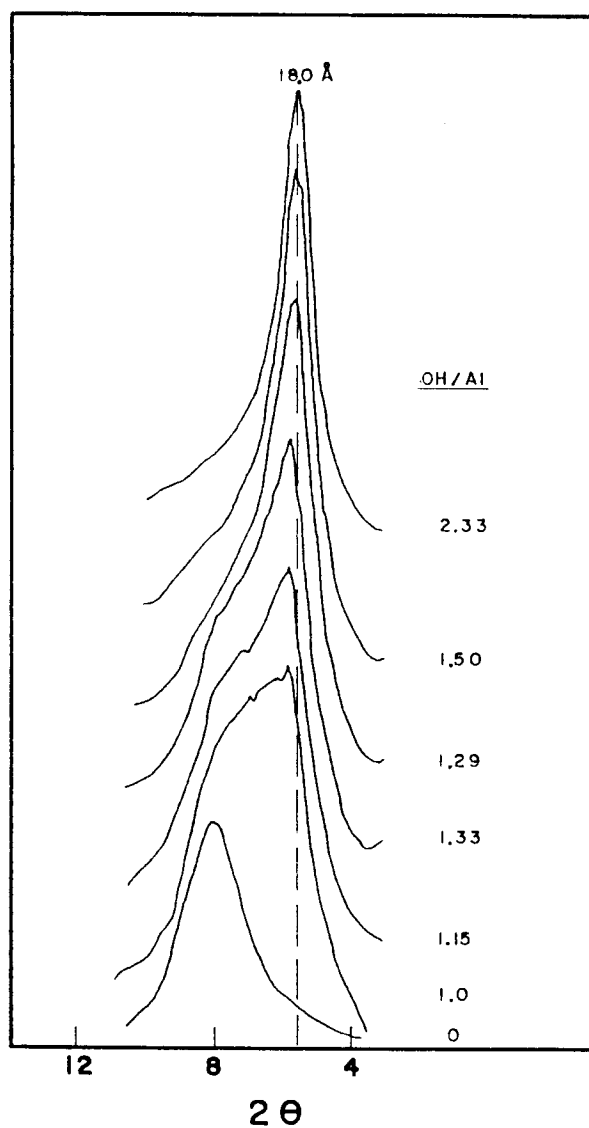


Figura II.8 Difratoograma de raios X dos materiais pilarizados em função da razão molar OH/Al na solução hidroxialumínica. Tempo de envelhecimento da solução hidroxialumínica: 30 dias. Al/mont = 1,96 mM/g.

(Lahav *et alii*, 1978)

A Figura II.9 mostra que o aumento da razão Al/Mont de 0,24 a 1,96 mM/g proporciona um aumento do espaçamento basal de 10 a 17,7Å.

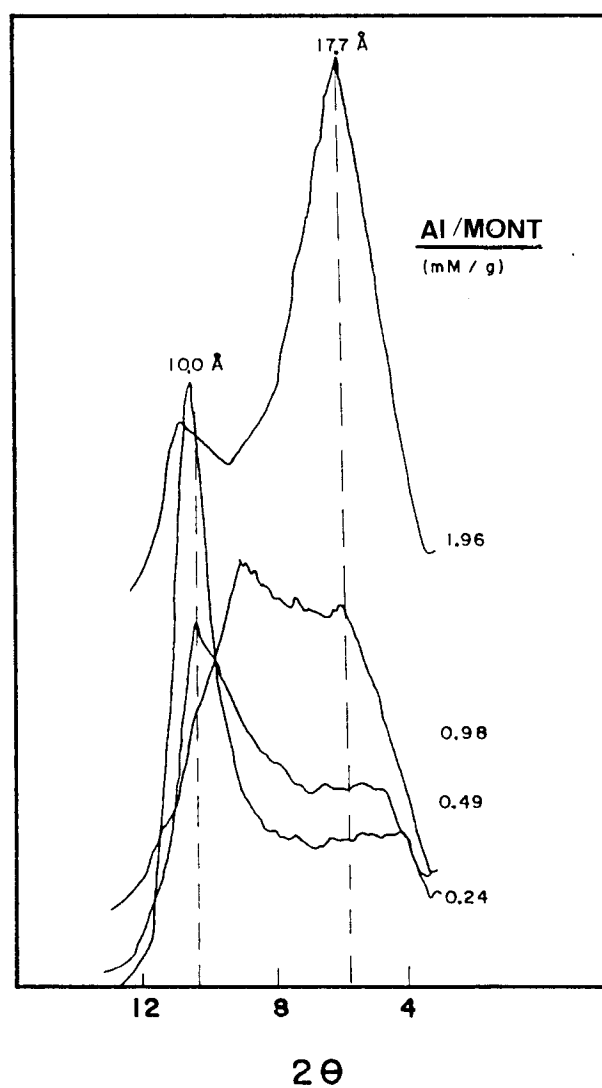


Figura II.9 Difratoograma de raios X dos materiais pilarizados em função da razão Al/mont. OH/Al = 1,85 (Lahav *et alii*, 1978a)

As propriedades dos argilominerais como composição e localização da carga na camada são importantes no que se refere a formação do produto final. Recentemente, resultados de RNM de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  de Plee *et alii*(1985), indicaram dois mecanismos para a pilarização de esmectitas por oligômeros de alumínio. Para a montmorilonita e laponita pilarizadas, as lamelas retêm sua constituição mesmo depois da calcinação a  $350^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, para beidelitas pilarizadas calcinadas, as folhas tetraédricas das lamelas reagem quimicamente com os oligômeros. Foi concluído que a reatividade da lamela depende da localização da carga original na lamela (carga da lamela octaédrica para montmorilonita e laponita e carga da lamela tetraédrica para beidelita).

Pinnavaia *et alii* (1985) confirmaram a existência de dois mecanismos para a pilarização de esmectitas através de resultados de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Também mostraram que os mecanismos não são diferentes unicamente na origem da carga da lamela. Embora Montmorilonitas e Laponitas pilarizadas com oligômeros de Al e calcinadas não exibam nenhuma evidência de reação da lamela, Pinnavaia *et alii* encontraram que a forma pilarizada calcinada de uma fluorhectorita, carga octaédrica, tem transformações estruturais significantes. Então, a composição da lamela também é importante na determinação da reatividade da lamela. A reação que ocorre na calcinação dos produtos pilarizados também depende da estrutura dos íons alumínio. A reação das unidades  $\text{SiO}_4$  na fluorhectorita pilarizada com Al e não na montmorilonita e laponita pilarizadas com Al, aparentemente é relacionada a presença de F na fluorhectorita que instabiliza a ligação Si-O e promove a ligação.

Na montmorilonita e laponita as lamelas não são reativas e a pilarização provavelmente envolve interações de Van der Waals, ou

simples formação de ligação dativa entre oxigênios da camada e sítios insaturados nos agregados de alumina.

Mecanismos de "cross-linking" que envolvem rearranjo estrutural de lamelas hospedeiras devem ser de importância fundamental para a compreensão da estabilidade térmica e propriedades catalíticas de argilas pilarizadas.

Os tratamentos posteriores à pilarização, como secagem e lavagem são importantes, pois condicionam a estrutura do produto final. A lavagem da suspensão final é realizada para eliminar excesso de cátions e ânions.

Segundo Figueras *et alii* (1990), a maneira de lavar o material pilarizado influencia o produto final. Figueras *et alii*, utilizaram procedimento descrito por Lahav *et alii* (1978), preparando a solução hidroxialumínica com razão molar OH/Al de 2,0 e deixando envelhecer por 3 dias a temperatura ambiente. Utilizaram uma concentração de suspensão de argila de 5g/litro, e ajustaram o pH da suspensão da argila, logo após a adição da solução hidroxialumínica, com a adição de HCl ou NH<sub>4</sub>OH. Deixaram a solução envelhecer por três horas a 80°C sob agitação, então filtraram e lavaram o filtrado com água deionizada quente. Logo após secaram a argila pilarizada à temperatura de 60°C. A Figura II.10 ilustra a influência da quantidade de H<sub>2</sub>O utilizada na lavagem do produto final. O produto lavado 4 vezes obtém espaçamento basal maior e uma distribuição de tamanho de poros mais uniforme do que o produto lavado apenas 2 vezes.

Zielke e Pinnavaia (1988), deixaram a suspensão de argila após a adição da solução pilarizante envelhecendo por duas horas à temperatura ambiente, centrifugaram a suspensão e lavaram



repetitivamente com água deionizada até que o teste para  $\text{Cl}^-$  com  $\text{AgNO}_3$  desse negativo e então secaram a argila pilarizada. Obtiveram montmorilonitas pilarizadas com oligômeros de Al de  $18,5\text{\AA}$  de espaçamento basal e  $369\text{ m}^2/\text{g}$  de área BET.

Pinnavaia *et alii* (1984) demonstraram que a distribuição do tamanho dos poros de uma argila pilarizada pode ser mudado variando o método de secagem. A secagem por liofilização resulta em poros maiores que a secagem ao ar, o que foi evidenciado pela adsorção de moléculas orgânicas, e também observado por Malla e Komarneni (1990). A Tabela II.3 a seguir mostra que moléculas maiores são adsorvidas nos materiais secos por liofilização enquanto que nos secos ao ar não o são.

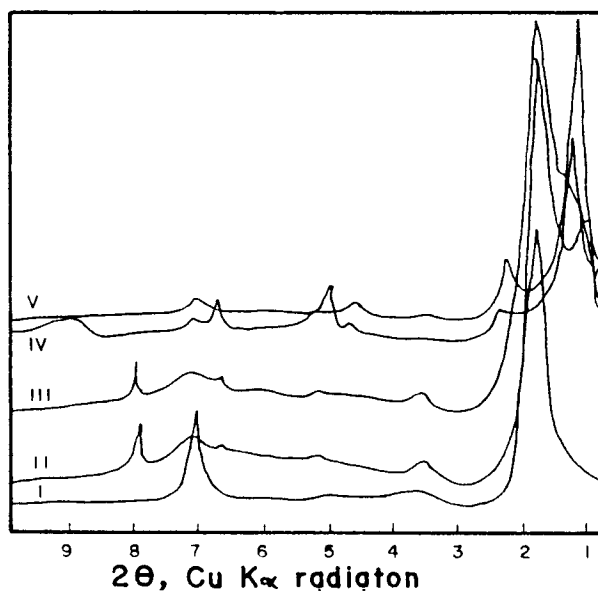


Figura II.10 Difratoogramas de raios X de amostras preparadas das seguintes formas: I. argila montmorilonita natural; II. argila após troca catiônica a temperatura ambiente; III refluxo a  $80^\circ\text{C}$ ; IV. lavada duas vezes; V. lavada 4 vezes. (Figueras *et alii*, 1990)

Tabela II.3 Dados de Adsorção de montmorilonitas pilarizadas.  
(Pinnavaia *et alii*, 1984)

solução pilarizante	método secagem	Quantidade adsorvida (mmol/g)			
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (5,8Å)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (6,2Å)	1,3,5-Et <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (9,2Å)	(F <sub>9</sub> C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N (10,4Å)
AlCl <sub>3</sub> /NaOH (OH/Al = 2,42)	ar	1.21	0.86	0.00	0.00
	liofilização	1.51	0.90	0.55	0.35
ACH (OH/Al = 2,50)	ar	1.72	1.12	0.00	0.00
	liofilização	1.61	1.02	0.71	0.43

Segundo Pinnavaia *et alii* (1984) a dependência do método de secagem sobre o tamanho do poro está relacionada com o mecanismo de agregação das camadas nas argilas pilarizadas. A Figura II.11 ilustra o modelo de agregação das camadas que estes autores propuseram. A Figura ilustra a argila pilarizada em suspensão (1), onde as camadas estão dispersas, com agregados face-aresta e aresta-aresta. Através da secagem ao ar, ocorre uma reorganização das camadas e se agregam face-face (3). A secagem por liofilização tende a manter a forma de agregação da argila em suspensão (2).

A Figura II.12 mostra este modelo de agregação das camadas e chama de argilas deslaminadas (A), as que foram secadas por liofilização; nas secadas a temperatura ambiente seria obtida uma estrutura essencialmente ordenada (B).

A ordenação das camadas depende também da morfologia, do tamanho das camadas e dos cátions interlamelares da argila natural.

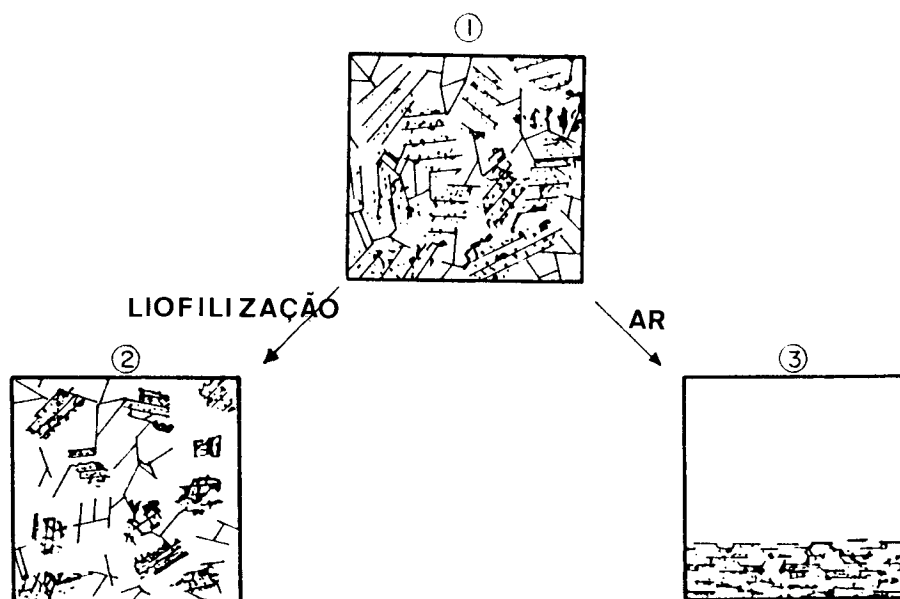


Figura II.11 Modelo de agregação das camadas 2:1 para argila seca por liofilização ou seca ao ar, a partir de uma mesma amostra de argila floculada. 1. Argila pilarizada em suspensão, floculada; 2. argila seca por liofilização, mantendo uma estrutura floculada; 3. argila seca ao ar. (Pinnavaia *et alii*, 1984).

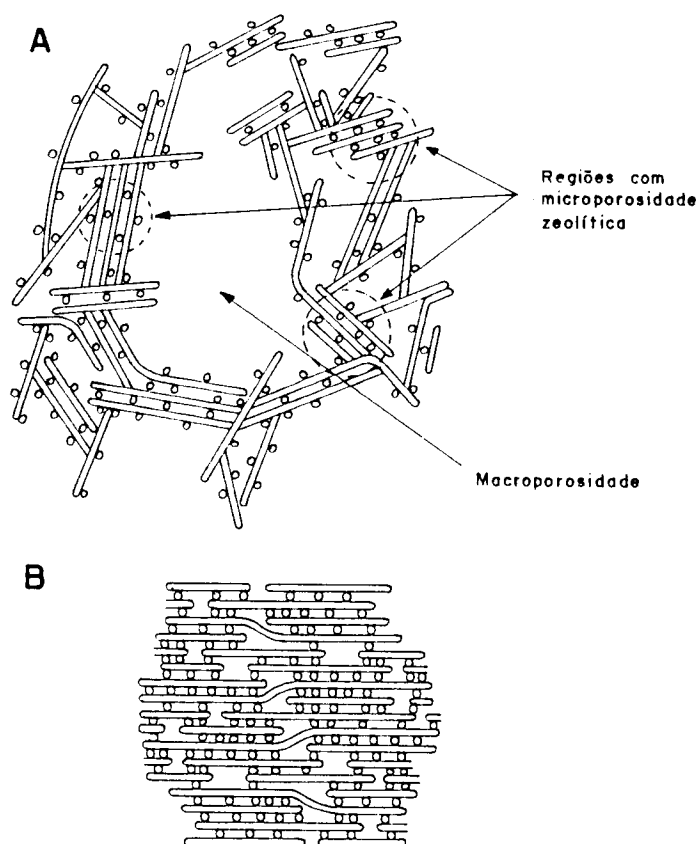


Figura II.12 Modelos de associação de camadas individuais dos argilominerais nos casos de: A) argilas deslaminadas; B) argilas pilarizadas, ambas contendo como elementos ligantes polioxicátions de alumínio (círculos brancos) (Souza Santos e Vieira Coelho, 1988b)

Pinnavaia (1986) comenta que é mais vantajoso usar a argila na forma sódica ( $\text{Na}^+$ ) do que contendo cátions altamente carregados. Isto porque, esmectitas –  $\text{Na}^+$  em suspensão aquosa são altamente dispersas, a maioria dos cátions trocáveis  $\text{Na}^+$  são realmente acessíveis e a reação de troca é fácil.

A principal vantagem dos argilominerais deslaminados é que eles possuem macroporos e apresentam melhores propriedades de difusão que os argilominerais pilarizados ordenadamente.

Esses argilominerais deslaminados, secados por liofilização, poderão ser caracterizados por sorção de moléculas grandes e/ou por difração de raio X. Segundo Pinnavaia (1986), argilas deslaminadas são essencialmente amorfas em se tratando de difração de raio X, enquanto que as argilas pilarizadas ordenadamente não o são.

Segundo Baksh *et alii* (1992) o tamanho dos poros nas argilas pilarizadas são limitados pela distância interpilar e não pela distância interlamelar. Estas distâncias estão representadas na Figura II.3 apresentadas anteriormente. A distância interlamelar (D) é calculada pela diferença de espaçamentos basais entre a argila pilarizada e a argila natural (9,6 Å). A Tabela II.4 mostra os espaçamentos basais ( $d_{001}$ ), as distâncias interlamelares (D) e os tamanhos médios dos poros (L) para as argilas pilarizadas por diferentes oligômeros. Estes tamanhos médios dos poros foram calculados através da distribuição de tamanhos de poros obtida pela sorção de moléculas teste que está representado na Figura II.13. Os valores das distâncias interlamelares são muito maiores do que os evidenciados pela adsorção das moléculas teste, indicando que a distância interpilar é que limita os tamanhos dos poros.

Tabela II4 Espaçamentos basais e distâncias interlamelares e tamanhos médios dos poros de argilas pilarizadas. (Baksh *et alii*, 1992)

Oligômeros de	$d_{001}(\text{Å})$	$D(\text{Å})$	$L(\text{Å})$
Al	27.5	17.9	8.42
Zr	19.3	9.7	6.04
Cr	21.7	12.1	5.47
Fe	26.4	16.8	9.05
Ti	28.3	18.7	9.40

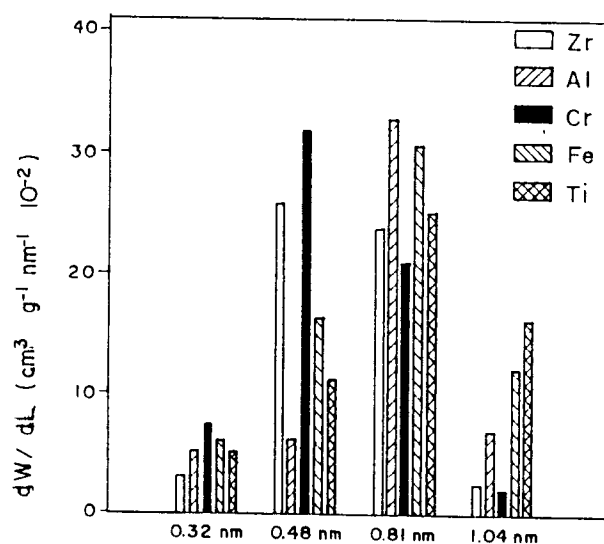


Figura II.13 Distribuição de tamanho de microporos de argilas pilarizadas com vários cátions obtida pela adsorção de moléculas (probe molecules). (Baksh *et alii*, 1992)

Tichit *et alii* (1985) estudaram a estabilidade térmica de esmectitas pilarizadas com oligômeros de alumínio pela evolução dos espaçamentos basais, áreas superficiais e distribuição de tamanho de poros por análise de adsorção de N<sub>2</sub>. Os espaçamentos basais dos compostos pilarizados calcinados a 300°C são 1 a 2 Å menores do que os não calcinados. Esta diminuição foi atribuída à desidratação interlamelar da argila e a desidroxilação dos oligômeros de alumínio.

Quando a temperatura de calcinação é aumentada para valores acima de 800°C, o valor do espaçamento basal é pouco modificado. Contudo, como é mostrado na Figura II.14, a intensidade do primeiro pico decresce drasticamente depois de tratamentos a altas temperaturas. Isto foi interpretado como uma destruição progressiva da regularidade da estrutura bidimensional gerada pela intercalação.

O colapso da estrutura é melhor evidenciado ao considerar a evolução das áreas superficiais, que está representado na Figura II.15. Acima de 600°C evidencia-se a perda de área. Como mostra a Tabela II.5, esta perda de área é acompanhada de uma redistribuição de porosidade: a porcentagem da superfície em microporos diminui enquanto a de poros com diâmetros entre 30 a 60 Å aumenta.

Nota-se que após a calcinação a 800°C, a esmectita pilarizada ainda retém uma área superficial significativa (120 a 140 m<sup>2</sup>/g) a maior parte em microporos.

Observa-se na Figura II.15 que as esmectitas pilarizadas preparadas com razão Al/Mont de 5 ou 10 obtiveram áreas superficiais maiores do que as preparadas com razão Al/Mont de 2.

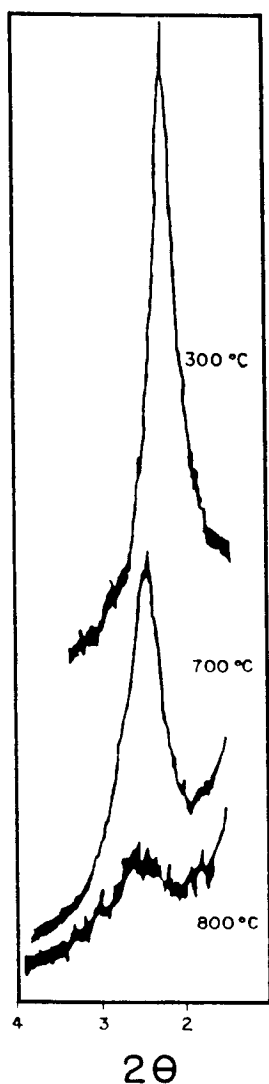


Figura II.14 Linha (doo1) da argila pilarizada depois de calcinada a diferentes temperaturas. (Tichit *et alii*, 1985)

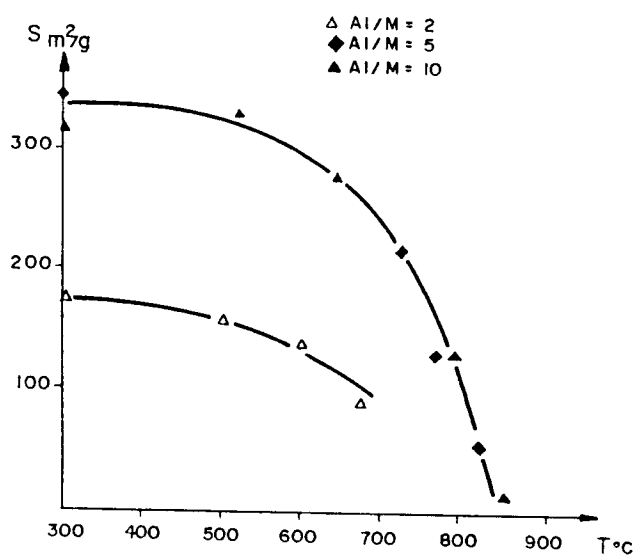


Figura II.15 Variações da área superficial em função da temperatura de calcinação. (Tichit *et alii*, 1985)



Tabela II.5 Distribuição de tamanhos de poros para esmectitas pilarizadas com Al/Mont. = 5 em função da temperatura de calcinação. (Tichit *et alii*, 1985)

diam. poro (Å)	Temperatura (°C)			
	300	600	700	800
> 80			3.45	
80-60			0.61	1.43
60-40	10.08	6.03	9.35	24.25
40-30	7.64	19.88	17.85	26.57
30-20	4.15	0	5.26	4.97
< 20	78.13	73.69	63.48	42.77
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	340	263.7	213.5	125.6
d001 (Å)	18.10	17.70	17.70	17.70

As variações relativas de área superficial dos compostos pilarizados preparados de diferentes argilas são plotadas contra a temperatura de calcinação, na Figura II.16. A argila denominada Volclay é uma Wyoming montmorilonita não refinada, as outras argilas são esmectitas, uma vinda da Grécia (G) e a outra da Sardaigne (S). Para a mesma razão Al/Mont., todos os dados pertencem a uma curva. A temperatura no qual a perda de área começa é independente da natureza da argila, mas parece ter uma relação com o número de pilares. Uma alta densidade de pilares aumenta a estabilidade da estrutura.

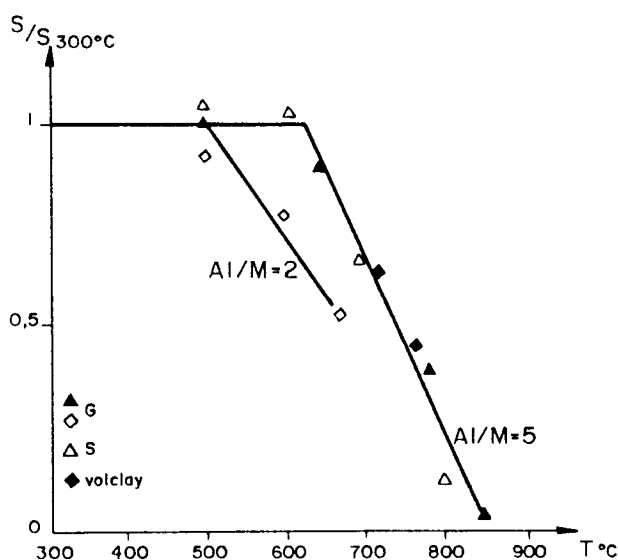


Figura II.16 Variação relativa da área superficial de compostos pilarizados preparados de diferentes argilas.  
(Tichit *et alii*, 1985)

Poncelet e Schultz (1986) estudaram entre outros parâmetros a influência da razão Al/Mont. e a temperatura de calcinação no produto final. Prepararam montmorilonitas pilarizadas com polications de alumínio provenientes de soluções com a razão molar  $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$ .

A Tabela II.6 mostra as variações do espaçamento basal em função da temperatura de calcinação e da razão Al/Mont.. Observa-se que com o aumento da temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$  ocorre uma diminuição do espaçamento basal e que nas razões Al/Mont. entre 5 a 30 meq Al/g não há mudanças significativas no espaçamento.

Tabela II.6 Espaçamento basal de montmorilonitas pilarizadas a diferentes razões de Al/Mont. (Poncelet e Schultz, 1986).

razão Al/Mont. (meqAl/g)	d001 (Å)	
	110°C	400°C
5	18.8	17.6
10	18.8	17.6
15	19.0	17.6
20	19.0	17.6
30	18.8	17.3

Occelli e Tindwa (1983) trabalharam com montmorilonitas pilarizadas com oligômeros de alumínio. A Figura II.17 ilustra que os espaçamentos basais decresceram com o aumento da temperatura de calcinação. A variação é mínima até 540°C, entre 540 e 650°C, o espaçamento basal decresce de 17.6 a 16.9 Å e acima de 760°C não se obtém nenhuma evidência de que a estrutura permanece expandida.

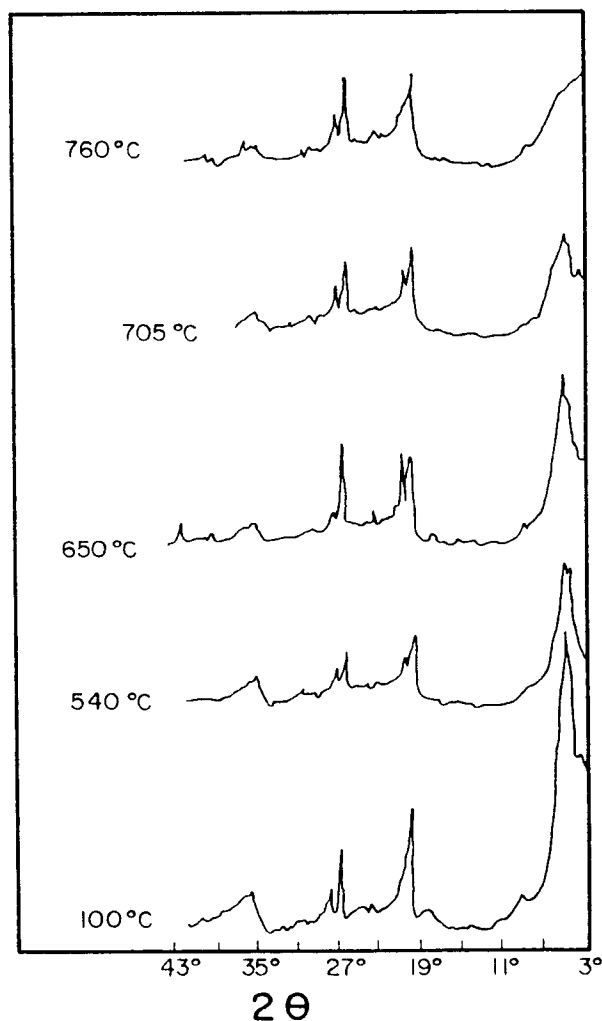


Figura II.17 Difração de raios X de amostra de bentonita pilarizada com oligômeros de Al tratada por 4 h a diferentes temperaturas. (Ocelli e Tindwa, 1983)

Muitos experimentos com Argilas Pilarizadas foram realizados com montmorilonitas na forma sódica com tamanho de partículas  $< 2\mu$ , o que otimiza a pilarização. Mas estes materiais podem somente ser manipulados em grande escala em suspensões diluídas, usualmente de concentrações menores que 5%, por causa da tendência de formar geis.

Segundo Vaughan (1988), do ponto de vista de fazer um catalisador real a preços competitivos, três critérios importantes precisam ser satisfeitos:

- utilizar integralmente a argila, incluindo a fração acima de  $2\mu$ , e preferivelmente uma argila que requer o mínimo de refino (baixo custo).
- utilizar a argila com cátions naturais, sem pré-troca para a forma sódica.
- poder utilizar concentrações argila-polímero ( $> 15\%$  sólidos) que possam ser economicamente e efetivamente liofilizadas para dar uma distribuição adequada de tamanho de partícula ( $40 - 200 \mu$ ) sem que ocorra a formação de gel.

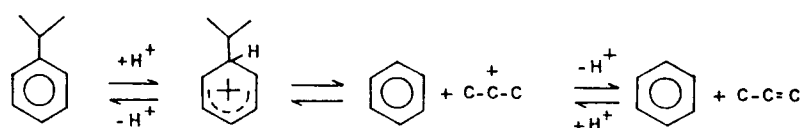
### II.3 - Acidez e Craqueamento Catalítico

As argilas pilarizadas têm sido investigadas como catalisadores ácidos para várias reações. A Tabela II.7 mostra algumas argilas pilarizadas e as reações com as quais foram testadas.

Tabela II.7 Reações utilizando argilas pilarizadas como catalisadores ácidos (Kikuchi e Matsuda, 1988)

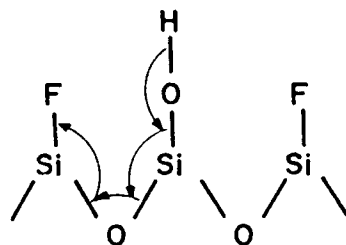
Argila	Pilar	Reação
Montmorilonita	Tetrametilamonio	Oligomerização
Montmorilonita	Trietilenodiamina	Hidratação Esterificação
Montmorilonita Hectorita Bentonita	Al, Zr, (Al/Zr)	Craqueamento
Montmorilonita	Al, Zr	Desproporcionamento
Montmorilonita Saponita Bentonita	Al	Alquilação
Montmorilonita	Al, Zr	Conversão de Metanol
Bentonita	Al, (Al/Zr)	Oligomerização
Montmorilonita Bentonita	Al	Hidroisomerização

Segundo Guisnet (1985), a desalquilação do cumeno em benzeno e propeno é a reação mais utilizada para a caracterização de catalisadores ácidos. Esta reação simples pode ser considerada como uma reação de substituição eletrofílica do íon isopropil por um próton:



Várias reações secundárias podem acompanhar a transformação de cumeno em benzeno e propeno com alumina como catalisador entre 350 a 550°C. Tung e Mcininch (1965) observaram que o cumeno craqueia aproximadamente 50% por um mecanismo iônico formando benzeno e propileno e 50% por um mecanismo tipo radical livre com formação de estireno e metilestireno. Os sítios de Brønsted são responsáveis pelo mecanismo iônico e os sítios de Lewis pelo mecanismo radical livre.

Chapman e Hair (1963) trataram com fluor um catalisador poroso de vidro. A superfície final do material consiste de grupos silanol e átomos de fluor ligados ao silício; como é mostrado a seguir:



A eletronegatividade do átomo de Fluor é tal que pode causar uma transferência de elétron para átomos vizinhos que iriam enfraquecer a ligação hidroxil no grupo silanol e conseqüentemente aumentar a acidez superficial. Os sítios ácidos produzidos são do tipo de Brönsted e não se teve nenhuma evidência de sítios de Lewis.

Estes catalisadores foram testados para o craqueamento de cumeno, juntamente com o vidro poroso original e sílica-alumina. A Figura II.18 mostra o efeito da temperatura sobre a atividade, que foi medida com base na altura do pico de benzeno produzido sob idênticas condições de fluxo e temperatura. Os sítios de Brönsted criados pelo fluor aproximam a atividade do vidro àquela da sílica-alumina para temperaturas acima de 400°C.

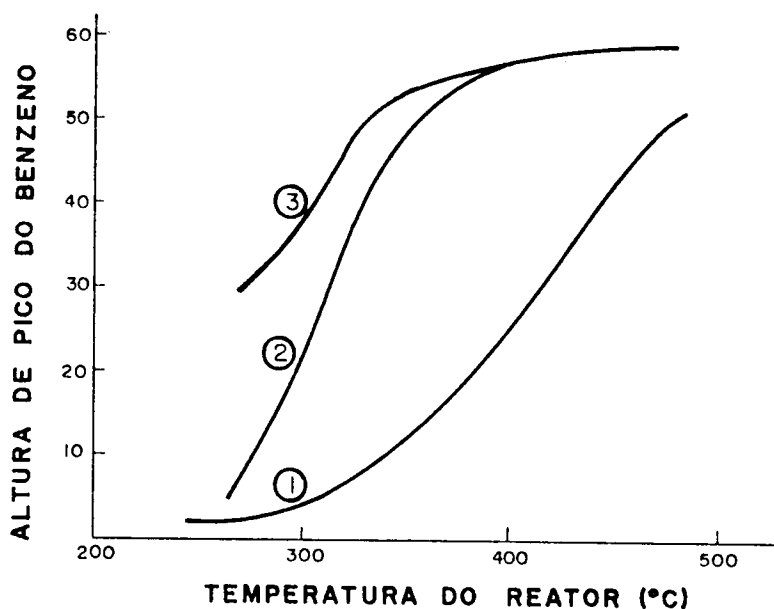


Figura II.18 Benzeno produzido no craqueamento do cumeno por (1) vidro poroso original, (2) vidro poroso tratado com  $\text{NH}_4\text{F}$  e (3) sílica-alumina. (Chapman e Hair, 1963).



Ocelli e Tindwa (1983) verificaram a presença de sítios ácidos de Lewis e Brönsted em bentonitas pilarizadas com Al pelo espectro de infravermelho de piridina adsorvida.

Ming-Yuan *et alii* (1988) mediram a quantidade e a força dos sítios ácidos de montmorilonitas pilarizadas com polihidroxicações de Al pela titulação com n-butilamina. Os resultados são comparados com os da sílica-alumina amorfa e zeólita Y na Tabela II.8, onde se observa que a montmorilonita ao ser pilarizada aumenta consideravelmente sua acidez total. A quantidade e força ácida dos sítios é, no entanto, menor que na sílica-alumina e na zeólita.

Tabela II.8 Quantidade e força dos sítios ácidos dos materiais.  
(Ming-Yuan, *et alii*; 1988)

	Na-Mont.	Mont. pilariz- Al	Sílica- alumina	Zeólita Y
Acidez total, meq/g	0.2	1.1	1.3	1.65
Distribuição da força ácida meq/g				
-3.0 < Ho < 3.3	0.2	1.1	0.9	0.3
-5.6 < Ho < -3.0	0	0	0.2	0
-8.2 < Ho < -5.6	0	0	0	0
Ho < -8.2	0	0	0.2	1.35

O espectro do infravermelho de piridina adsorvida provou que a acidez das amostras calcinadas era principalmente do tipo de Lewis. Testes com diferentes quantidades e tipos de agentes pilarizantes demonstraram que os pilares são a maior fonte de acidez de Lewis para montmorilonitas pilarizadas.

A Figura II.19 mostra a relação entre a temperatura de calcinação do material e a quantidade de sítios de Lewis. Os resultados indicam que a acidez de Lewis decresce linearmente com o aumento da temperatura.

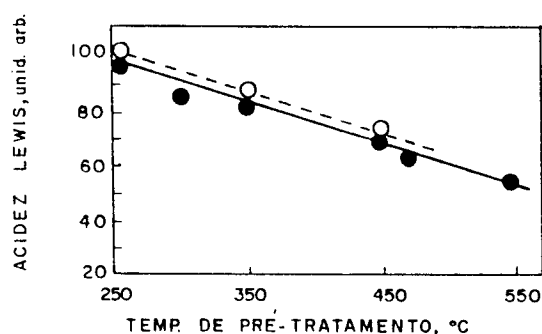


Figura II.19 Acidez de Lewis de Al-PM pré-tratada a diferentes temperaturas. ● UV ○ IV (Ming-Yuan *et alii*; 1988)

Ming-Yuan *et alii* (1988) estudaram também a relação entre os grupos OH estruturais com a acidez de Brønsted em argilas pilarizadas. Espectroscopia de infravermelho indicou que a quantidade de grupos OH de montmorilonita sódica mantém-se, enquanto na montmorilonita pilarizada esta quantidade diminui rapidamente para temperaturas de calcinação acima de 350°C.

A Figura II.20 mostra a variação dos grupos OH estruturais e da acidez de Brønsted com a temperatura de calcinação para montmorilonita pilarizada, indicando a estreita relação entre as duas variáveis. Ming-Yuan *et alii* (1988) concluem que nas temperaturas mais elevadas a contribuição dos grupos OH dos pilares para a acidez de Brønsted é desprezível.

A acidez dos materiais pilarizados foi testada na reação de craqueamento do cumeno a 250°C. A Figura II.21 mostra que a conversão de cumeno cai rapidamente para temperaturas de calcinação acima de 400°C, apresentando a mesma tendência da acidez de Brönsted ilustrada na Figura II.20. Estes resultados novamente sugerem que a acidez de Lewis não é responsável pela atividade de craqueamento e que a atividade acima de 400°C é resultante de grupos OH ligados a argila original e não aos pilares.

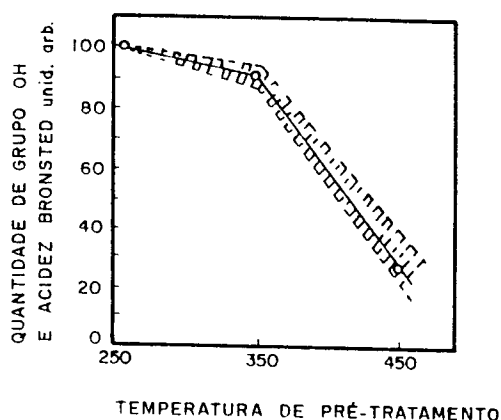


Figura II.20 Comparação dos grupos OH estruturais (linha sólida) e acidez de Brönsted (linha tracejada) de Al-Mont pré-tratadaa diferentes temperaturas. (Ming-Yuan *et alii*, 1988)

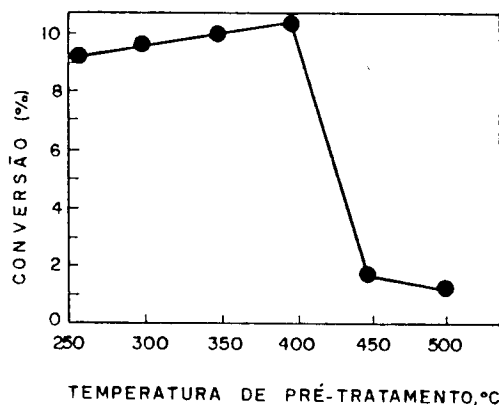


Figura II.21 Craqueamento do cumeno em Al-Mont a 250°C.  
(Ming-Yuan *et alii*; 1988)

Poncelet e Schultz (1986) estudaram a acidez e propriedades catalíticas de montmorilonita e beidelita pilarizadas com oligômeros de alumínio. Ambas exibiram espaçamento basal em torno de 18 Å. A área superficial e o volume de poro são maiores nas beidelitas pilarizadas do que nas montmorilonitas pilarizadas.

A Figura II.22 compara o espectro infravermelho na região OH para amostras de beidelita e montmorilonita pilarizadas tratadas sob vácuo a diferentes temperaturas. Para a beidelita pilarizada se observa a presença de duas bandas distintas, uma a 3640  $\text{cm}^{-1}$  e outra menor a 3440  $\text{cm}^{-1}$ ; para a montmorilonita pilarizada apenas a banda 3620  $\text{cm}^{-1}$ , é significativa, enquanto a absorção a 3440  $\text{cm}^{-1}$  tende a desaparecer com o aumento da temperatura de calcinação. A banda OH a 3440  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a grupos Si-OH ... Al que são produzidos pelo ataque de prótons nas ligações Si - O - Al das folhas tetraédricas, o que justifica a maior absorção na amostra de beidelita pilarizada.

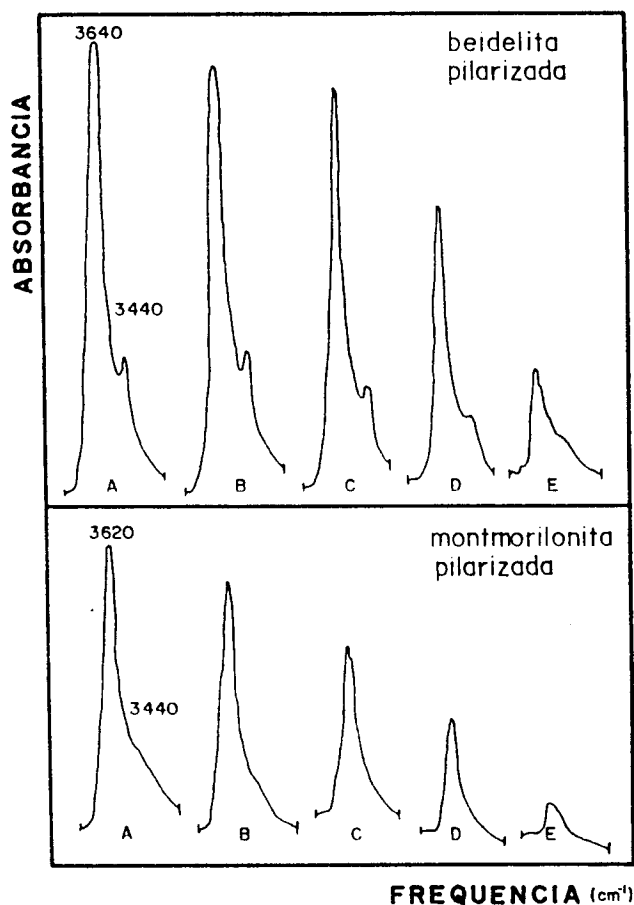


Figura II.22 Espectro de infravermelho da região OH de montmorilonita e beidelita pilarizadas em função de diferentes temperaturas de tratamento: A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C e E) 600°C. (Poncelet e Schultz, 1986)

A Figura II.23 ilustra a variação da intensidade da banda OH a 3620 – 3640  $\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura de calcinação sob vácuo para montmorilonita e beidelita pilarizadas e para montmorilonita e beidelita trocadas com  $\text{NH}_4$ . As diferenças observadas nas intensidades entre as argilas pilarizadas e as formas trocadas com  $\text{NH}_4$  constituem a contribuição dos grupos OH dos pilares. Observa-se que o comportamento é similar em ambas argilas pilarizadas e que a desidroxilação dos pilares ocorre entre 300 e 400°C.

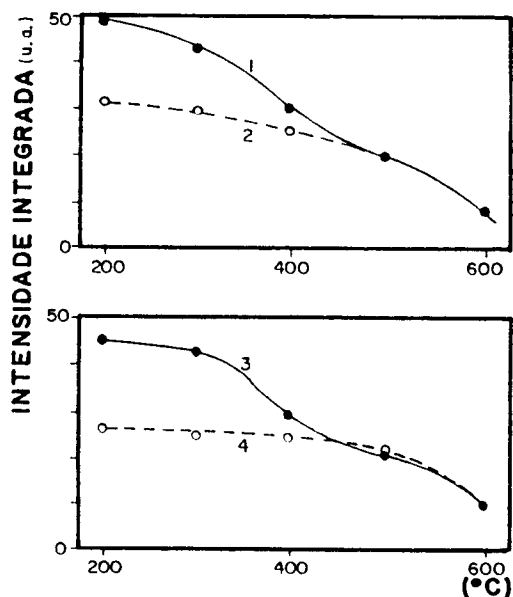


Figura II.23 Variação da intensidade da banda a  $3640 - 3620 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura de tratamento para montmorilonita pilarizada (1),  $\text{NH}_4$ -montmorilonita (2), beidelita pilarizada (3) e  $\text{NH}_4$  - beidelita (4). (Poncelet e Schultz, 1986)

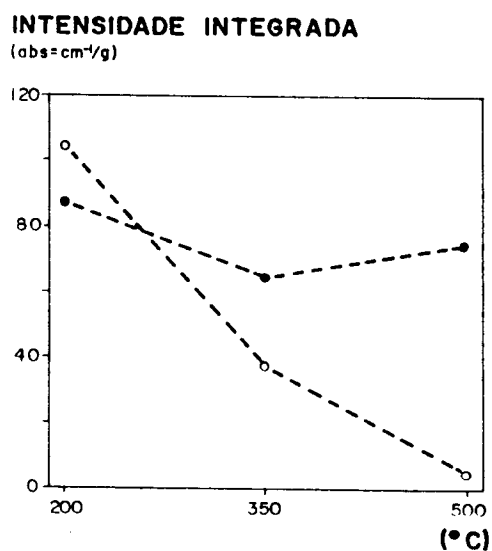


Figura II.24 Intensidades da banda a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  a diferentes temperaturas de calcinação para beidelita pilarizada (●) e montmorilonita pilarizada (○). (Poncelet e Schultz, 1986)

A Figura II.24 ilustra as intensidades da banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura de calcinação após a adsorção de piridina. Esta banda é atribuída a íons piridinium associados a sítios de Brønsted. Como pode ser observado, a  $200^{\circ}\text{C}$ , as intensidades são comparáveis para ambas as argilas pilarizadas. O aumento da temperatura de calcinação resulta em uma diminuição da acidez no caso das montmorilonitas pilarizadas enquanto que a beidelita pilarizada praticamente mantém sua acidez. A desaparecimento dos sítios de Brønsted observada para a montmorilonta pilarizada é devida a migração dos prótons, sob ativação térmica, para a lamela octaédrica.

Poncelet e Schultz (1986) avaliaram as propriedades catalíticas dos materiais pilarizados na reação de craqueamento do cumeno a  $350^{\circ}\text{C}$  com velocidade espacial de 2,5 g de cumeno por grama de catalisador por hora.

As conversões em função do tempo para ambas argilas pilarizadas estão ilustradas na Figura II.25. Observa-se que a montmorilonita pilarizada é menos ativa e desativa mais rapidamente do que a beidelita pilarizada. O que está de acordo com os resultados de acidez da investigação por infravermelho.

A diferença entre as duas argilas pilarizadas é mais pronunciada quando se compara as conversões alcançadas em amostras calcinadas a  $500^{\circ}\text{C}$ . Perto de 75% de cumeno é transformado na beidelita pilarizada enquanto somente 20% na montmorilonita pilarizada. A intensidade da banda a  $1540\text{cm}^{-1}$  (referentes a sítios de Brønsted) é plotada na Figura II.26 contra a conversão observada a  $350^{\circ}\text{C}$  para as duas argilas calcinadas a 350 e  $500^{\circ}\text{C}$ . A Figura mostra que independentemente do tipo de argila a conversão aumenta com a quantidade de sítios de Brønsted.

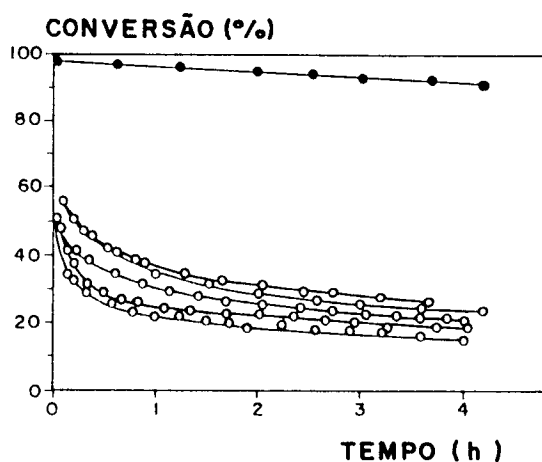


Figura II.25 Craqueamento de Cumeno: conversão em função do tempo a 350°C para Beidelita pilarizada (●) e diferentes montmorilonitas pilarizadas (○). (Temperatura de calcinação de 350°C). (Poncelet e Schultz, 1986).

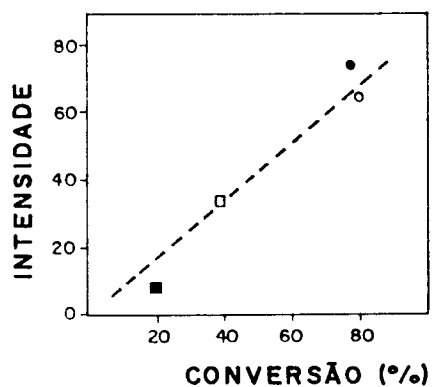


Figura II.26 Relação entre a intensidade da banda 1540 cm<sup>-1</sup> (piridinium) e a conversão de cumeno (%) para beidelita pilarizada, ○, ● e montmorilonita pilarizada, □, ■ ●, ■ calcinada a 500°C ○, □ calcinada a 300°C (Poncelet e Schultz, 1986).



Tichit *et alii* (1985) estudaram a acidez e estabilidade térmica de esmectitas pilarizadas com oligômeros de Al. A acidez foi estudada por espectroscopia do infravermelho usando piridina como molécula de prova. A Figura II.27 mostra o espectro obtido depois da degaseificação a 200°C (a) e 500°C (b) em vácuo, depois da adsorção de piridina. Após a degaseificação a 200°C, a esmectita intercalada contém sítios de Brønsted e de Lewis caracterizados pelas bandas de adsorção a 1450  $\text{cm}^{-1}$  e 1545  $\text{cm}^{-1}$ . Quando a mesma amostra é evacuada à 500°C e uma dose de piridina é introduzida, a banda a 1545  $\text{cm}^{-1}$  não é mais detectada, enquanto que a intensidade da banda 1450  $\text{cm}^{-1}$  não é modificada. Estes resultados mostram que esmectitas pilarizadas aquecidas a altas temperaturas possuem sítios ácidos preferencialmente do tipo de Lewis. Duas explicações são apresentadas para o desaparecimento dos sítios de Brønsted entre 200 e 500°C: desidroxilação da superfície, que transformaram os sítios de Brønsted em Lewis ou migração de prótons, do espaço interlamelar para a camada octaédrica onde não estariam acessíveis as moléculas de piridina.

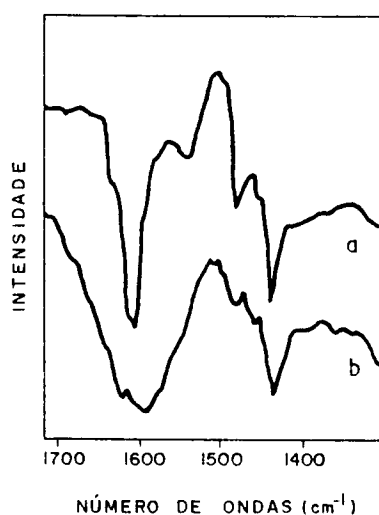


Figura II.27 Espectro de infravermelho de piridina adsorvida em esmectitas pilarizadas pré-tratadas a 200°C (a) ou 500°C (b).  
(Tichit *et alii*, 1985)

Pansing e Malloy (1965), mostraram que o craqueamento do cumeno não é tão simples como era suposto. Parte do propileno é perdido em reações laterais. A Figura II.28 mostra que a razão molar propileno/benzeno no produto pode ser significativamente menor do que 1,0, para baixas temperaturas e altas pressões de cumeno. Nestas condições taxas de craqueamento deduzidas da taxa de aparecimento do propileno levam a valores bem menores do que os reais.

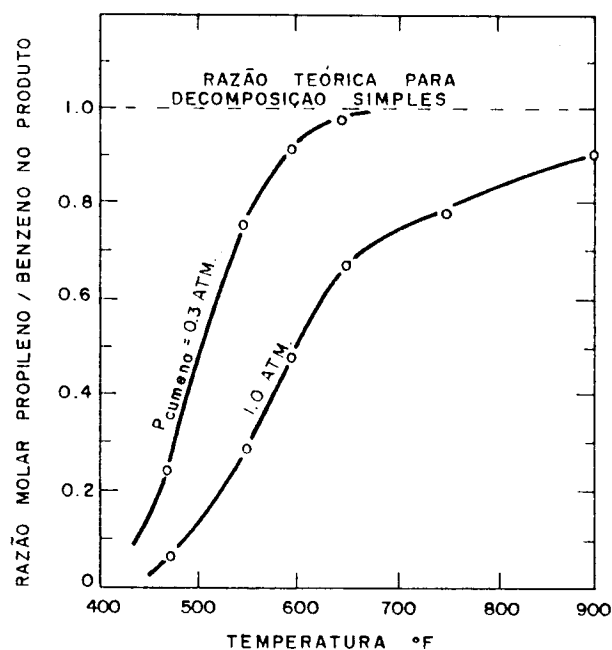


Figura II.28 Desvio da reação de craqueamento do cumeno da decomposição simples. (Pansing e Malloy, 1965)

Estes autores estudaram o desaparecimento do propileno através de uma corrida utilizando cumeno com seu grupo propil com carbono 14. E por uma análise de radioatividade chegaram à conclusão de que o propileno não reage formando benzeno e que a reação lateral principal é a formação de diisopropilbenzeno a partir de propileno e cumeno. A formação de triisopropilbenzeno é desprezível. Analisaram também a formação de coque e evidenciaram que o coque formado seria exclusivamente do diisopropilbenzeno.

## II.4 Conclusões da Revisão Bibliográfica

Existem várias variáveis envolvidas no processo de pilarização. Na etapa de oligomerização as variáveis que afetam a formação e as propriedades dos cátions polinucleares são: concentração de Al, razão OH/Al, temperatura, pH e tempo de envelhecimento.

Das discussões anteriores conclui-se que o aumento gradual do pH leva a formação dos oligômeros e estes são preferencialmente formados quando a razão OH/Al está entre 1,0 e 2,5. Para razões menores ou iguais a 1,5 a maioria das espécies presentes são monômeros, com aumento da razão OH/Al aumenta a quantidade de espécies Al<sub>13</sub>. A formação de oligômeros maiores, Alpoly é favorecida para valores de OH/Al próximos de 2,5. O aumento da temperatura ou do tempo de envelhecimento favorecem a formação de espécies Alpoly. A temperaturas elevadas podem ser utilizados tempos menores de envelhecimento. A utilização de soluções tratadas hidrotermicamente resulta em produtos pilarizados mais estáveis termicamente, com espaçamento basais maiores, estruturas menos ordenadas e com menores propriedades de peneiras moleculares do que as soluções não tratadas. Isto se deve ao fato das soluções tratadas possuírem diferentes espécies oligoméricas enquanto que as não tratadas possuem uma maior quantidade de uma espécie só.

Quanto ao argilomineral de partida, a localização da carga na camada e a composição do argilomineral são importantes na estabilização do produto formado. Se a carga da camada está na folha tetraédrica, o que ocorre nas beidelitas, haverá reação química entre as folhas tetraédricas e os oligômeros, resultando em um produto mais

estável. No caso das montmorilonitas, onde a carga está na folha octaédrica, as lamelas mantêm sua constituição mesmo depois da calcinação, não reagindo quimicamente com os oligômeros.

Em relação ao processo de pilarização propriamente dito, as variáveis que afetam o produto final são: temperatura, razão Al/argila, lavagem e secagem.

A distância lateral entre os pilares pode ser regulada pelas diferentes densidades de cargas na argila ou pela razão Al/argila do sistema. Esta distância interpilar muitas vezes é que limita o tamanho dos poros.

Uma razão Al/argila mais alta originará uma mais alta densidade de pilares resultando em um aumento da estabilidade do produto final.

A utilização de argila na forma sódica é mais vantajosa do que argilas contendo cátions altamente carregados, porque esmectitas –  $\text{Na}^+$  em suspensões aquosas são altamente dispersas. A maioria dos cátions trocáveis  $\text{Na}^+$  são facilmente acessíveis e a reação de troca é rápida.

O processo de secagem define a forma de ordenação da estrutura cristalina da argila pilarizada. A temperatura ambiente obtém-se uma estrutura essencialmente ordenada, já uma secagem por liofilização leva a uma estrutura cristalina com regiões de macroporosidade, argilominerais deslaminados, que possuem melhores propriedades de difusão que os argilominerais pilarizados ordenadamente.

A temperatura em que é realizada a calcinação influi nas propriedades do produto final. Na calcinação os oligômeros hidratados

interlamelares se convertem em óxidos formando os pilares que mantêm as lamelas separadas originando uma microporosidade permanente no material. A temperatura de calcinação alta (acima de 600°C), a regularidade da estrutura bidimensional gerada pela intercalação é progressivamente destruída. Ocorre perda de área acompanhada de uma redistribuição da porosidade (diminuição de microporos e aumento de poros maiores).

As esmectitas pilarizadas contém sítios ácidos do tipo de Brønsted e Lewis. O processo de pilarização aumenta a acidez e esta varia com o tipo de polication utilizado. Os pilares promovem acidez do tipo Lewis e os OH da estrutura do argilomineral, acidez do tipo Brønsted. O aumento da temperatura de calcinação produz uma diminuição da acidez.

A temperatura de calcinação em torno de 400°C faz com que os materiais pilarizados percam a acidez de Brønsted, devido a deshidroxilação da estrutura.

A acidez de Brønsted pode ser avaliada por reações de craqueamento de alquilbenzenos.

Com base nos trabalhos anteriores decidiu-se manter constantes as seguintes condições de preparação:

- Concentração de  $Al^{+3}$  na solução de partida: 0,2M;
- Relação molar OH/Al: 2,0;
- Temperatura: 25°C;
- Tempo de envelhecimento da suspensão de argila: 1h;
- Tempo de pilarização: 2h;
- Relação Al/argila seca: 15 meq Al/g de argila seca;

A seleção dos valores da relação molar OH/Al, temperatura e relação Al/argila seca obedeceu a critérios específicos. Sterte (1988) mostrou que a relação molar OH/Al de 2,0 e a temperatura de 25°C favorecem a formação de espécies oligoméricas Al<sub>13</sub> conforme ilustrado nas Figuras II.5 e II.6 anteriores.

Segundo Tichit *et alii* (1985) e Poncelet e Schultz (1986), razões de Al/Mont. abaixo de 5 meq de Al/Mont produzem materiais com áreas superficiais e espaçamentos basais bastante reduzidos em relação as razões mais elevadas. Como razões muito elevadas poderiam diminuir o espaçamento interpilar dos materiais resultantes optou-se pelo valor de 15 meq de Al/g de Mont.

Foram estudados os efeitos das seguintes condições de preparação nas propriedades do material pilarizado:

- Concentração da suspensão de argila;
- Tempo de maturação da solução hidroxialumínica (oligomerização);
- Forma de lavagem;
- Forma de secagem;
- Temperatura de calcinação.

Seguindo as sugestões de Vaughan (1988) a argila fornecida pela PETROSIX foi utilizada sem qualquer pré-tratamento que visasse separar frações de tamanho das partículas ou de troca dos cátions naturais.

### III. Materiais e Métodos

Uma argila montmorilonítica paranaense da região de São Mateus do Sul, fornecida pela Petrosix, foi pilarizada com polihidroxicações de alumínio.

À seguir descreve-se a metodologia utilizada para a preparação da argila pilarizada e os parâmetros que foram estudados.

Logo após apresenta-se os métodos utilizados para caracterizar o produto final.

#### III.1 Preparação dos Materiais Pilarizados

A preparação de argilas pilarizadas consiste essencialmente de três etapas: (i) preparação do agente pilarizante; (ii) pilarização propriamente dita; e (iii) estabilização dos pilares através da calcinação do material pilarizado.

A Tabela III.1 mostra os parâmetros que foram estudados, incluindo a nomenclatura utilizada para identificação do produto final. (APHA = Argilas pilarizadas com PoliHidroxicações de Al).

O agente pilarizante foi preparado à partir do cloreto de alumínio anidro e hidróxido de sódio.

No processo de oligomerização mantiveram-se constantes a concentração de  $Al^{+3}$ , a relação OH/Al em 2,0 e a temperatura em 25°C

+/- 1°C. E foram estudados os seguintes tempos de maturação da solução: 1 hora, 6 e 15 dias.

Na etapa de pilarização, que envolve o contato da solução pilarizante com a argila, foram mantidas constantes as seguintes condições:

- temperatura 25°C +/- 1°C;
- tempo de pilarização: 2 horas;
- relação Al/argila seca: 15 meq Al/g de argila seca

Nesta etapa a argila foi utilizada nas seguintes formas: (a) seca, (b) suspensões de 1g/100ml H<sub>2</sub>O e (c) suspensões de 1g/15ml H<sub>2</sub>O.

Quando em suspensão, a argila foi envelhecida por um hora sob agitação, antes da pilarização.

Uma parte do material pilarizado foi lavado simplesmente com água deionizada (+/- 150ml) e outra parte teve lavagem adicional com álcool etílico (+/-50ml).

Três procedimentos de secagem foram utilizados:

- condições ambientais
- congelamento da amostra e posterior secagem a vácuo
- liofilização

A maioria das amostras pilarizadas foi calcinada numa única temperatura de calcinação 450°C. A amostra APHA2:2 foi calcinada à temperaturas de: 300, 400, 500, 600 e 700°C.



Tabela III.1 Nomenclatura das argilas pilarizadas segundo parâmetros estudados.

Tempo de oligo- merização	Concentração da suspensão de argila	Lavagem	Secagem	Temperatura de calcinação	Nomenclatura do produto final	
1 hora	1 g/100 ml	agua	Liofilização	450oC	APHA8:1	
			T. ambiente	450oC	APHA8:2	
		agua+alcohol	T. ambiente	450oC	APHA8:3	
6 dias	1 g/100 ml	agua	T. ambiente	300oC	APHA2:2:a	
				400oC	APHA2:2:b	
				500oC	APHA2:2:c	
				600oC	APHA2:2:d	
				700oC	APHA2:2:e	
6 dias	1 g/100 ml	agua	Congelada	450oC	APHA3:1	
				T. ambiente	450oC	APHA3:2
				agua+alcohol	T. ambiente	450oC
6 dias	1 g/15 ml	agua	Liofilização	450oC	APHA 6:1	
				T. ambiente	450oC	APHA 6:2
				agua+alcohol	T. ambiente	450oC
6 dias	argila seca	agua	Liofilização	450oC	APHA7:1	
				T. ambiente	450oC	APHA7:2
				agua+alcohol	T. ambiente	450oC
15 dias	1 g/100 ml	agua	Congelada	450oC	APHA4:1	
				T. ambiente	450oC	APHA4:2
				agua+alcohol	T. ambiente	450oC
15 dias	1 g/15 ml	agua	Liofilização	450oC	APHA5:1	
				T. ambiente	450oC	APHA5:2
				agua+alcohol	T. ambiente	450oC

### III.1.1 Preparo da Solução Pilarizante

O agente pilarizante utilizado consistiu de uma solução de oligômeros de alumínio. Os tempos de envelhecimento de cada solução estão citados na Tabela III.1 anterior. O preparo destas soluções seguiram a seguinte sistemática.

Dissolveu-se hidróxido de sódio em lentilhas (Merck, 99%) e cloreto de alumínio anidro (Riedel-de-Haën, 98%) em água deionizada para obter 1 litro e 0,5 litros de solução 0,2M, respectivamente.

Adicionou-se lentamente a solução de NaOH na solução de  $\text{AlCl}_3$ , sob forte agitação mecânica (1200 rpm), utilizando um banho térmico à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). A taxa de adição variou entre 5,5 a 7 ml/min. A solução foi então envelhecida sob agitação mecânica à mesma temperatura pelos tempos selecionados.

Foram efetuadas medidas de pH da solução de  $\text{AlCl}_3$  antes e após a adição da solução de NaOH, bem como após o período de envelhecimento.

### III.1.2 Pilarização

Pesou-se 10,0g de argila e adicionou-se 1000 ml (ou 150 ml) de H<sub>2</sub>O deionizada, obtendo-se uma concentração de suspensão de 1g de argila seca/ 100 ml de H<sub>2</sub>O (ou 1g/15ml).

Esta suspensão foi mantida durante uma hora sob agitação mecânica (1200 rpm) na temperatura de 25°C (+/- 1°C).

Após este período, adicionou-se a solução hidroxialumínica preparada e envelhecida, em quantidade suficiente para obter uma razão de 15meq Al/g de argila. A adição foi realizada de uma só vez deixando-se envelhecer por 2 horas sob agitação mecânica a 25°C. Após este período, a suspensão foi filtrada e o material lavado com aproximadamente 150 ml de H<sub>2</sub>O deionizada. Dividiu-se o material lavado em 3 partes. A primeira parte foi congelada para ser liofilizada posteriormente. A segunda parte foi seca nas condições ambientais. A terceira parte sofreu uma lavagem adicional com aproximadamente 50 ml de álcool etílico absoluto (INLAB - 99,5%) e seca nas condições ambientais. Após a secagem, o material foi calcinado da seguinte forma: 0,5 h em 150°C e 2,5 h em 450°C (ou na temperatura em questão). Após a calcinação o material foi caracterizado.

Paralelamente, foram efetuados dois testes em branco: o primeiro, sem argila, e o segundo, sem o agente pilarizante.

No teste sem argila, preparou-se uma solução de NaOH com pH igual ao da suspensão de argila. Adicionou-se a esta solução a solução hidroxialumínica e deixou-se sob agitação por 2 horas.

No teste em branco, na ausência de agente pilarizante, pesou-se 5,0g de argila natural, e, acrescentou-se 500 ml de H<sub>2</sub>O deionizada. Após envelhecer por 1 hora, adicionou-se uma solução de HCl na concentração suficiente para que o pH final fosse o mesmo que na pilarização com a solução hidroxialumínica. Deixou-se sob agitação por 2 horas. Filtrou-se e lavou-se com 150ml de H<sub>2</sub>O. Secou-se à temperatura ambiente e calcinou-se o material a 450°C.

## III.2 Caracterização dos Materiais Pilarizados

Os métodos utilizados para a caracterização das argilas foram: adsorção de  $N_2$ , Difração de raios X tipo pó, análise termodiferencial e termogravimétrica, microscopia eletrônica e análise química por fluorescência de raios X.

### III.2.1 Análise Química

A análise da composição das argilas (os teores de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$ ,  $MgO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , e  $Na_2O$ ) foi realizada por fluorescência de raios X. (FRX).

A absorção de raios X envolve a formação de íons excitados. Estes, depois de um breve período de tempo, retornam ao estado fundamental através de uma série de transições eletrônicas, envolvendo elétrons de níveis energéticos mais altos, acompanhados de emissão de raios X. O método permite identificar e quantificar os elementos que dão uma raia característica dentro da faixa de operação do espectrofotômetro.

Para esta análise, a argila é misturada com um fundente (mistura de tetraborato e metaborato de lítio), numa relação em massa de 1:5 (argila : fundente). Esta mistura é homogeneizada e, à seguir, são adicionados 0,3 ml de solução de BrLi 4% p/p.

O cadinho contendo a mistura é levado a fusão num forno RIGAKU à  $1200^{\circ}C$ , por aproximadamente 7 minutos (400 segundos). A pastilha formada é analisada utilizando-se um espectrômetro de raios X

Philips modelo PW1480. Este equipamento possui um tubo gerador de raios X de ródio.

As medidas foram realizadas no CENPES/PETROBRÁS.

### III.2.2 Difração de raio X tipo pó

Difratogramas de raios X apresentam a intensidade da difração das radiações nos planos atômicos das amostras em função do ângulo de incidência. Este ângulo é relacionado a distância entre os planos através da Lei de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação;

d = distância interplanar;

$\theta$  = ângulo de incidência.

No método tipo pó, os raios X incidem sobre uma amostra na forma de pó compacto sobre um suporte, e a difração detectada a diferentes ângulos de incidência.

Difratogramas de raios X permitem determinar variações da distância interlamelar das lamelas da argila decorrentes do processo de pilarização.

Esta técnica foi utilizada para se obter os espaçamentos basais (distância interlamelar) dos materiais.

O equipamento utilizado é da marca RIGAKU- ROTAFLEX Modelo Ru- 200B e operou com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . As medidas foram realizadas na USP de São Carlos.

### **III.2.3 Análise Termodiferencial e Termogravimétrica**

O calorímetro diferencial (DSC-Differential Scanning Calorimetry) mede o fluxo de calor associado com transições em materiais em função do tempo e temperatura. Tais medidas promovem informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças físicas ou químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos, ou mudanças na capacidade térmica. O equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial de varredura Du Pont DSC2910, que operou sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas na UF São Carlos.

A análise termogravimétrica determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. A curva resultante fornece informações sobre a estabilidade térmica, composição da amostra inicial e compostos intermediários que porventura se formem no decorrer da análise. O equipamento utilizado foi um Analisador Termogravimétrico da Perkin-Elmer modelo TGA-7 e as medidas foram realizadas na UNICAMP.

### III.2.4 Adsorção de N<sub>2</sub>

Em análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorvatos; entretanto o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido (77 K).

Através de dados de adsorção pode-se obter informações quanto a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido, traçar isotermas de adsorção, calcular a área superficial do material e obter a distribuição de tamanhos de poros do material.

Para a obtenção destes dados de adsorção, se utilizou dois equipamentos: o medidor de área superficial CG 2000 e o Micromeritics ASAP 2400.

O cálculo de área superficial é realizado empregando o método BET.

A equação BET foi inicialmente deduzida para adsorção em multicamadas sobre sólidos não porosos e formação de um número infinito de camadas quando  $p/p_0$  tende a 1. Nestas condições:

$$n/n_m = [ c \times (p/p_0) ] / \{ [1 - (p/p_0)] \times [1 + (c - 1) \times (p/p_0)] \}$$

Onde :

- n = número total de moles adsorvidos a pressão p
- n<sub>m</sub> = número de moles para formar uma monocamada de moléculas de adsorbato
- p = pressão da fase gasosa
- p<sub>0</sub> = pressão de saturação



$$c = \exp [(q_1 - q_2) / RT]$$

$$q_1 = \text{calor de adsorção da 1ª camada}$$

$$q_2 = \text{calor de condensação}$$

ou :

$$[(p/p_0) / n (1 - p/p_0)] = 1/(n_n \times c) + [(c - 1) / (n_m \times c)] \times p/p_0$$

A partir de dados de adsorção pode-se determinar os parâmetros  $c$  e  $n_m$ , então a área superficial é calculada pela seguinte equação:

$$A_{\text{BET}} = n_n \times N_A \times a_m / m$$

onde:  $N_A$  : Número de Avogadro  
 $a_m$  : área ocupada por uma molécula ( $=0,162 \text{ nm}^2 p/N_2 \text{ a } 77\text{K}$ )  
 $m$  : massa do sólido

Na Figura III.1 encontram-se os tipos de isotermas segundo a classificação de Brunauer. A equação BET é válida para materiais não porosos, macroporosos e mesoporosos, que teriam isotermas do tipo II e IV.

Para materiais essencialmente microporosos, que teriam isotermas do tipo I, de Langmuir; a equação BET não é válida. A área calculada para estes materiais não é efetiva, mas ela pode ser utilizada para critério de comparação.

Para materiais microporosos que contenham macroporos ou mesoporos a forma da isoterma de adsorção é do tipo II ou IV respectivamente. Para avaliar esta microporosidade "mascarada" utiliza-se a análise t-plot, onde o volume de  $N_2$  adsorvido pelo sólido é plotado

em função de  $t$ , a espessura estatística do filme adsorvido num sólido não poroso. A equação de Harkins e Jura ( manual de operação Micromeritics ASAP 2400) fornece o valor de  $t$  em Å, como uma função da pressão relativa  $p/p_0$ .

$$t = \{13.99/[0.034 - \log (p/p_0)]\}^{0.5}$$

Na ausência de micro e mesoporos, o gráfico do volume de  $N_2$  adsorvido em função de  $t$ , para idênticos valores de  $p/p_0$ , resultará em reta passando pela origem.

Segundo Gregg e Sing (1982), a presença de mesoporos num sistema microporoso implicará num desvio para cima na reta  $t$ -plot, para altos valores de  $t$ . A intersecção com o eixo  $n$  (quantidade adsorvida) fornece a contribuição de microporos, enquanto que a inclinação da zona linear da curva é proporcional à área de mesoporos mais a área externa da partícula.

As Figuras III.2 e III.3 ilustram os dois casos apresentando as isotermas de adsorção e os  $t$ -plot's.

O equipamento utilizado para medir quantidades de  $N_2$  adsorvido foi o medidor de área superficial CG - 2000. Cerca de 10 mg da amostra era pré-tratada em uma corrente de  $N_2$  por 2 horas à  $250^\circ\text{C}$ . Depois do pré-tratamento realizava-se as medidas de adsorção de  $N_2$  na temperatura do  $N_2$  líquido. Para as adsorções utilizou-se duas misturas de gases de  $He/N_2$ , uma com 5% de  $N_2$  que foi utilizada para medidas de adsorção para  $p/p_0$  até 0,35 e outra com 15% de  $N_2$  que foi utilizada para as medidas de adsorção para  $p/p_0$  maiores que 0,30. As medidas foram realizadas na UEM - Departamento de Engenharia Química.

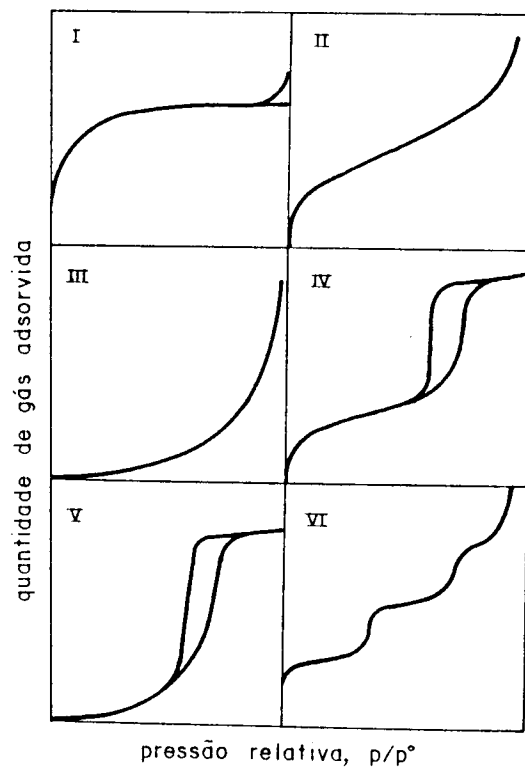


Figura III.1 Tipos de isothermas de adsorção segundo classificação de Brunauer (Gregg e Sing, 1982)

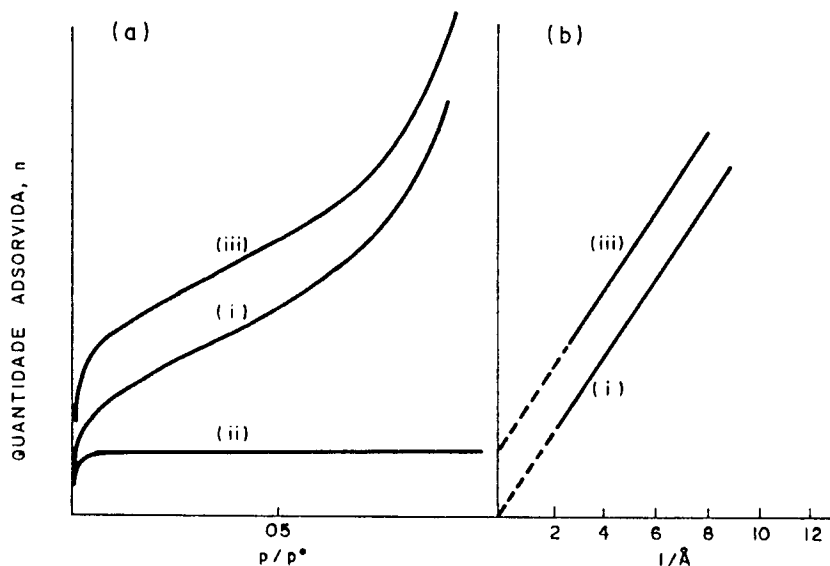


Figura III.2 Isotherma de Adsorção (a) e t-plot (b), para sólidos com:  
 (i) somente macroporos; (ii) somente microporos e  
 (iii) macroporos e microporos. (Gregg e Sing, 1982)

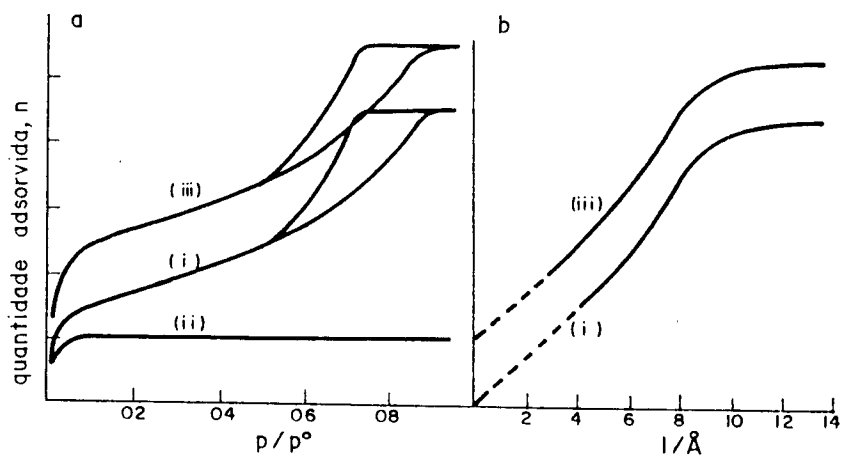


Figura III.3 Isotherma de Adsorção (a) e t-plot (b) para sólidos com:  
 (i) somente mesoporos; (ii) somente microporos e  
 (iii) meso e microporos. (Gregg e Sing, 1982)

Utilizou-se, também, um equipamento MICROMERITICS ASAP 2400, para medir quantidades de N<sub>2</sub> adsorvido, e a partir disso, traçar isotermas de adsorção, curvas t-plot, calcular áreas superficiais BET e para obter a distribuição de tamanhos de poros. Amostras com aproximadamente 0,20g foram pré-tratadas a 200°C à vácuo durante 4 horas, sendo feita, então, a adsorção de N<sub>2</sub> à temperatura do nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas no CENPES/PETROBRÁS.

### **III.2.5 Microscopia Eletrônica**

O método permite inspeção visual da morfologia, distribuição granulométrica e textura do sólido analisado.

Esta técnica foi utilizada para observar as mudanças que poderiam ocorrer na argila ao sofrer o processo de pilarização e ainda observar a influência de certas condições de preparação como: lavagem, secagem, temperatura de calcinação e outras.

As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV/SEM), modelo ZEISS DSM 960, no Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC/USP).

### III.3 Testes Catalíticos

Realizou-se os testes catalíticos para reações de craqueamento de cumeno e de triisopropilbenzeno para avaliar as propriedades catalíticas dos materiais.

À seguir, descreve-se o equipamento utilizado, sua operação e a análise dos produtos.

#### III.3.1 Equipamento

Os testes catalíticos foram realizados no sistema experimental esquematizado na Figura III.4.

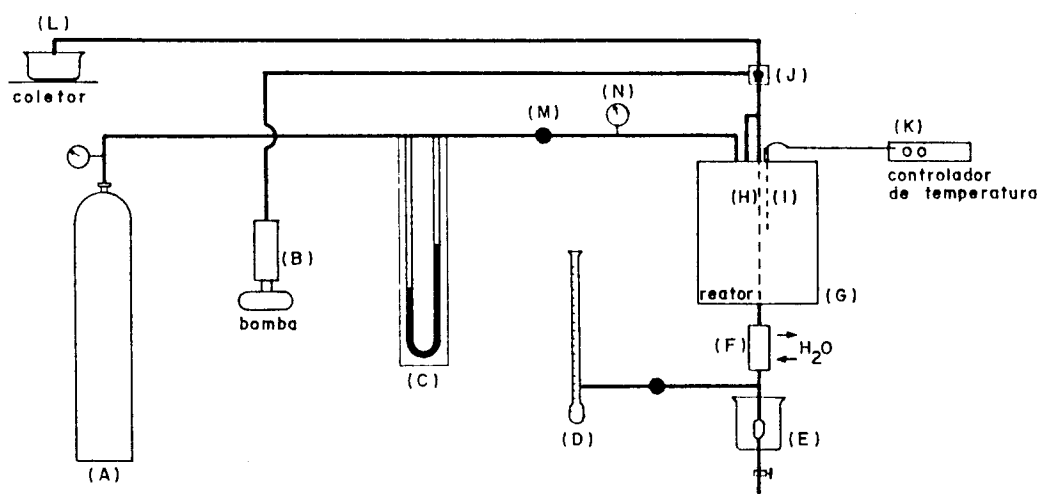


Figura III.4 Sistema de Reação – Teste Catalítico

O reator é constituído de um tubo de aço 304 (H) com 31,5 cm de comprimento, 7 mm de diâmetro externo e 4,5 mm de diâmetro interno. O reator é aquecido por uma 'mufla' cilíndrica (G) de 36,5 cm de altura e 25 de diâmetro externo (EDG – Equipamentos e Controles).

O aquecimento da mufla é controlado por um controlador de temperatura (K). As medidas de temperatura são realizadas por um termopar (I) localizado a 25 cm da entrada do reator tubular.

Na saída do reator os produtos da reação passam inicialmente por um condensador cilíndrico (F) de 14,1 cm de comprimento resfriado com água corrente e depois por um separador (E) das fases líquidas e gasosa refrigerado com banho de gelo cuja temperatura é mantida a 6–7°C. O separador consiste de um becker de 500 ml que contém o banho e um recipiente interno para separação da fase líquida. A saída da fase gasosa está conectada a um medidor de fluxo por bolhas (D).

O líquido reagente é alimentado no reator por uma tubulação de 2 mm de diâmetro com o auxílio de uma bomba (B) de pistão de 22,5 cm de altura, e com uma vazão volumétrica de 3,67 cm<sup>3</sup>/h.

O gás de arraste N<sub>2</sub> é suprido por um cilindro (A) através de uma tubulação de 2 mm diâmetro, na qual estão instalados um medidor de vazão (tubo U) (C), válvula (M) e medidor de pressão (N).

Na entrada do reator existe uma válvula (J) que direciona o fluxo líquido para o reator ou para o coletor (L) no caso de determinação da vazão do líquido.

### III.3.2 Operação

O catalisador é acondicionado num leito fixo dentro do reator tubular vertical.

O leito fixo é formado de um plug de lã de vidro, seguido de um plug de areia pesando 0,07g, material catalítico e mais um plug de areia pesando 0,07g. O material catalítico é uma mistura de 0,40 g de catalisador mais 1,20 g de areia. A areia é previamente peneirada, utilizando-se a fração que passa na peneira de 100 mesh e fica retida na de 200 mesh. A altura do leito variou geralmente entre 8 e 9 centímetros, e as alturas dos plugs de areia entre 3 e 5 mm.

A areia misturada ao catalisador é utilizada como um diluente inerte, além de diminuir a queda de pressão no leito catalítico e de diminuir problemas de by passing.

Uma vez o reator instalado, inicia-se o teste. Abre-se a válvula do cilindro de  $N_2$  até o valor de  $2,5 \text{ kgf/cm}^2$  de pressão. O gás de arraste "escoa" em direção ao reator, passando antes por um medidor de vazão, um tubo em U contendo água, que registra a queda de pressão.

No coletor de condensado há duas saídas, uma para o condensado e outra para o gás. O gás passa por um medidor de fluxo de bolhas onde se mede a vazão. Regula-se a vazão de tal forma a obter um fluxo de 20 ml por minuto de  $N_2$ .

Dá-se início ao aquecimento do reator. Atingida a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , esta é mantida por 1,5 horas para pré-secagem do material. A seguir efetua-se o aquecimento até  $400^\circ\text{C}$ , temperatura na qual se



realizará os testes. Esta temperatura é mantida por 1 hora sem adição de líquido para permitir a complementação da secagem. Após este tempo, inicia-se o fluxo líquido ligando a bomba que faz com o reagente escoar até o reator e de tempos em tempos (10 minutos nas 6 primeiras amostras e 20 minutos nas 6 seguintes) retira-se amostra líquida do coletor condensado.

### III.3.3 Sistema de Análise

Os reagentes utilizados foram cumeno e triisopropilbenzeno. As amostras coletadas na saída do reator, tanto líquidas como gasosas, foram analisadas num cromatógrafo gasoso. No cromatógrafo gasoso se utilizou uma coluna de Apiezon - L para efetuar a separação dos componentes e N<sub>2</sub> como gás de arraste. As condições de operação para os testes com cumeno e triisopropilbenzeno estão na Tabela III.2:

Tabela III.2 Condições de Operação do Cromatógrafo Gasoso

	Cumeno	Triisopropilbenzeno
Temperatura da Coluna (°C)	135	150
Temperatura do Injetor (°C)	155	180
Temperatura do Detector (°C)	155	180
Vazão de N <sub>2</sub> (ml/min)	20	17-20

## IV – Resultados e Discussão:

Neste capítulo serão discutidos: aspectos considerados relevantes na preparação dos materiais pilarizados, as características destes materiais e comportamento em testes de craqueamento de cumeno e triisopropilbenzeno.

### IV.1. Preparação de Materiais Pilarizados

No preparo das soluções hidroxialumínicas, o pH das soluções de  $\text{AlCl}_3$  0,2M utilizadas foi de 3,5 +/- 0,1. Ao término da adição da solução de NaOH 0,2M o pH da solução resultante situou-se entre 4,0 e 4,10. Após os períodos de envelhecimentos de 6 e 15 dias, o pH da solução foi levemente reduzido para valores de 3,9 a 4,0. Os baixos valores de pH, mesmo após a adição da solução de NaOH, estão de acordo com a proposta de liberação de prótons descrita por Occelli e Tindwa (1983), indicando hidrólise e oligomerização dos íons de alumínio.

Durante a adição do NaOH à solução de  $\text{AlCl}_3$  observou-se uma turbidez momentânea na região onde as gotas de NaOH entravam em contato com a solução. Considerando que o pH local era momentaneamente elevado pelo NaOH, esta turbidez foi atribuída à formação de um precursor do hidróxido de alumínio, cuja presença não seria desejável. Para minimizar sua formação, a adição de NaOH à

solução  $\text{AlCl}_3$  foi efetuada de forma lenta e sob forte agitação. A turbidez não persistiu no intervalo de adição das gotas de  $\text{NaOH}$ , e não foi detectada após o término da adição ou do período de envelhecimento.

As suspensões de argila utilizadas na etapa de pilarização não mostravam características gelatinosas após uma hora de agitação. A interrupção da agitação resultava em deposição rápida do material sólido; não foram detectadas evidências de processos de deslaminação da argila.

O pH destas suspensões foi de 9,5 +/- 0,1, devido supostamente a troca catiônica dos cátions interlamelares da argila natural com os prótons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este pH alto poderia favorecer a formação de hidróxido de alumínio durante a adição da solução hidroxialumínica. Para evitar a formação do hidróxido, a adição da solução à suspensão de argila foi feita de modo a produzir um rápido abaixamento do pH. No final das pilarizações, o pH das suspensões situou-se entre 3,8 e 4,0.

O efeito da adição rápida da solução hidroxialumínica à uma solução básica foi verificado através de um teste em branco na ausência de argila. Preparou-se uma solução de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaOH}$  com pH = 9,78. Adicionou-se a esta solução, 375 gramas da solução hidroxialumínica envelhecida por 6 dias e pH = 4,05. Deixou-se sob agitação por duas horas. O pH final foi de 4,05. Não se observou formações de turbidez ou precipitados que pudessem evidenciar a presença de hidróxido de alumínio. Mesmo assim, filtrou-se a solução e secou-se o papel de filtro. Não houve acréscimo de massa no papel filtro.

As suspensões de argila pilarizada foram filtradas e os sólidos lavados, secados e calcinados. Tanto a filtração como as lavagens com água e etanol foram rápidas, característico de partículas maiores e não

gelatinosas. Após a secagem, o material lavado com etanol apresentou consistência mais fina do que aqueles lavados apenas com água.

As frações dos materiais lavados com água que foram congeladas, foram inicialmente secadas sob vácuo para simular o processo de liofilização. Esta sistemática não deu os resultados esperados devido a insuficiência do vácuo, levando à liquefação da água congelada nas amostras APHA 3:1 e APHA 4:1. As demais amostras desta série foram secadas em liofilizador.

A perda de massa dos materiais pilarizados durante a calcinação foi cerca de 16%, contra 13% da Argila Natural. A perda de massa maior nos materiais pilarizados é devida, provavelmente, à desidratação dos cátions oligoméricos quando se transformam nos óxidos correspondentes.

Como os processos de pilarização foram realizados em meio ácido, existe a possibilidade que, além dos oligômeros, parte dos cátions da argila possam ser trocados por  $H^+$ . A Figura IV.1 mostra a variação do pH com a quantidade de HCl 0,1N adicionada a uma suspensão de 1g de argila/100ml de  $H_2O$  e a uma solução de  $H_2O$  deionizada cujo pH foi ajustado para 9,42. O consumo de HCl para atingir o mesmo pH é maior no caso da argila, o que parece confirmar a possibilidade de troca iônica entre íons da argila e prótons. Para atingir o pH de 4,0 são necessários 0,0002 eq HCl/g de argila.

Com base neste dado, simulou-se as condições de pilarização na ausência do agente pilarizante.

Preparou-se uma suspensão com 5g de argila na concentração 1g/100ml de água. O pH da suspensão foi de 9,54. Depois de

envelhecida por uma hora, adicionou-se à suspensão uma solução de HCl + H<sub>2</sub>O (375 g). Deixou-se envelhecer por 2 horas; o pH final foi de 3,90. Filtrou-se o material, lavou-se com 150 ml de H<sub>2</sub>O deionizada e deixou-se secar à temperatura ambiente.

Este material foi designado como branco APHA-BR e utilizado nos resultados comparativos reportados a seguir. Durante a calcinação, o material perdeu 12% de sua massa, um valor menor que o das argilas pilarizadas.

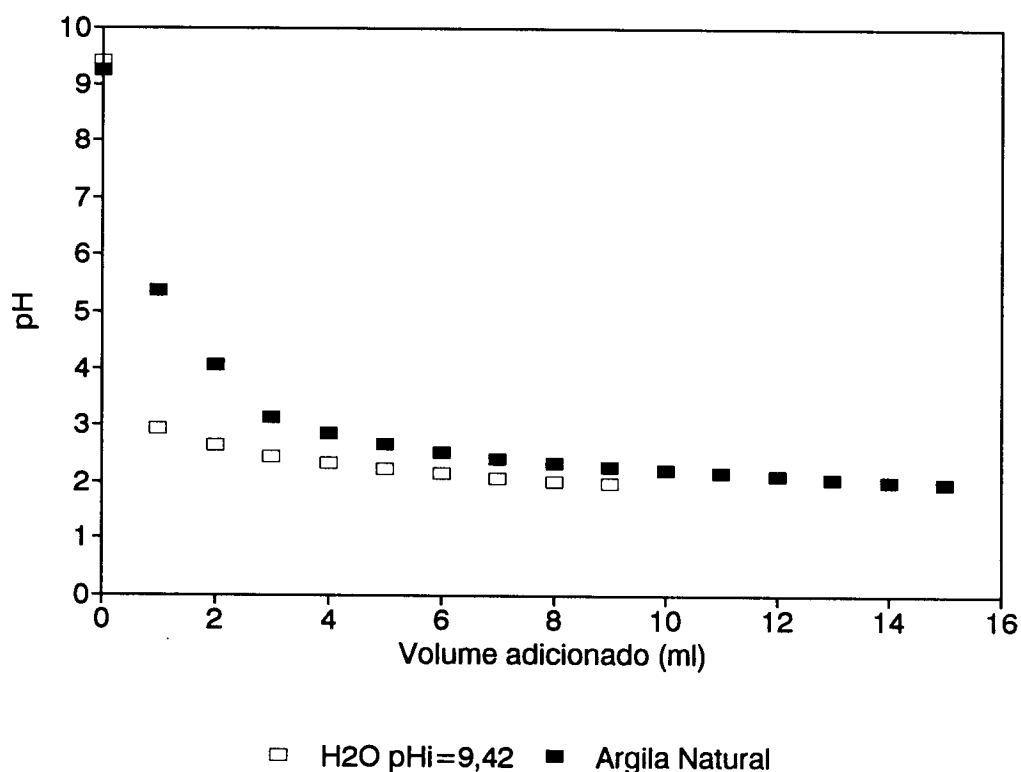


Figura IV.1 Titulação da Argila Natural e de H<sub>2</sub>O (pHi = 9,42) com HCl 0,1N.

## IV.2 Caracterização dos materiais

### IV.2.1 Análise Química

A Tabela IV.1 apresenta os resultados das análises químicas feitas por FRX da argila montmorilonítica natural, do branco APHA-BR e de diversas amostras pilarizadas. Os resultados da APHA-BR e das amostras pilarizadas foram recalculados admitindo-se que a quantidade de sílica inicialmente presente na argila natural não é alterada com os processos de pilarização. Desta forma, as variações dos teores dos demais óxidos são o resultado da troca de ions entre a argila e as soluções. Os dados originais encontram-se no apêndice A.

Tabela IV.1 Resultados da análise química em g tomando a argila natural como base de cálculo (100g).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
Argila Natural	23.01	60.86	2.29	5.60	1.10	0.2	6.49	0.11	0.29	0.06	100
APHA-BR	22.95	60.86	1.88	5.61	1.11	0.4	6.32	0.996	0.28	0.06	99.59
APHA 3:3	33.16	60.86	0.053	4.84	0.99	< 0.1	6.07	0.053	0.28	0.064	106.44
APHA 4:3	32.76	60.86	0.053	5.06	1.02	0.21	5.85	0.053	0.28	0.053	106.16
APHA 6:3	32.71	60.86	0.053	5.06	1.01	0.64	5.98	0.053	0.28	0.064	106.72
APHA 7:3	32.28	60.86	0.063	4.98	1.04	0.42	5.83	0.053	0.28	0.063	105.81
APHA 8:3	34.19	60.86	0.065	5.27	0.99	0.32	5.93	0.065	0.28	0.054	108.04

O teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , que não foi incluído na Tabela IV.1 é menor que 0,01% para todas as amostras, incluindo a argila natural. Não se trata portanto de uma Montmorilonita sódica, o que explica a ausência de tendências gelatinosas em suspensões aquosas discutidas anteriormente.

O tratamento da argila natural com HCl, na ausência do agente pilarizante, amostra APHA-BR, resulta apenas em diminuição do teor de Ca. Isto comprova a troca catiônica de  $\text{Ca}^{+2}$  por  $\text{H}^+$ , o que está de acordo com os resultados da titulação da argila natural com HCl.

As amostras pilarizadas revelam um acréscimo de 45% no teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e decréscimo de 98% no teor de CaO. A redução do teor de CaO é bem maior do que na amostra APHA-BR, indicando a substituição dos íons de Ca da argila por oligômeros de alumínio. Como a maior parte dos íons Ca encontra-se no espaço interlamelar da argila, este processo de troca iônica efetivamente resultou na intercalação dos oligômeros de alumínio.

A Tabela IV.1 mostra ainda uma redução nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , o que aparentemente indica que parte dos íons Fe, Mg e Mn também participam do processo e deveriam estar localizados no espaço interlamelar. A substituição dos íons K é pequena.

A Figura IV.2 mostra a variação da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporada em função da concentração da suspensão da argila, para um tempo de envelhecimento da solução pilarizante de 6 dias. O aumento da diluição da suspensão de argila proporcionou um acréscimo na quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporada.

A quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporada quando a solução pilarizante é adicionada à argila previamente suspensa em água na razão de

1g/100ml, é 9,5% maior do que quando a argila seca é diretamente adicionada à solução pilarizante. O processo de suspensão da argila facilita a intercalação dos oligômeros de alumínio.

A Figura IV.3 mostra a variação da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporada em função do tempo de oligomerização para argilas suspensas em água na razão de 1g/100ml. O aumento do tempo de oligomerização resulta em uma diminuição da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporado, o que pode estar associado ao tamanho dos oligômeros. A argila incorpora cerca de 15% mais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de soluções envelhecidas por 1 hora do que de soluções envelhecidas por 15 dias.



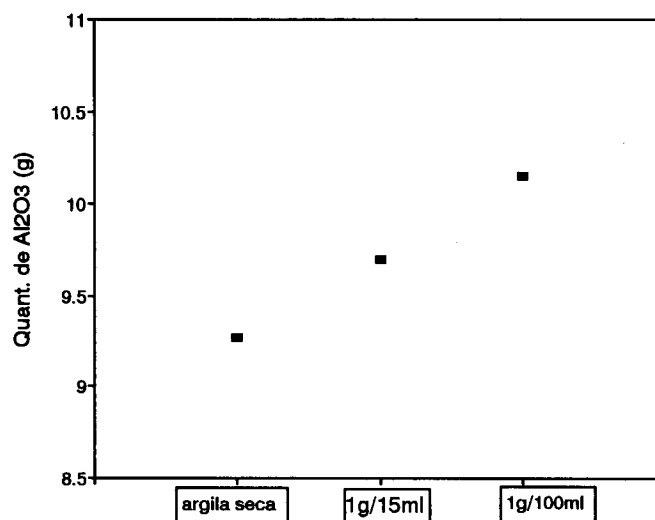


Figura IV.2 Variação da quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporado em função da concentração de suspensão de argila. Materiais com lavagem adicional de álcool. Tempo de oligomerização de 6 dias.

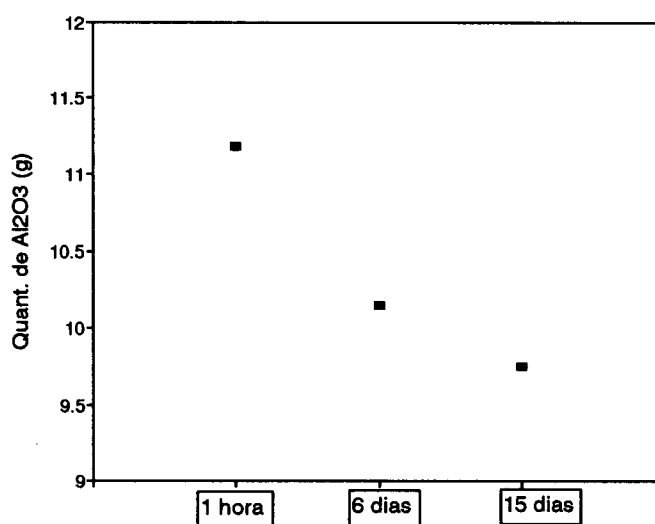


Figura IV.3 Variação da quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporado em função do tempo de oligomerização. Materiais com lavagem adicional de álcool. Concentração de suspensão de argila 1 g/100 ml.

#### IV.2.2 Difração de raios X

A Figura IV.4 apresenta os difratogramas de amostras de argila natural, argila natural calcinada a 450°C, APHA-BR calcinada a 450°C e da APHA 2:2 não calcinada. Todas as amostras apresentam um pico à  $2\theta$  igual a cerca de 20°, que segundo Sun Guida *et alii* (1987) é característico da estrutura de montmorilonita. Os tratamentos efetuados não parecem, portanto, ter alterado a estrutura básica das lamelas de montmorilonita.

Os picos para valores de  $2\theta$  da ordem de 5° são característicos do espaçamento basal. Observa-se que a calcinação da argila natural desloca o pico para valores maiores de  $2\theta$ , correspondente a uma diminuição do espaçamento basal de 15Å para 9,87Å em consequência da desidratação da amostra de argila. A APHA-BR calcinada possui um difratograma bastante similar ao da argila natural calcinada, e um espaçamento basal de 9,67Å. A APHA-BR difere da argila natural por possuir um teor de Ca menor, devido a troca catiônica com o H<sup>+</sup>.

O difratograma da amostra APHA 2:2 indica que o processo de incorporação de Al à argila produziu um composto com espaçamento basal de 18,47Å. A incorporação de oligômeros, já atestada pela análise química, resultou portanto, num aumento do espaçamento basal da argila natural hidratada em cerca de 3,5Å, ou de 8Å quando comparada a argila natural calcinada.

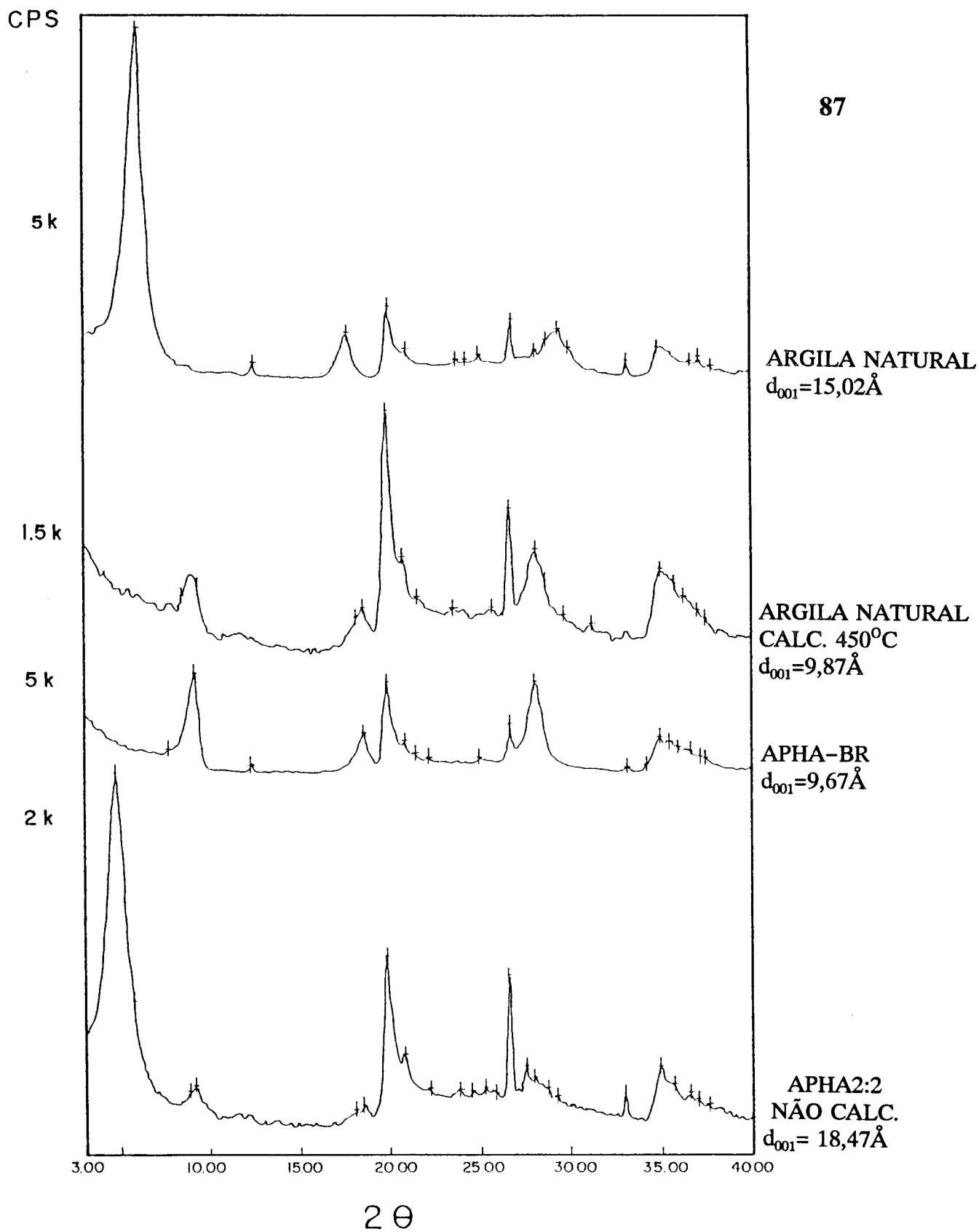


Figura IV.4 Difratomogramas de raios X da Argila Natural, Argila Natural calcinada, APHA-BR calcinada e APHA 2:2.

A Figura IV.5 apresenta os difratogramas da APHA 2:2 calcinada a diferentes temperaturas. Observa-se que à medida que a temperatura de calcinação aumenta ocorre um deslocamento de pico, para valores de  $2\theta$  maiores, evidenciando a diminuição do espaçamento basal. O espaçamento basal foi reduzido para 18,4Å a 400°C e para 17,6Å a 700°C.

Ocelli e Tindwa (1983) trabalharam com montmorilonitas pilarizadas com polihidroxicações de alumínio. Obtiveram difratogramas (Figura II.17) bem similares aos da Figura IV.5 e espaçamentos basais de 16,9Å à temperatura de calcinação de 650°C. Produtos calcinados a 760°C não evidenciaram a permanência da estrutura expandida.

Poncelet e Schultz (1986) prepararam montmorilonitas pilarizadas com polihidroxicações de alumínio nas mesmas condições utilizadas neste trabalho. O espaçamento basal de um composto equivalente a APHA 2:2, após calcinado a 400°C, foi de 17,6Å.

Comparando estes resultados, observa-se que a APHA 2:2 mantém sua estrutura expandida a temperaturas de calcinação de até 700°C, como havia sido observado também por Ocelli e Tindwa (1983), e que os espaçamentos basais obtidos neste trabalho são maiores do que os encontrados tanto por Poncelet e Schultz (1986) como por Ocelli e Tindwa (1983).

Os efeitos das condições de preparação sobre os espaçamentos basais dos materiais pilarizados são apresentados na Tabela IV.2. Os valores referem-se aos produtos calcinados à 450°C. Difratogramas completos destes materiais encontram-se no Apêndice B.

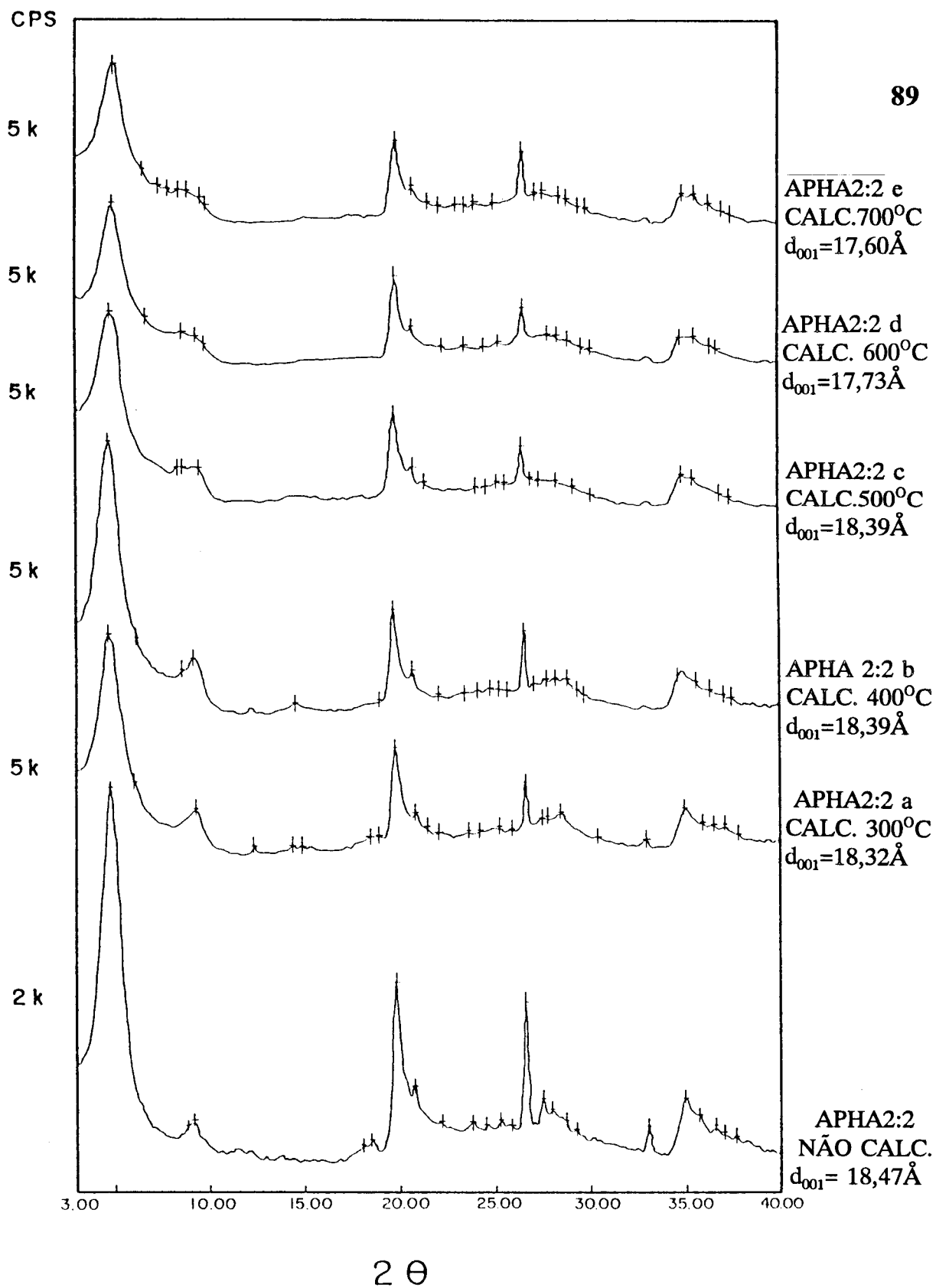


Figura IV.5 Difratogramas de raios X da série APHA 2:2

Tabela IV.2 Espaçamento basais das argilas pilarizadas calcinadas a 450°C, expressas em Å

Tempo de oligomerização	Concentração da suspensão de argila	Nomenclatura do material analisado	Secagem por cong. ou liofil. ( :1)	Secagem à temp.ambiente ( :2)	Lavagem adicional de álcool ( :3)
1 hora	1g/100ml	APHA 8:	17,4	17,3	...
6 dias	1g/100ml	APHA 3:	...	18,2	18,2
	1g/15ml	APHA 6:	17,9	17,9	...
	argila seca	APHA 7:	17,7	17,7	...
15 dias	1g/100ml	APHA 4:	...	17,9	...
	1g/15ml	APHA 5:	17,8	17,8	...

Nos materiais analisados por DRX, não foram detectadas variações do espaçamento basal com diferentes sistemáticas de secagem e lavagem dos compostos pilarizados, sugerindo que os métodos de lavagem e secagem não tiveram influência sobre as características de empilhamento das lamelas. A obtenção de difratogramas bem definidos para as amostras secadas por liofilização parecem ainda indicar que esta sistemática de secagem não resulta em associações face-aresta e aresta-aresta conforme reportado por Pinnavaia *et alii* (1984) para montmorilonitas sódicas pilarizadas.

A Figura IV.6 ilustra a variação dos espaçamentos basais da Tabela IV.2 para as amostras secas à temperatura ambiente e calcinada a 450°C em função do tempo de oligomerização e da concentração da suspensão de argila. Estes espaçamentos podem ser comparados às quantidades de oligômeros incorporados na argila apresentados nas Figuras IV.2 e IV.3.

Para um tempo de oligomerização de 6 dias, o aumento do grau de diluição da argila resultou em acréscimos tanto no espaçamento basal como na quantidade de oligômeros incorporados ao material pilarizado. Aumentando o tempo de oligomerização para 15 dias, reduziu tanto o espaçamento basal como a incorporação de oligômeros. Nos dois casos existe uma relação direta entre os aumentos da quantidade de oligômeros incorporada e do espaçamento basal.

Esta relação desapareceu quando o tempo de oligomerização foi diminuído para 1 hora. O material APHA 8 apresentou uma diminuição significativa do espaçamento basal em relação a APHA 3, de  $18,2\text{\AA}$  para  $17,3\text{\AA}$ . No entanto a quantidade de oligômeros incorporados aumentou. Neste caso parece claro que houve uma incorporação significativa de oligômeros menores.

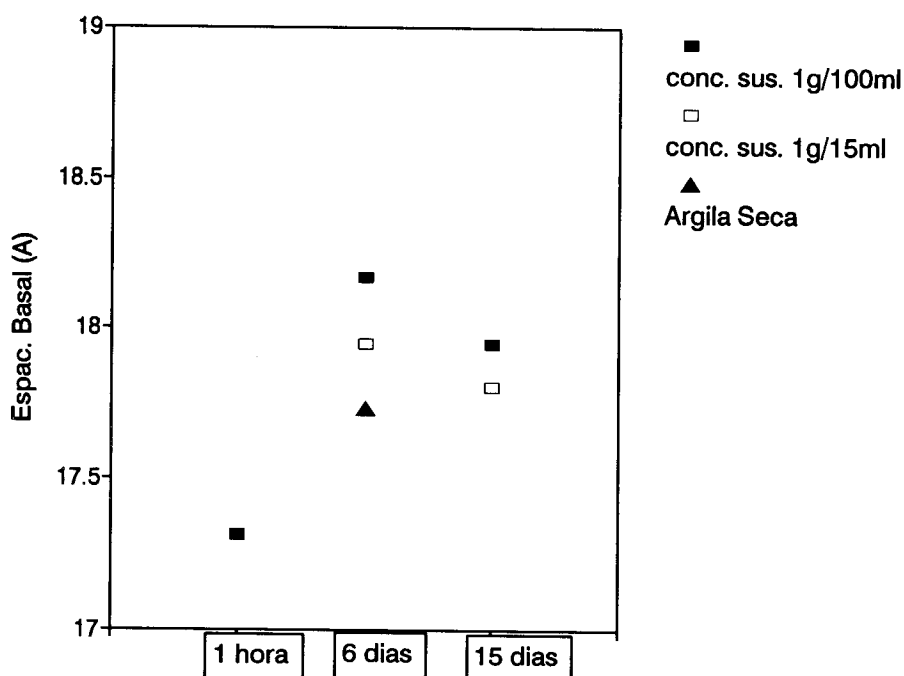


Figura IV.6 Variação do espaçamento basal em função da concentração da suspensão de argila e tempo de oligomerização.

### IV.2.3 Análise Termodiferencial e Termogravimétrica.

A Figura IV.7 ilustra as curvas do calorímetro diferencial para as amostras Argila natural (linha tracejada) e APHA 6:2 (linha contínua). Até 240°C aparecem dois picos endotérmicos para argila natural enquanto que para a APHA 6:2 aparece somente um pico endotérmico. Estes picos referem-se a perda de água nos materiais. Na APHA 6:2 o pico é mais largo e aparece à temperaturas mais baixas do que na argila natural, indicando maior facilidade de remoção de água, provavelmente devido a estrutura lamelar expandida pelo processo de pilarização. Os dois picos endotérmicos do DSC da argila natural estão associados a formas diferentes de H<sub>2</sub>O no material. O segundo pico, a temperatura mais elevada, é normalmente associado a água de hidratação dos cátions interlamelares.

Poncelet e Schultz (1986) reportaram que entre 300 e 400°C ocorre a deshidroxilação dos pilares, que segundo Ming-Yuan *et alii* (1988) começaria a 350°C. Ocelli e Tindwa (1983) discutiram a existência de um processo endotérmico a temperaturas mais altas, em torno de 500°C, correspondente ao começo da desidroxilação da estrutura lamelar da argila, eventualmente resultando no colapso da estrutura. Estes processos não são claramente evidenciados nas curvas do DSC dos materiais.

A Figura IV.8 apresenta as curvas obtidas da análise termogravimétrica das amostras de argila natural (linha tracejada) e APHA 6:2 (linha contínua). Até 240°C ocorre perda de massa de 5,3% para a argila natural e de 6,6% para a APHA 6:2. Segundo Ocelli e Finseth (1986) esta perda de massa está associada à perda de água. Entre 240°C e 580°C ocorre uma perda de massa de 3,7% para a argila natural



e 6,4% para a APHA 6:2. A maior perda de massa na APHA6:2 estaria associada a desidroxilação dos pilares, segundo Avena *et alii* (1990). Entre 580°C e 680°C ocorre perda de massa de 2,1% para a argila natural e 1,5% para a APHA 6:2 e para temperaturas mais altas não se observam modificações, até ~800°C.

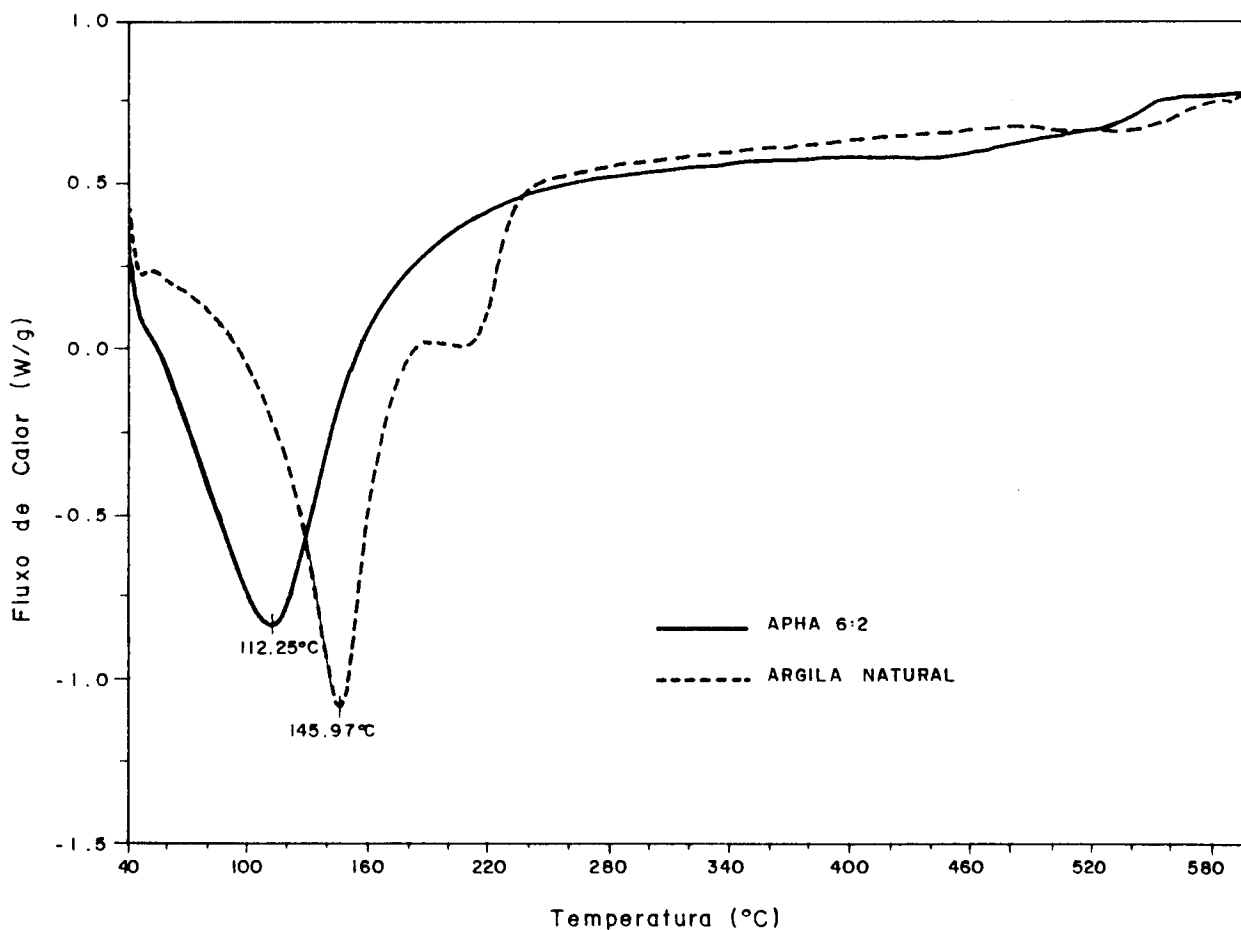


Figura IV.7 Curvas do Calorímetro diferencial para as amostras Argila Natural e APHA 6:2.

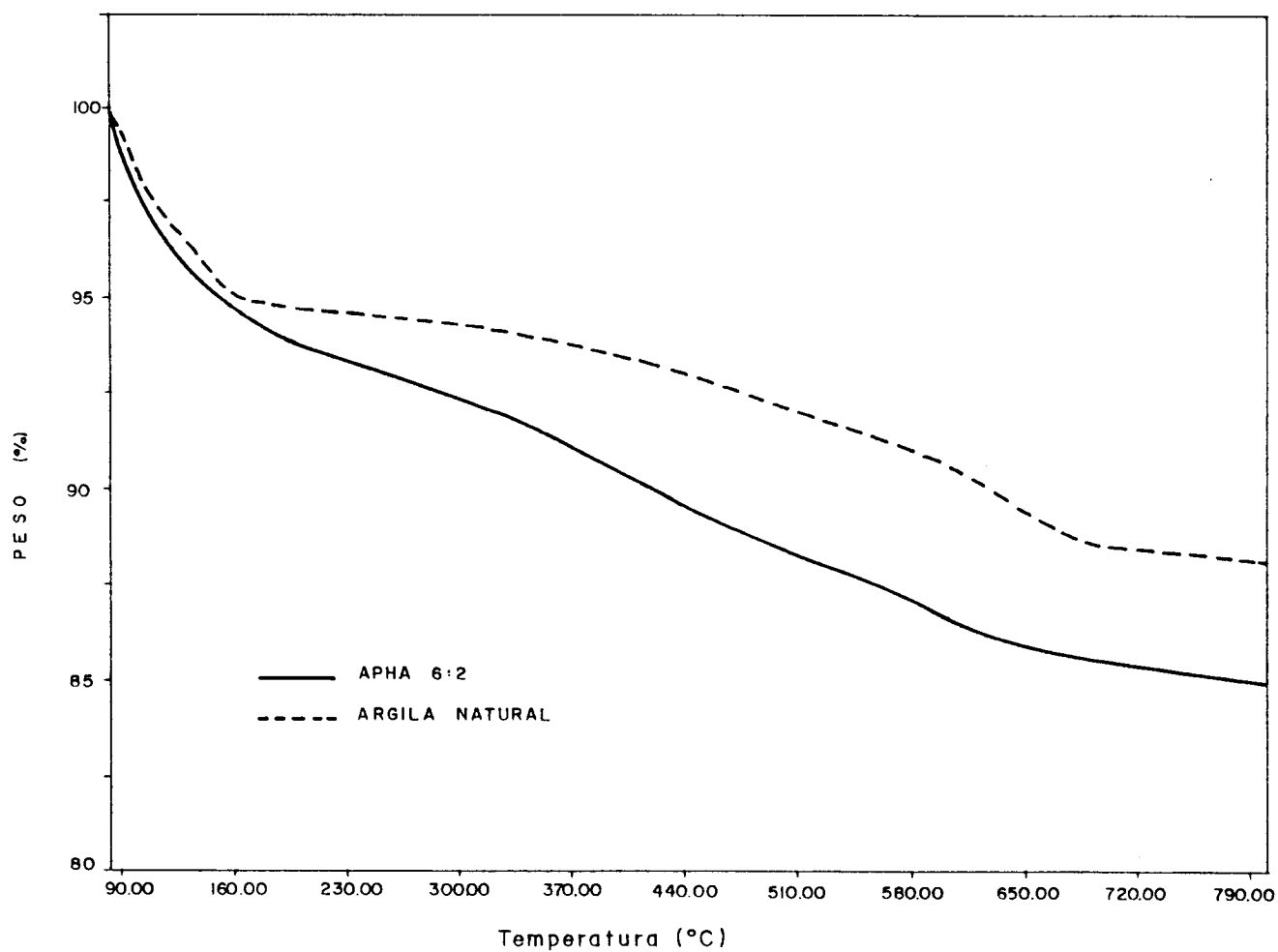


Figura IV.8 Curvas da Análise termogravimétrica das amostras de Argila Natural e APHA 6:2.

#### IV.2.4 Adsorção de N<sub>2</sub> – CG-2000

A Figura IV.9 mostra as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> da argila natural e da amostra pilarizada APHA 2:2c calcinada a 500°C. Observa-se que com o tratamento da argila natural com a solução oligomérica, ocorreu um aumento considerável da quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido. Para p/po ~ 0,2 estes valores são 10.2 cm<sup>3</sup>/g na argila natural e 103.3 cm<sup>3</sup>/g na amostra APHA 2:2c, um aumento em torno de 10 vezes na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido.

As quantidades correspondentes de N<sub>2</sub> adsorvidas a p/po ~ 0,2 na argila natural calcinada e na amostra APHA-BR, ambos calcinados a 450°C, foram respectivamente 14,6 e 13,4 cm<sup>3</sup>/g, indicando que o processo de calcinação não é responsável por um aumento tão considerável na adsorção de N<sub>2</sub>.

Sabe-se de análises anteriores que ao tratar a argila natural com a solução oligomérica, ocorre uma incorporação de Al e um aumento no espaçamento basal de 9,8Å a ~ 18Å. Estes resultados evidenciam que os oligômeros atuam como pilares separando as lamelas em cerca de 8Å e proporcionando um maior acesso de moléculas menores às superfícies internas dos materiais, como é o caso do N<sub>2</sub> cujo tamanho pode ser avaliado pelo diâmetro cinético de 3,64Å ou pelo diâmetro de equilíbrio (Breck, 1984) de 4,09Å. Este espaçamento interlamelar de 8Å é característico das dimensões de microporos, o que justifica a grande adsorção de N<sub>2</sub> para baixos p/po e a isoterma do tipo I observados na Figura IV.9.

A Figura IV.10 mostra o efeito da temperatura de calcinação sobre as quantidades de N<sub>2</sub> adsorvidas a p/po ~ 0,2 e o espaçamento basal

para a amostra pilarizada APHA 2:2. O aumento da temperatura de calcinação de 300 a 700°C proporcionou uma diminuição na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida de 139,2 a 96,2 cm<sup>3</sup>/g e uma diminuição no espaçamento basal de 18,3 a 17,6Å. O comportamento para temperaturas de calcinação acima de 400°C está de acordo com o reportado por Tichit *et alii* (1985); a redução de área ou de N<sub>2</sub> adsorvido ocorre de forma lenta até temperaturas de 700°C. Após esta temperatura a perda começa a ser significativa devido a rupturas da estrutura (Figura II.15). Em contraste ao trabalho de Tichit *et alii* (1985), a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida pela amostra APHA2:2 calcinada a 300°C é bem superior à calcinada a 400°C. Esta diferença na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida não é acompanhada por uma correspondente redução de espaçamento basal, mas pode ser devida a regiões intercaladas com oligômeros pequenos que em temperaturas mais elevadas desidroxilam diminuindo seu diâmetro e tornando estas regiões inacessíveis ao N<sub>2</sub>. A pouca variação entre 400 e 700°C mostra a estabilidade do material pilarizado nesta faixa de temperaturas.

As quantidades de N<sub>2</sub> adsorvidas podem ser convertidas em áreas superficiais conforme mencionado no capítulo III de Materiais e Métodos, seção III.2.4. Esta conversão é apresentada no apêndice C, utilizando o Método BET.

Deve-se enfatizar que o método BET não é aplicável para materiais microporosos. Áreas BET calculadas para estes materiais não podem ser interpretadas como as suas áreas reais, mas podem ser utilizadas para efeitos comparativos da capacidade de adsorção entre a argila natural e sua forma pilarizada.

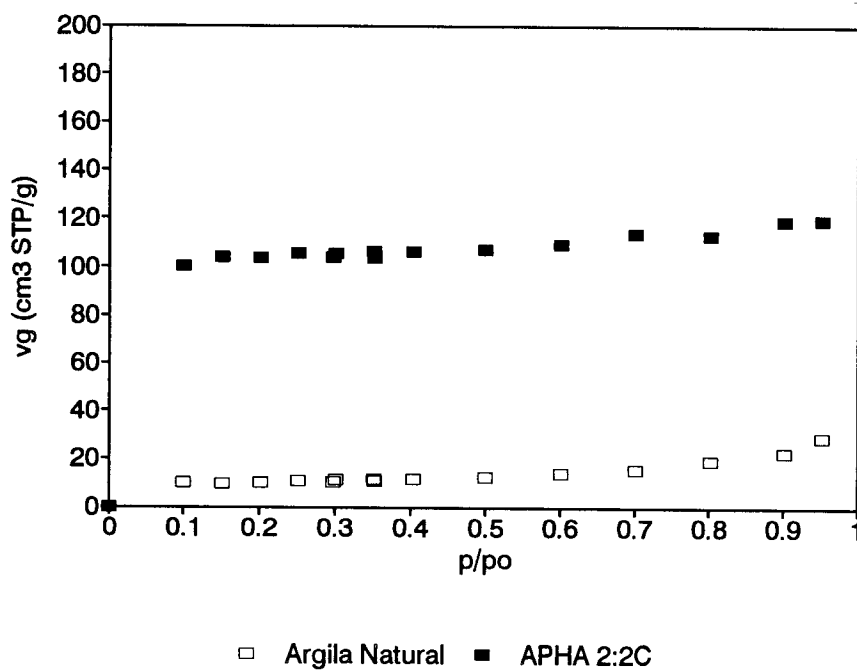


Figura IV.9 Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da Argila Natural e da APHA 2:2 c.

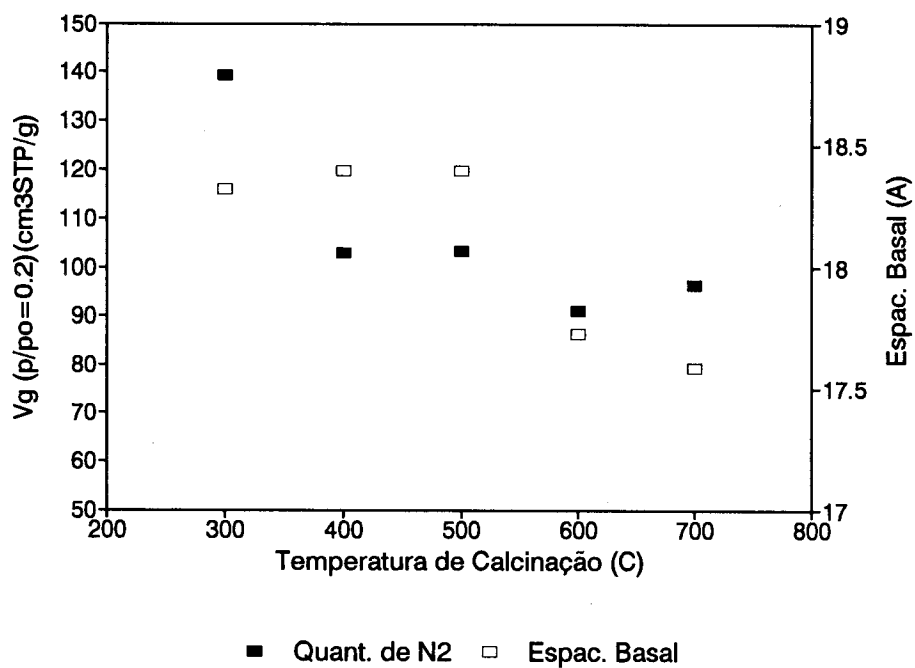


Figura IV.10 Quantidades de N<sub>2</sub> adsorvido e espaçamento basal em função da temperatura de calcinação para a série APHA 2:2.

Para a argila natural obtiveram-se áreas de 33,3 m<sup>2</sup>/g e 45,8 m<sup>2</sup>/g antes e após a calcinação a 450°C; a amostra APHA-BR apresentou uma área de 43,2 m<sup>2</sup>/g. A área da amostra pilarizada APHA 2:2c calcinada à 500°C foi cerca de 10 vezes superior à argila natural, 324 m<sup>2</sup>/g, relação semelhante à quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido.

A Figura IV.11 ilustra as áreas BET obtidas para a série APHA 2:2, em função da temperatura de calcinação. Observa-se a diminuição da área BET de 430 a 300 m<sup>2</sup>/g com o aumento da temperatura de calcinação de 300 a 700°C. À semelhança dos resultados de adsorção de N<sub>2</sub>, existe uma redução brusca de área entre 300 e 400°C, e pouca variação nas temperaturas mais elevadas.

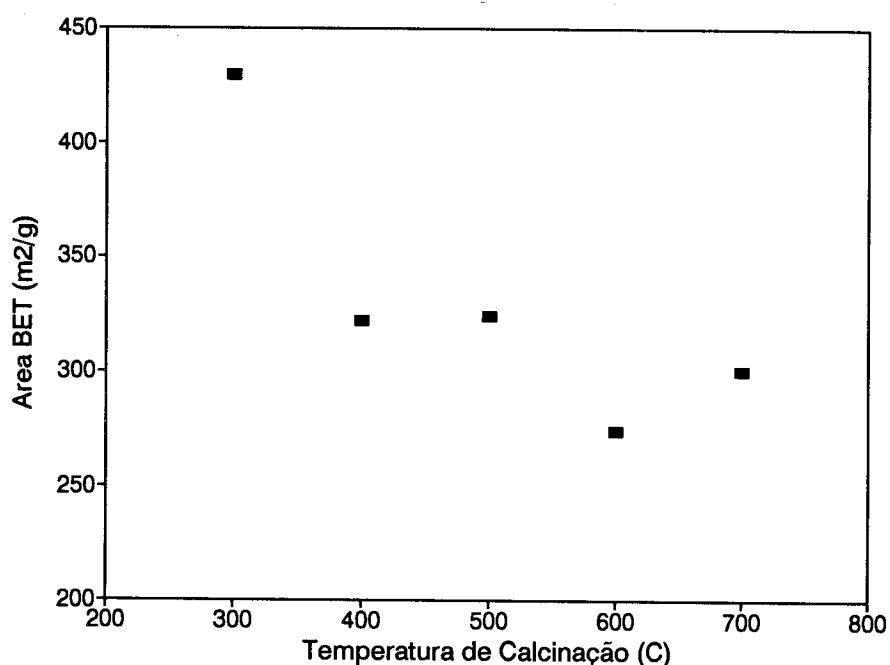


Figura IV.11 Variação da área BET em função da temperatura de calcinação para a série APHA 2:2.

A Tabela IV.3 mostra os efeitos das condições de preparação sobre a área superficial dos materiais pilarizados.

Tabela IV.3 Áreas BET das argilas pilarizadas calcinadas à 450°C expressas em m<sup>2</sup>/g.

Tempo de oligomerização	Concentração da suspensão de argila	Nomenclatura do material analisado	Secagem por congelamento ou liofilização ( :1)	Secagem à temperatura ambiente ( :2)	Lavagem adicional de álcool ( :3)
1 hora	1g/100ml	APHA 8:	155	156	-
6 dias	1g/100ml	APHA 3:	276	286	311
	1g/15ml	APHA 6:	311	209	171
	argila seca	APHA 7:	311	225	230
15 dias	1g/100ml	APHA 4:	295	277	282
	1g/15ml	APHA 5:	339	306	251

Observa-se que as amostras pilarizadas APHA 8:1 e 8:2 possuem as menores áreas, ~ 155 m<sup>2</sup>/g; estes valores correspondem a aproximadamente a metade dos valores obtidos para as outras argilas pilarizadas. A análise de difração de raio X mostrou que a APHA 8 possui um espaçamento basal de 17,3Å, que é apenas 0,5 a 0,9Å menor do que o das outras amostras, e não justifica diretamente um decréscimo tão significativo de área. A quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporada na APHA 8

é 15% maior do que nos outros materiais pilarizados, o que também não justifica as diferenças nas áreas.

A distância interlamelar de APHA 8, diferença entre o seu espaçamento basal e o da argila calcinada, é de 7,4Å, enquanto que para os outros materiais pilarizados varia de ~7,9 a 8,3Å. Estas distâncias interlamelares são suficientes para o acesso de moléculas de N<sub>2</sub> de diâmetro entre 3,6 a 4,1Å e certamente ocorre a adsorção de uma camada de N<sub>2</sub> em todas as amostras. O desconhecimento das dimensões reais da molécula de N<sub>2</sub> e do seu empacotamento levam a incertezas sobre a possibilidade de adsorção de duas camadas de N<sub>2</sub> no espaço interlamelar. A espessura de duas camadas de N<sub>2</sub> pode variar entre 7,3 a 8,2Å, o que está na mesma ordem de grandeza da distância interlamelar. As áreas superiores a 155m<sup>2</sup>/g podem, portanto, representar diferentes graus de adsorção da segunda camada de N<sub>2</sub> nos materiais.

O grau de adsorção da segunda camada de N<sub>2</sub> seria, nestas condições, muito sensível a pequenas variações de espaçamento basal ou das condições de tratamento de um mesmo material. Por exemplo a variação de área superficial da APHA 6, que liofilizada tem ~ 311 m<sup>2</sup>/g, seca a temperatura ambiente ~210 m<sup>2</sup>/g e com lavagem adicional de álcool ~171 m<sup>2</sup>/g, pode ser consequência das condições de tratamento já que os espaçamentos basais são praticamente os mesmos.

É interessante observar que as amostras liofilizadas, APHA 5:1, 6:1 e 7:1 possuem áreas bastante semelhantes, de 310 a 338 m<sup>2</sup>/g, apesar de existirem diferenças no espaçamento basal de 17,8 a 18,0Å. Em contraste, a amostra APHA 8:1, com espaçamento de 17,4Å, possui apenas a metade da área superficial.



#### IV.2.5 Adsorção de N<sub>2</sub> –ASAP 2400

As Figuras IV.12, IV.13, IV.14 e IV.15 mostram as isotermas completas de adsorção de N<sub>2</sub> obtidas no equipamento ASAP-2400 do CENPES/PETROBRÁS para as amostras argila natural, APHA 5:1, APHA 5:2 e APHA 8:2, respectivamente. A isoterma da amostra APHA 5:2 mostrou-se idêntica a da APHA 5:1, indicando que neste caso a forma de secagem não alterou as características de adsorção do material.

Todas as isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos que podem ou não conter microporos. Os ciclos de histerese são do tipo B (Gregg e Sing; 1982), típicos de poros do tipo fenda (slit-shape pores). Neste tipo de poros, a adsorção ocorre pela formação de multicamadas enquanto que a dessorção ocorre por evaporação capilar.

A amostra APHA 8:2 da Figura IV.15 mostrou histerese a baixas pressões distinta daquela a altas pressões. A histerese a baixas pressões pode ocorrer com materiais que possuam isotermas do tipo I e IV; Gregg e Sing (1982) explicam este processo pelo inchamento do material ao adsorver N<sub>2</sub>, distorcendo a estrutura e abrindo cavidades que não eram acessíveis. Se esta distorção não for perfeitamente elástica, algumas moléculas ficam presas e podem escapar lentamente, ou apenas se a temperatura for aumentada.

As Figuras confirmam a intensificação da adsorção de N<sub>2</sub> nas amostras pilarizadas. A Tabela IV.4 compara as áreas superficiais BET obtidas destas isotermas com aquelas calculadas anteriormente a partir da adsorção no equipamento CG-2000.

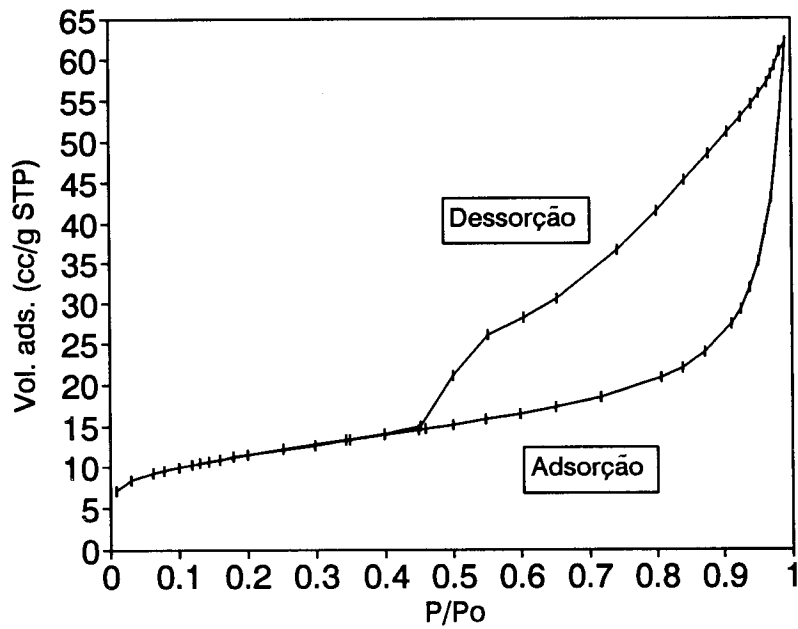


Figura IV.12 Isotherma de adsorção de  $N_2$  da Argila Natural (ASAP-2400)

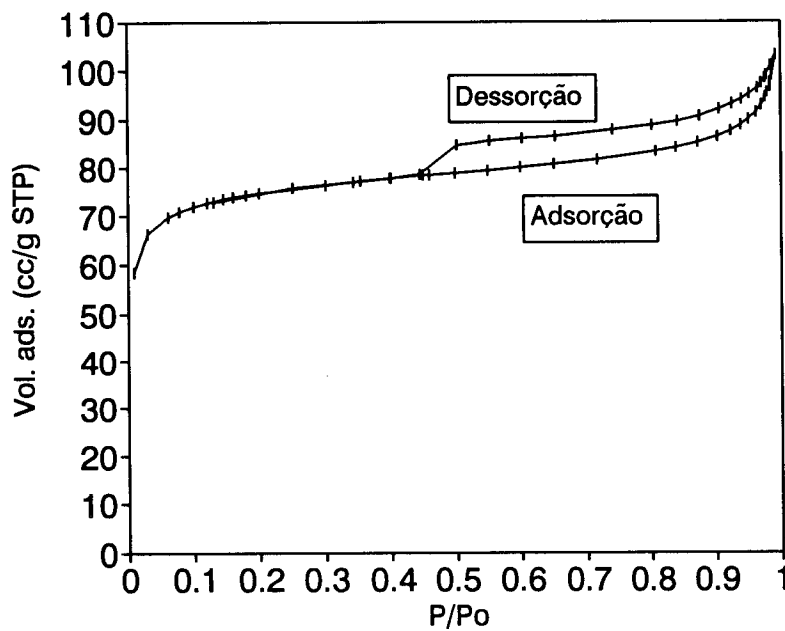


Figura IV.13 Isotherma de adsorção de  $N_2$  da APHA 5:1 (ASAP-2400)

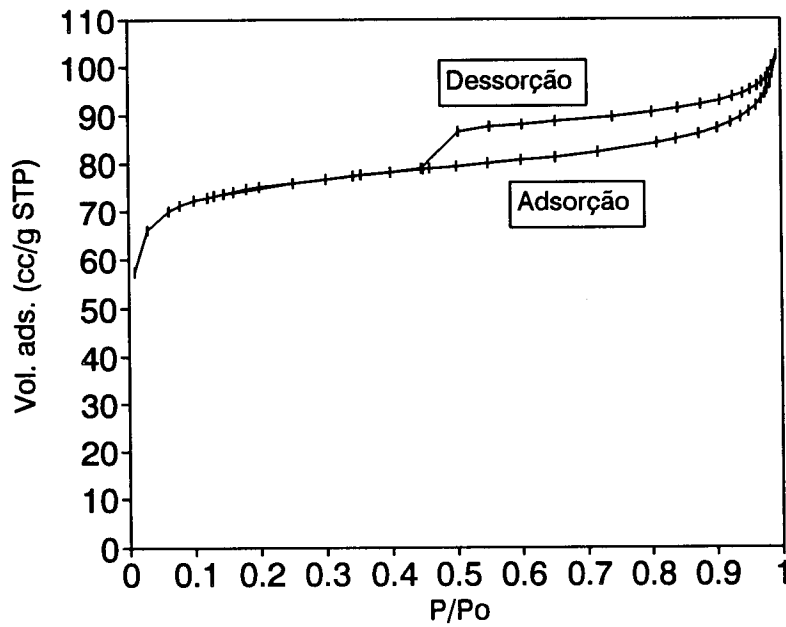


Figura IV.14 Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da APHA 5:2 (ASAP-2400)

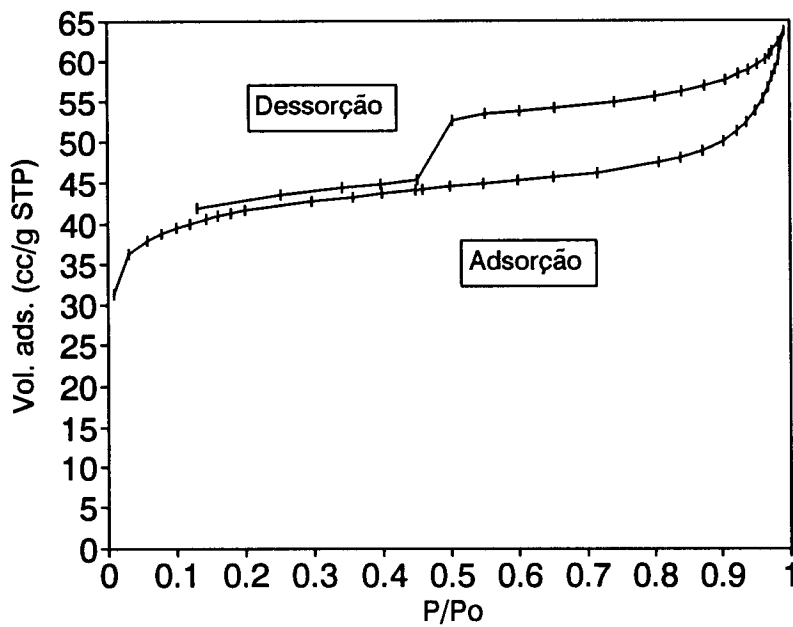


Figura IV.15 Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da APHA 8:2 (ASAP-2400)

Tabela IV.4 Resultados de Áreas Superficiais

Amostra	ASAP-2400 (m <sup>2</sup> /g)	CG-2000 (m <sup>2</sup> /g)
Argila Natural	41	33
APHA 5:1	254	339
APHA 5:2	255	306
APHA 8:2	142	156

Observam-se diferenças nas áreas obtidas para a mesma amostra, que podem ser devidas aos distintos pré-tratamentos utilizados. As amostras, com exceção da APHA 8:2, foram pré-tratadas a 200°C por 4 horas quando analisadas no ASAP-2400 e a 250°C por 2 horas quando analisadas no CG-2000. Esta diferença pode ser a causa de se obter áreas menores para os materiais pilarizados na análise do ASAP. A amostra APHA 8:2 foi tratada a 300°C por 3 horas e resultou em área mais próxima a da análise do CG-2000. Frisa-se entretanto que a área da amostra APHA 8:2 permanece com aproximadamente metade do valor das áreas de APHA 5:1 e APHA 5:2.

O Gráfico t das isotermas permite uma análise mais detalhada de microporos e da área isenta de microporos. A espessura estatística (t) foi calculada utilizando a equação de Harkins e Jura (Manual de Operações do ASAP 2400):

$$t = \{13,9900 / [0,034 - \log (p/p_0)]\}^{0,5}$$

As Figuras IV.16, IV.17 e IV.18 ilustram os Gráficos  $t$  das respectivas amostras Argila Natural, APHA 5:1 e APHA 8:2. Na ausência de micro e mesoporos, estas curvas deveriam ser retas passando pela origem. A translação das retas está associada à presença de microporos, sendo a intersecção com a ordenada uma medida direta do volume de  $N_2$  adsorvido nos microporos. A inclinação da reta permite calcular o volume de  $N_2$  adsorvido em monocamada no sólido, com excessão dos microporos, permitindo calcular uma área superficial isenta dos microporos. Os desvios para  $t$  mais elevados devem-se a intensificação da adsorção ou condensação capilar nos mesoporos. A presença de microporos e mesoporos é, portanto, evidente em todos os materiais.

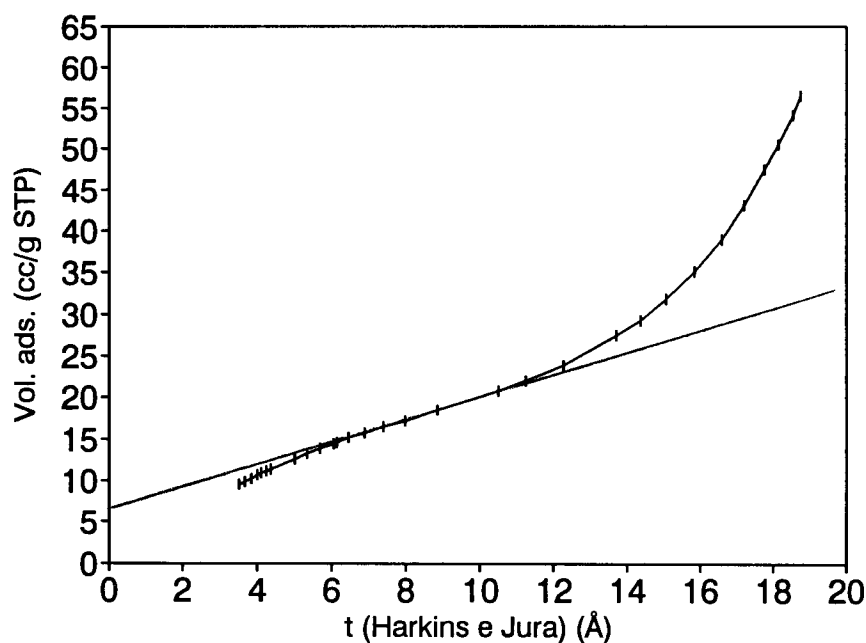


Figura IV.16 Gráfico- $t$  da Argila Natural

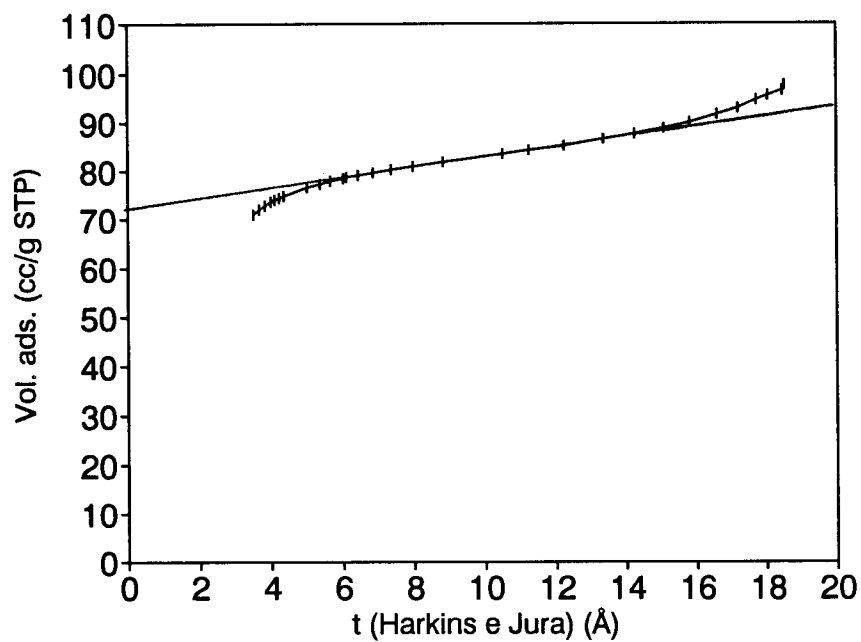


Figura IV.17 Gráfico-t da APHA 5:1

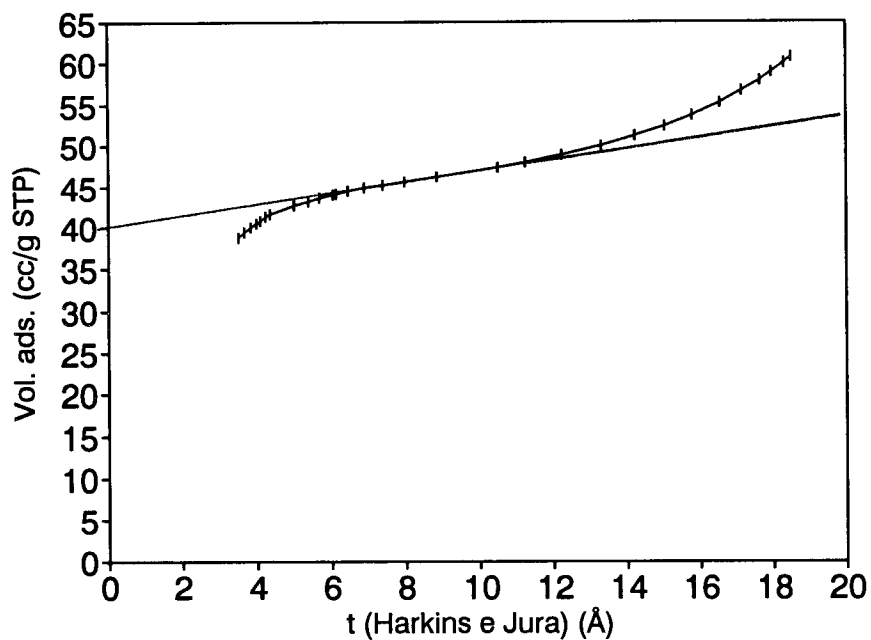


Figura IV.18 Gráfico-t da APHA 8:2.

A Tabela IV.5 mostra o volume de microporos e a área superficial externa obtidos dos Gráficos-t dos materiais analisados. É mostrada também a área de microporos que é a diferença entre a área BET e a área superficial externa.

Tabela IV.5 Volume de microporos e áreas superficiais dos materiais analisados.

Material	Volume de Microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Área de Microporo (m <sup>2</sup> /g)	Área Superf. Ext. (m <sup>2</sup> /g)
Argila Natural	0.009	19	22
APHA 5:1	0.110	235	18
APHA 5:2	0.110	236	19
APHA 8:2	0.061	131	11

Confirma-se a semelhança entre APHA 5:1 e APHA 5:2. Comparando estas amostras com a argila natural, observa-se que os valores de áreas superficiais externas, que são a contribuição da superfície externa mais a de mesoporos e macroporos, sofrem pouca variação. Quanto ao volume de microporos, este é 12 vezes maior nestas amostras pilarizadas, devido ao aumento do espaçamento basal. Em consequência deste aumento considerável no volume de microporos, a área de microporos é ~12 vezes maior. Esta área é a grande responsável pelo acréscimo de área total nos materiais pilarizados. Deve-se ter em conta que esta área não pode ser dita como real, ela é uma representação da quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido nos microporos.

A APHA 8:2, quando comparada com a argila natural, possui a metade da área superficial externa e um volume de microporos 6,6 vezes maior; quando comparada com a APHA 5, possui praticamente a metade do volume de microporos e de área de microporos, mesmo o espaçamento basal sendo semelhante. Isto confirma os resultados obtidos anteriormente na análise de adsorção de N<sub>2</sub> pelo CG-2000.

As Figuras IV.19, IV.20 e IV.21 mostram as curvas de distribuição de poros obtidas para as amostras Argila Natural, APHA 5:1 e APHA 8:2, respectivamente.

Comparando estas figuras observa-se que todas as amostras possuem poros entre 30 e 50Å de diâmetro. A argila natural ainda possui poros com até 110Å de diâmetro. Portanto, o processo de pilarização parece ordenar melhor as lamelas fazendo com que não existam, praticamente, poros com diâmetro acima de 50Å. Isto também pode ser observado nas isotermas de adsorção. O loop de histerese para os materiais pilarizados tem uma forma mais achatada evidenciando uma menor contribuição de mesoporos.



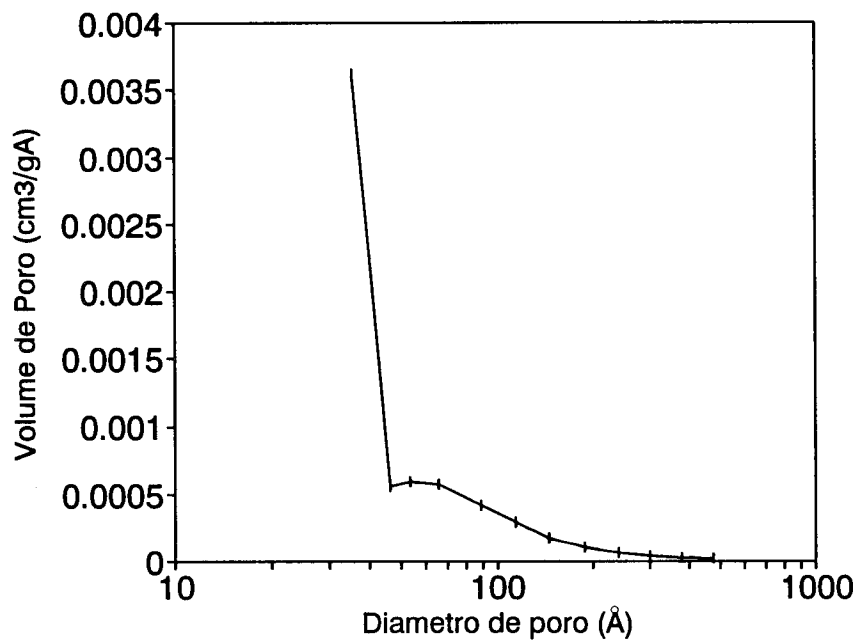


Figura IV.19 Curva de distribuição de Poros da Argila Natural

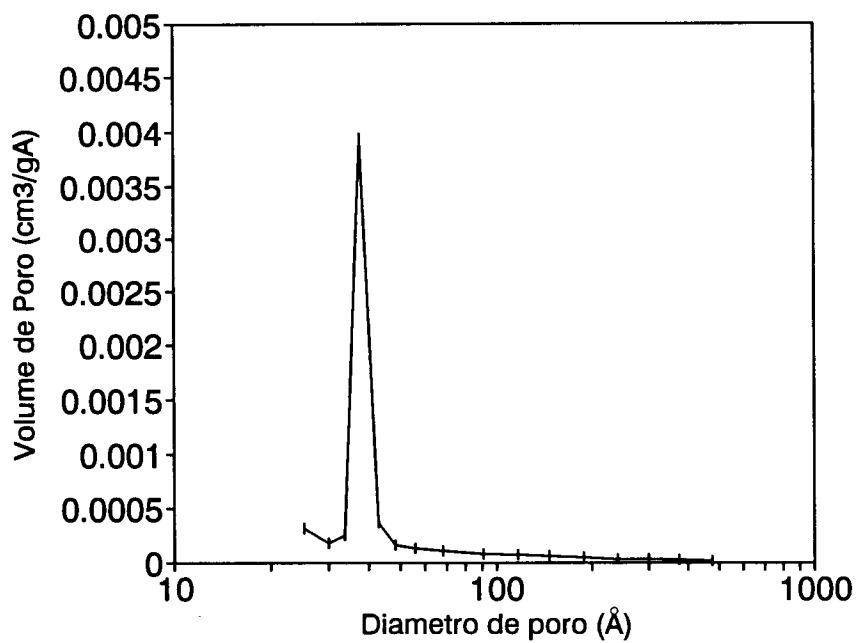


Figura IV.20 Curva de distribuição de Poros da APHA 5:1

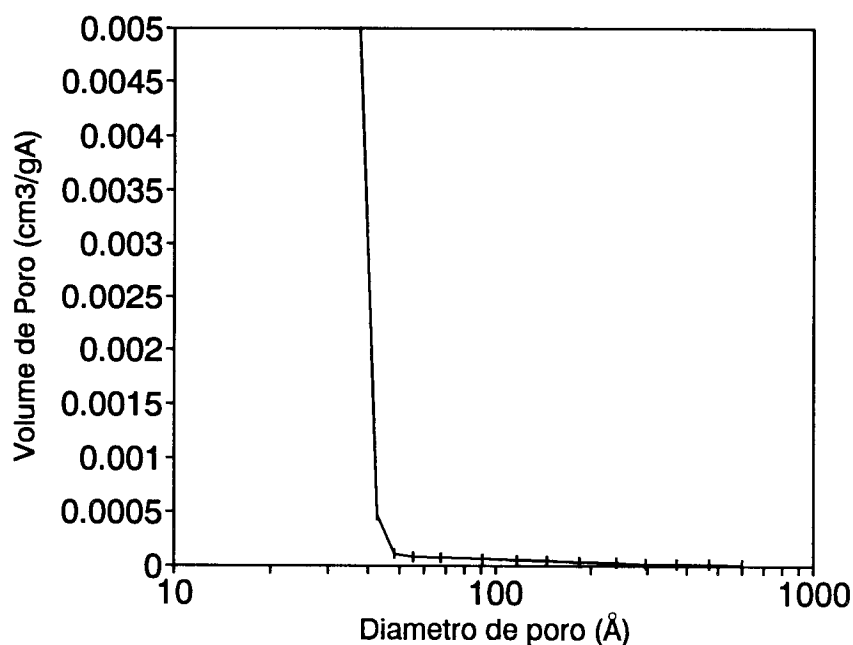


Figura IV.21 Curva de distribuição de Poros da APHA 8:2

A Tabela IV.6 resume resultados referentes aos volumes de poros; observa-se que a argila natural possui o dobro do volume de mesoporos do que as pilarizadas. Isto pode ser explicado pela diminuição de poros maiores que  $50\text{\AA}$  no processo de pilarização que foi evidenciado nas curvas de distribuição de poros anteriores.

Tabela IV.6 Volume de Poros

Material	Vol. total poro p/po $\sim$ 0,98 (cm <sup>3</sup> /g) poros < 1000 $\text{\AA}$	Vol. mesoporos (cm <sup>3</sup> /g) poros: 20–600 $\text{\AA}$	Vol. microporos (cm <sup>3</sup> /g)
Argila Natural	0.078	0.089	0.009
APHA 5:1	0.147	0.046	0.110
APHA 5:2	0.147	0.046	0.110
APHA 8:2	0.091	0.039	0.061

O volume de mesoporos é calculado pelo ramo de dessorção da isoterma enquanto que o volume total de poros a  $p/p_0 \sim 0,98$  é calculado no ramo de adsorção. Pela ausência de plateau quando  $p/p_0$  tende a 1, o volume de mesoporos na argila natural é maior do que o volume total de poros a  $p/p_0 \sim 0,98$ .

Observa-se que a APHA 8:2 possui um volume de poros total semelhante ao da argila natural, mas sua distribuição é diferente, possui a metade do volume de mesoporos e 6,6 vezes mais no volume de microporos.

#### IV.2.6 Microscopia Eletrônica

Na Figura IV.22, a micrografia da argila natural, aumento de 10.000 vezes, ilustra um material lamelar, composto de lamelas bidimensionais empilhadas uma sobre as outras. Estas lamelas tem uma espessura aparente em torno de 50 a 100Å evidenciando que são conjuntos de folhas bidimensionais, as quais não podem ser distinguidas. No aumento de 100 vezes, observa-se uma ampla faixa de tamanhos de partículas, que variam de 20µm a 300µm de diâmetro.

Comparando as micrografias da argila natural com as da argila natural calcinada a 450°C (Figura IV.23), observa-se que ao calcinar o material, ele adquire uma aparência mais quebradiça e mais seca devido a desidratação que ocorre. Esta desidratação também foi evidenciada pela diminuição do espaçamento basal de 15Å a 9,87Å. O material calcinado teve um leve aumento de área superficial que pode ser devido a quebra destas lamelas proporcionando um acesso maior às moléculas de N<sub>2</sub>. A

argila natural após calcinação continua com uma ampla faixa de tamanho de partículas.

As Figuras IV.24 e IV.25 mostram a APHA 2:2 não calcinada e a calcinada a 700°C, respectivamente. O processo de pilarização mantém a estrutura lamelar dos materiais e parece proporcionar um estado de aglomeração mais homogêneo de suas partículas. A calcinação proporciona o mesmo efeito observado ao calcinar a argila natural. A temperatura de calcinação influi no estado de aglomeração. À 700°C, a faixa de tamanho de partículas passa estar entre 150 $\mu$ m a 300 $\mu$ m com uma aparência sinterizada.

As APHA 3:2 e 3:3 calcinadas a 450°C são ilustradas nas Figuras IV.26 e IV.27, respectivamente. A APHA 3:3, que teve lavagem adicional de álcool, aglomera-se em partículas menores, com uma faixa de tamanho entre 10 $\mu$ m a 150 $\mu$ m enquanto que a APHA 3:2 possui partículas em torno de 300 $\mu$ m de diâmetro. O processo de lavagem influencia na forma de agregação das partículas, mas não afeta o espaçamento basal nem a área superficial.

Na Figura IV.28, micrografia da APHA 3:1 seca por liofilização e calcinada a 450°C, não se observa nenhuma evidência de associações face-aresta o que confirma juntamente com a não formação de gel, quantidade de mesoporos e difratogramas de raios X que a deslaminação não ocorreu.

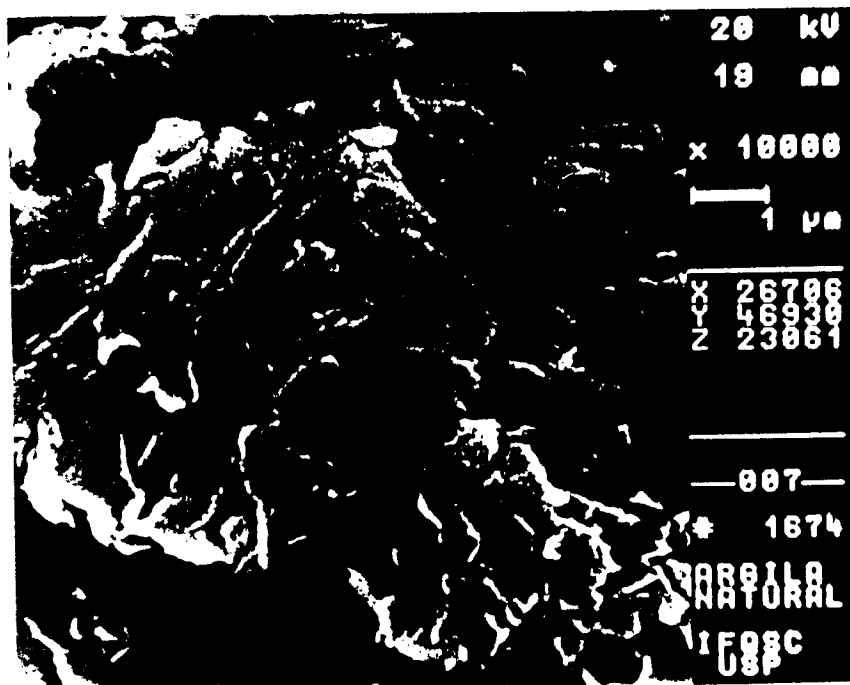
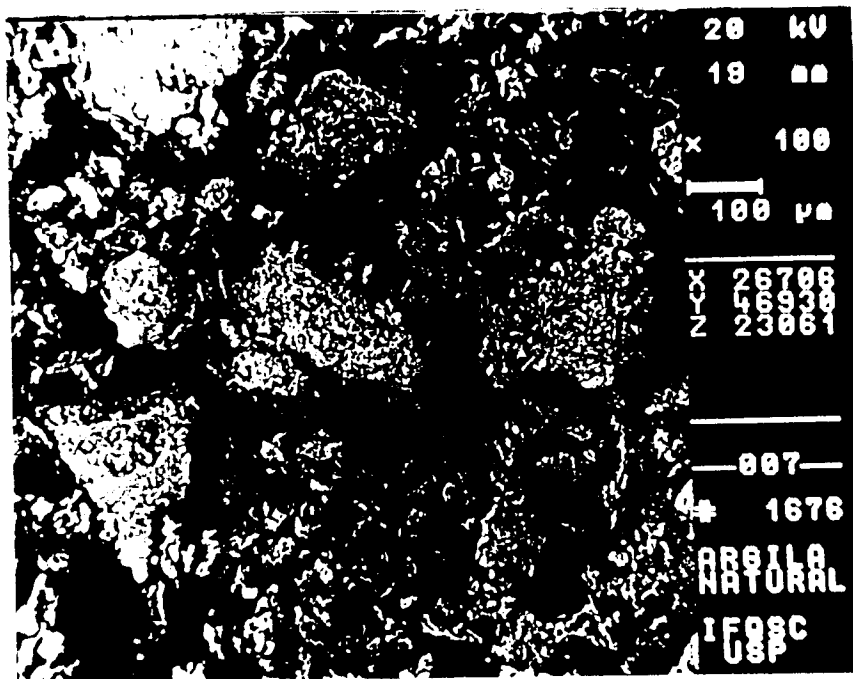


Figura IV.22 Micrografia Eletrônica da Argila Natural  
(aumento de 100 x e 10.000x)

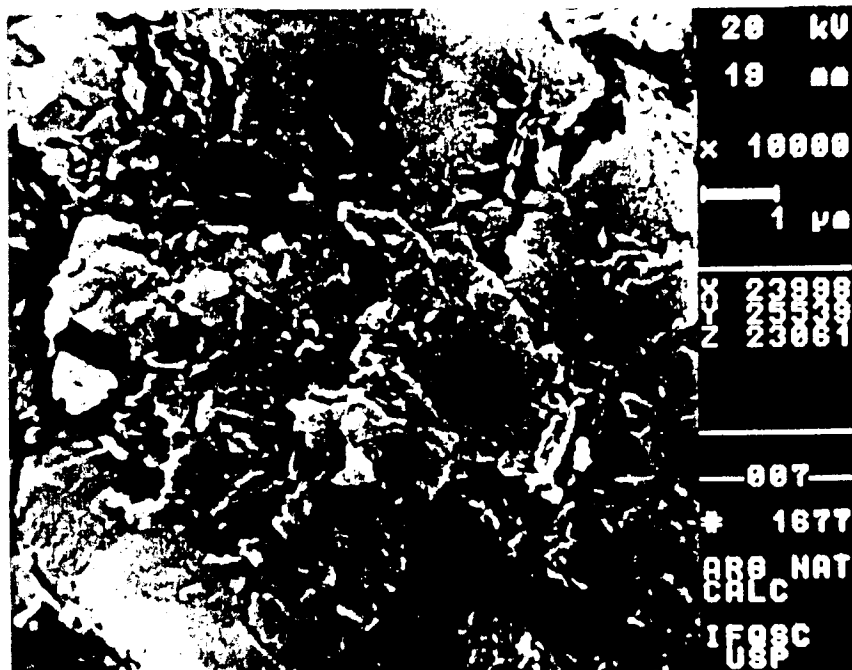


Figura IV.23 Micrografia Eletrônica da Argila Natural calcinada  
(aumento de 100 x e 10.000 x)

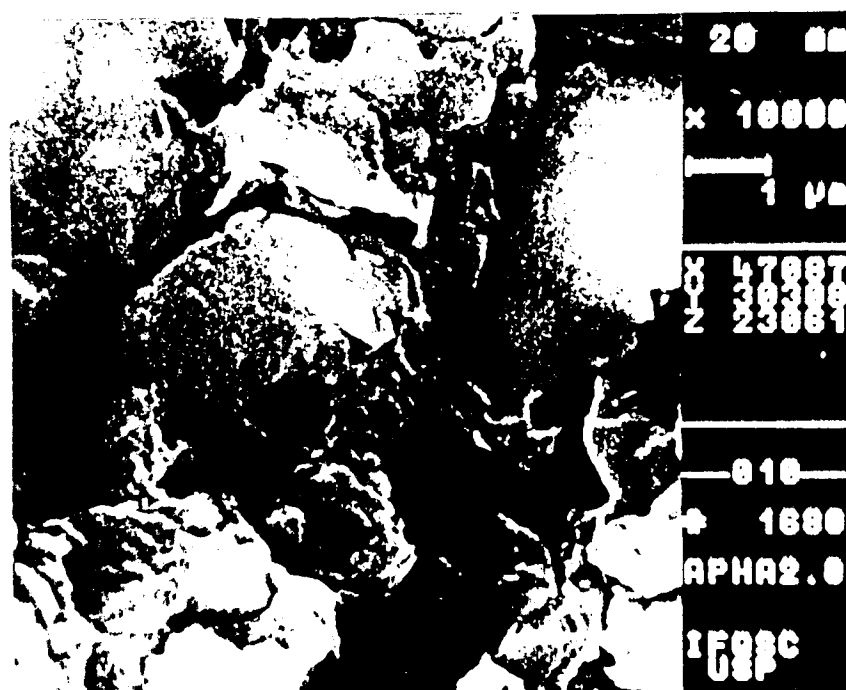
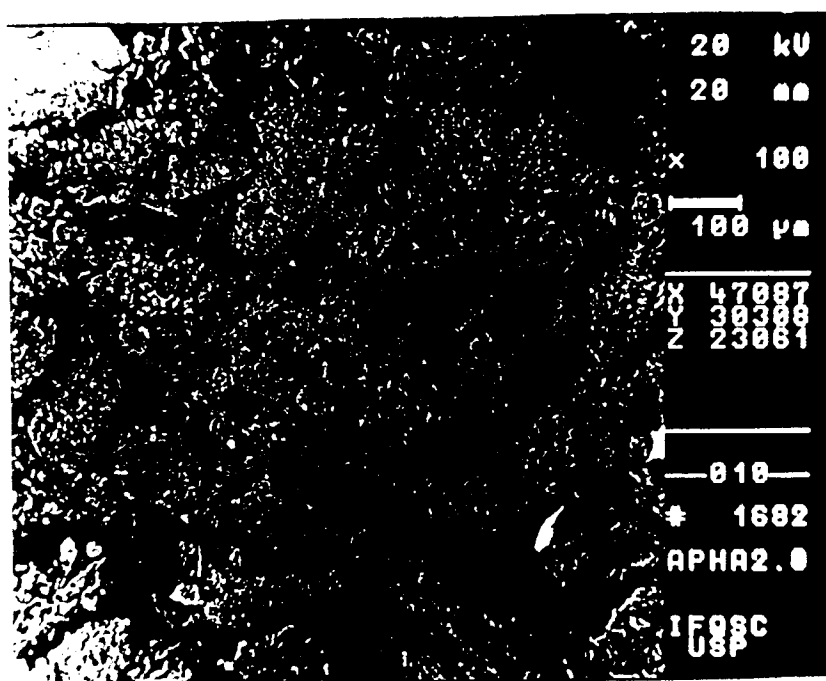


Figura IV.24 Micrografia Eletrônica da APHA 2:2 não calcinada  
(aumento de 100 x e 10.000 x)

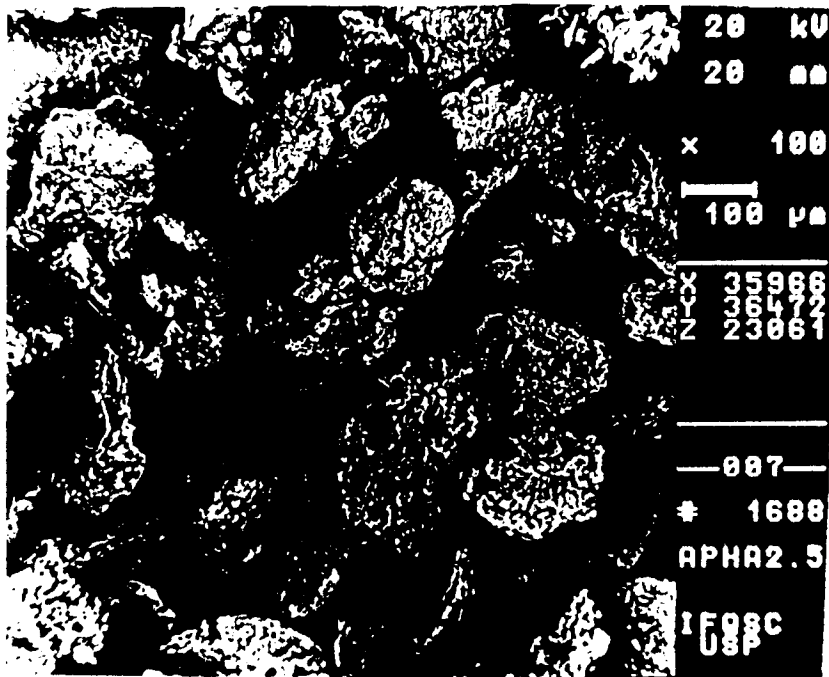


Figura IV.25 Micrografia Eletrônica da APHA 2:2 calcinada a 700°C.  
(aumento de 100 x e 10.000 x)



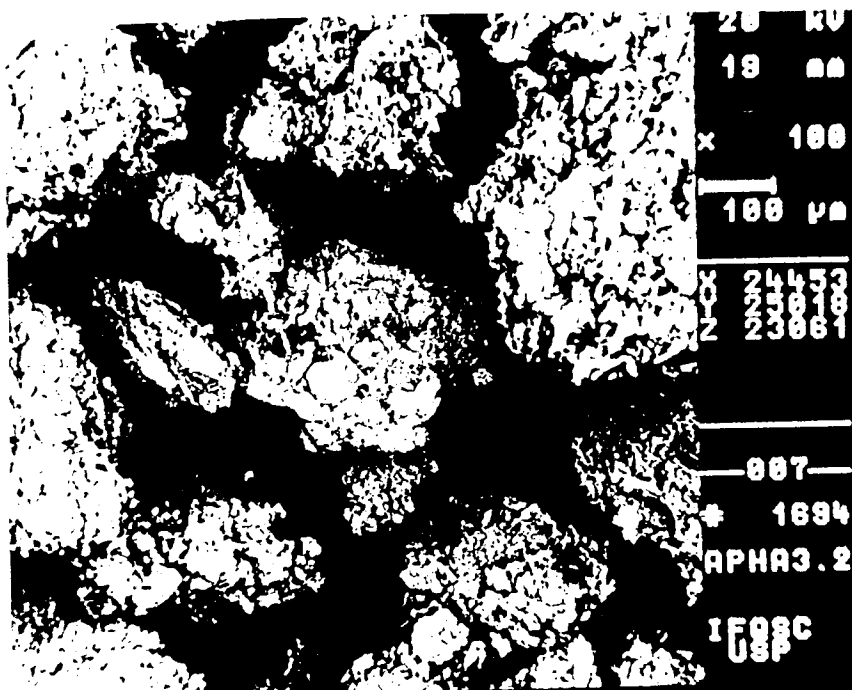


Figura IV.26 Micrografia Eletrônica da APHA 3:2  
(aumento de 100 x e 10.000 x)

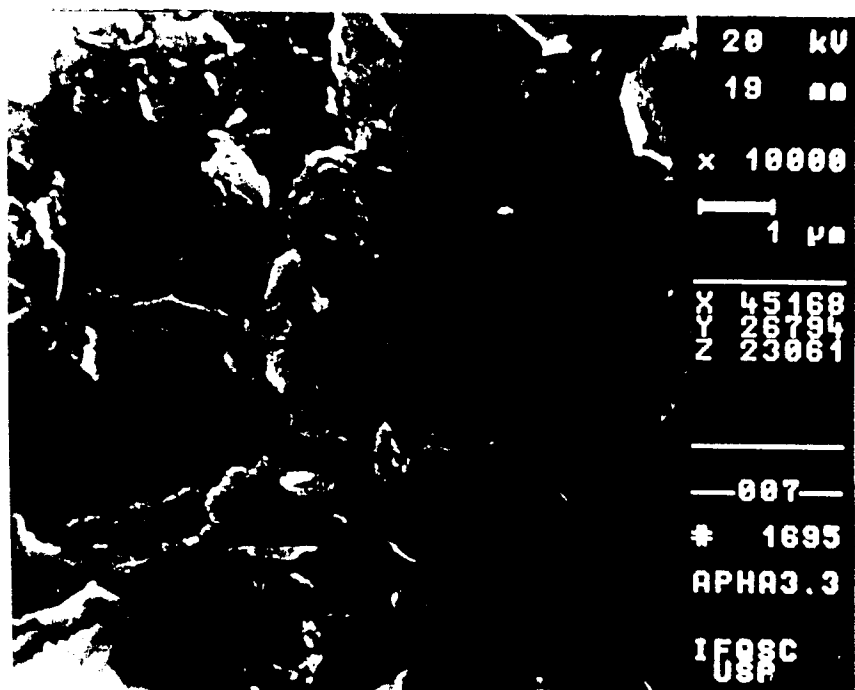
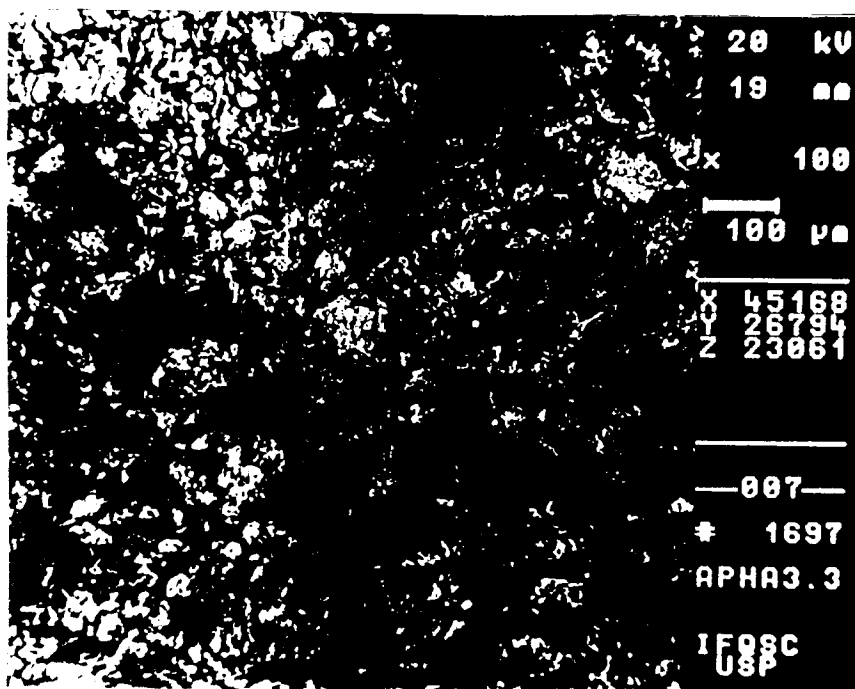


Figura IV.27 Micrografia Eletrônica da APHA 3:3  
(aumento de 100 x e 10.000 x)

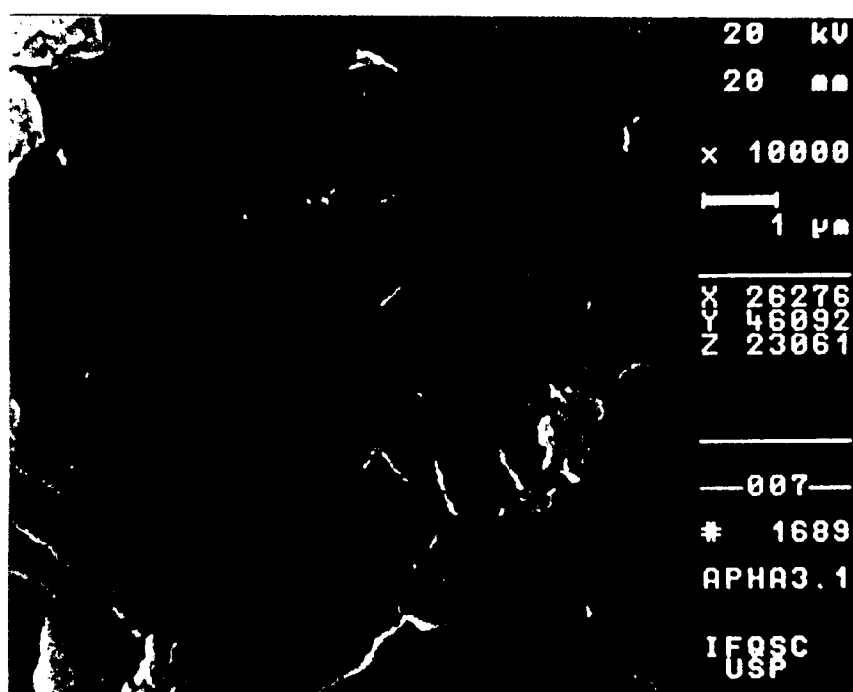
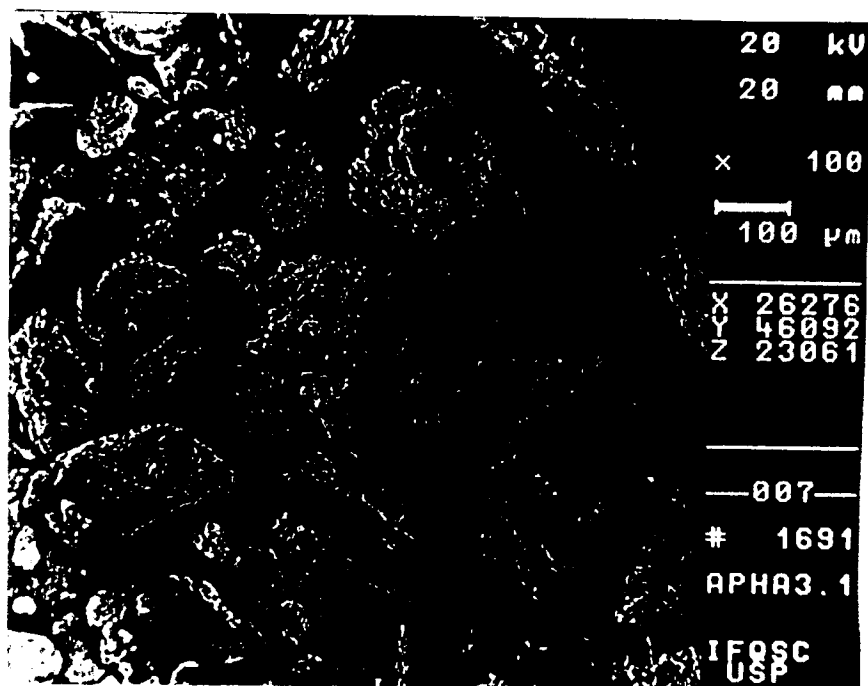


Figura IV.28 Micrografia Eletrônica da APHA 3:1  
(aumento de 100 x e 10.000 x)

### IV.3 Testes Catalíticos

Foram realizados testes de atividades catalítica com o cumeno e triisopropilbenzeno para avaliar as propriedades de craqueamento dos materiais.

Testes em branco conduzidos com areia e com o reator vazio não proporcionaram a reação de craqueamento do cumeno e nem do triisopropilbenzeno.

#### IV.3.1 Craqueamento do Cumeno

Através da análise dos produtos do craqueamento de cumeno em uma argila pilarizada utilizando um cromatógrafo acoplado com um espectrometro de massa, verificou-se a presença significativa de três substâncias: cumeno, benzeno e uma terceira substância que pela estequiometria da reação e proximidade do peso molecular se identificou como propileno. O  $C_3H_6$  não foi detectado nas análises realizadas no cromatógrafo gasoso utilizado nos testes catalíticos porque tem a condutividade térmica semelhante a do  $N_2$ , o gás de arraste. Já nas análises no CG-SM, o  $C_3H_6$  foi detectado utilizando como gás de arraste o He. Esta análise encontra-se no apêndice D-2.

A argila natural calcinada e a APHA-BR praticamente não tiveram atividade catalítica para a reação de craqueamento do cumeno. Foram observados traços de benzeno durante os dez primeiros minutos do teste.

A Figura IV.29 ilustra o teste de craqueamento de cumeno para as amostras APHA 6:1 e APHA 6:3. Observa-se que no início do teste tem-se aproximadamente 43% de benzeno; depois de 1 hora a porcentagem de benzeno reduz-se praticamente a metade, evidenciando uma rápida perda de atividade. Para tempos maiores que 1 hora, a perda de atividade se torna mais lenta e a porcentagem de benzeno tende a permanecer constante. Após 3 horas do início do teste, tem-se 12,3% de benzeno produzido na APHA 6:3 e 6,3% na APHA 6:1, indicando que o material seco por liofilização perde a atividade mais rápido do que o seco à temperatura ambiente.

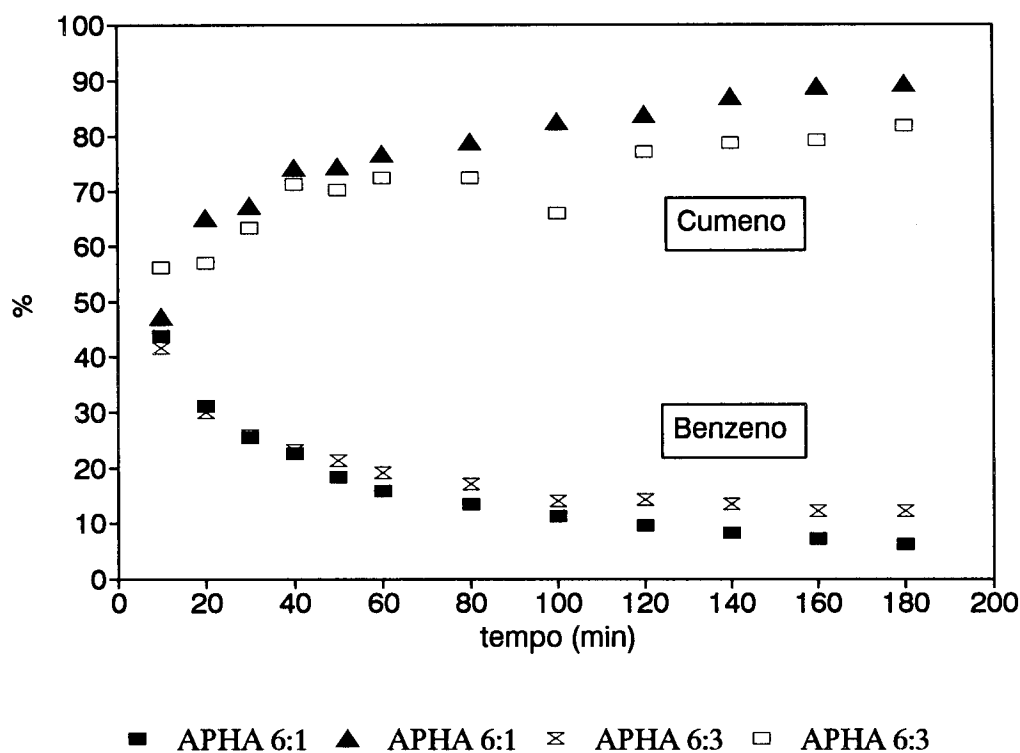


Figura IV.29 Craqueamento de cumeno com APHA 6:1 e APHA 6:3 a 400°C

Em todos os testes o material após a reação tornava-se preto, devido supostamente a formação de coque e desativação do material. Os gráficos para cada teste encontram-se no apêndice D-4.

O processo de pilarização efetivamente produziu modificações na argila natural que resultaram em atividade de craqueamento.

Para a comparação dos desempenhos das argilas pilarizadas foram definidos dois parâmetros: (i) rendimento médio inicial correspondente a quantidade de benzeno produzida nos primeiros 60 minutos do teste; (ii) rendimento residual após 140 minutos correspondente a massa de benzeno produzida num intervalo de 20 minutos.

As quantidades de cumeno e benzeno determinadas no condensado foram relacionadas ao cumeno alimentado através de balanço de massa, com a hipótese de que o condensado é constituído apenas de benzeno e cumeno. Os cálculos estão no apêndice D-3. Comparam-se a quantidade de cumeno que se esperaria no condensado baseada na quantidade de benzeno detectada, com a quantidade de cumeno efetivamente medida. O balanço utilizando a segunda amostra de condensado, depois de 20 minutos de teste, indica que dever-se-ia ter 8,3% a mais de cumeno do que o detectado. O balanço utilizando as quantidades produzidas na primeira hora de teste indica que a percentagem anterior reduziu-se para apenas 1,85%. Estes resultados foram considerados aceitáveis para o objetivo do trabalho.

Segundo Tunge Mcninch (1965), o tipo de produtos obtidos no craqueamento de cumeno, benzeno e propileno, é característico de reação que ocorre por um mecanismo iônico utilizando sítios de Brönsted. Não foram detectados produtos característicos de sítios de Lewis. Ming-Yuan

*et alii* (1988) asseguram que os pilares são a principal fonte de acidez do tipo de Lewis e que os sítios de Brönsted estariam associados apenas aos grupos – OH da estrutura da argila. Para temperaturas de calcinação acima de 400°C, Poncelet e Schultz (1986) mostraram que os sítios de Brönsted da argila são os responsáveis pelo craqueamento de cumeno. Estes resultados suportam que a atividade determinada neste trabalho é decorrente da estrutura da argila e não dos pilares de alumínio introduzidos durante o processo de pilarização.

A Tabela IV.7 mostra os rendimentos médios iniciais de benzeno para a série APHA 2:2. Nos testes realizados a 350°C observa-se maior produção de benzeno para o material que foi calcinado a 400°C, 30% a mais. Comparando a APHA 2:2 c nas temperaturas de reação de 350°C e 400°C, observa-se que a temperatura de 400°C propicia melhor conversão, cerca de 117,5% a mais de benzeno em 1 hora de teste. Nos testes realizados a 400°C, nas temperaturas de calcinação de 500 a 600°C obtém-se quantidades semelhantes de benzeno produzido em 1 hora de teste. Para temperaturas de calcinação mais altas, como 700°C, ocorre uma diminuição brusca de 58% na quantidade de benzeno produzida. Isto pode ser explicado pela perda de hidroxilas e acidez de Brönsted a temperaturas altas, como foi observado por Ming-Yuan *et alii* (1988). Poncelet e Schultz (1986) comentam que a desaparecimento dos sítios de Brönsted em montmorilonitas pilarizadas é devido aos prótons, sob ativação térmica, migrarem para a lamela octaédrica e não serem mais acessíveis como sítios catalíticos ácidos.

Tabela IV .7 Rendimentos médios Iniciais em g de Benzeno para a série APHA 2:2.

Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura de reação (°C)	Rendimento médio Inicial (g)
(a) 300	250	0.044
(b) 400	350	0.326
(c) 500	350	0.248
...	400	0.540
(d) 600	400	0.613
(e) 700	400	0.256

Para ambos autores estes efeitos iniciam-se a temperaturas de calcinação superiores a aproximadamente 400°C.

A Tabela IV.8 apresenta as quantidades em gramas de benzeno produzidas em uma hora de reação (rendimentos médios iniciais) e as condições de preparação dos materiais testados. Não se observam grandes variações nos resultados.

A amostra preparada com tempo de oligomerização de 1 hora, APHA 8, que resultou nas maiores quantidades de Al incorporado, menor espaçamento basal e menor área superficial BET, aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g, proporcionou quantidades de benzeno equivalentes a amostras com áreas de até 300 m<sup>2</sup>/g. A hipótese levantada anteriormente para explicar estas diferenças de áreas BET foi que a APHA 8 adsorve apenas uma camada de N<sub>2</sub>, enquanto que nos outros materiais com áreas superiores haveria diferentes graus de adsorção da



segunda camada. O diâmetro molecular crítico do cumeno que é de  $6,7\text{\AA}$  (Satterfield, 1980) permite apenas a formação de uma camada em todos os materiais pilarizados. O espaçamento interlamelar é maior nos materiais que obtiveram áreas maiores, mas a superfície da argila, responsável pelos sítios de Brønsted, é a mesma, e conseqüentemente as conversões de cumeno seriam semelhantes.

As Figuras IV.30 e IV.31 ilustram a quantidade de benzeno produzida em 1 hora de teste em função da diluição da suspensão de argila. O aumento da diluição da suspensão de argila, que proporciona uma maior incorporação de alumínio e um aumento no espaçamento basal, tende a reduzir a quantidade de benzeno produzida.

O aumento do alumínio incorporado estaria propiciando uma maior acidez de Lewis e não de Brønsted. A acidez de Brønsted pode diminuir com o alumínio incorporado, uma vez que este ao ocupar parte da superfície da argila não deixaria esta disponível para a reação. Um maior espaçamento basal, neste caso, não modifica o acesso das moléculas de cumeno. Paralelamente a interação das moléculas de cumeno com a superfície pode aumentar com a diminuição do espaçamento basal o que conduziria a conversões de craqueamento maiores. Ambos os efeitos parecem suportar as tendências de conversão observada.

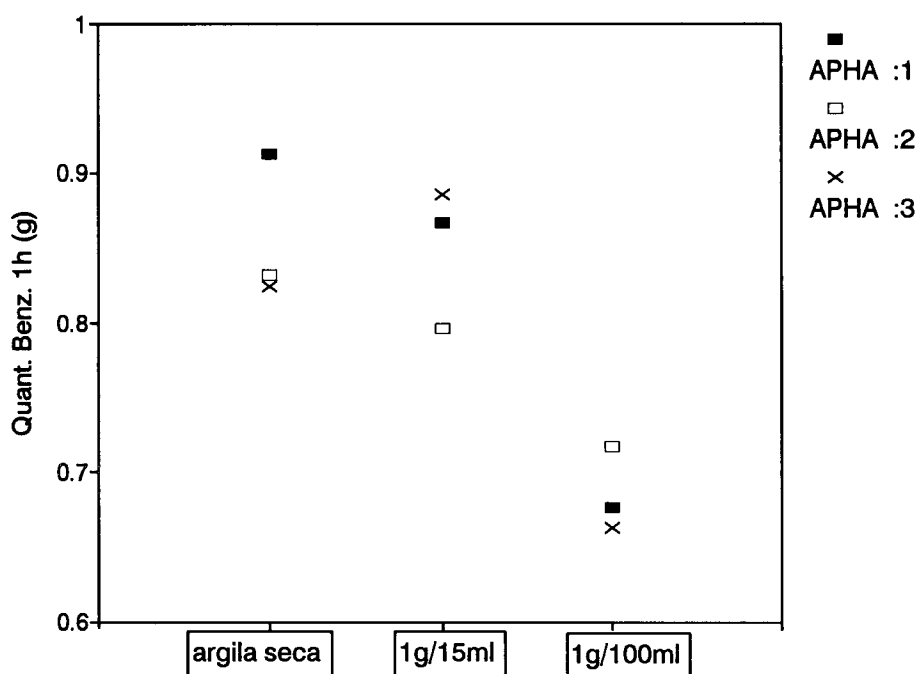


Figura IV.30 Rendimento médio inicial de benzeno em função da concentração de suspensão de argila. Tempo de oligomerização de 6 dias.

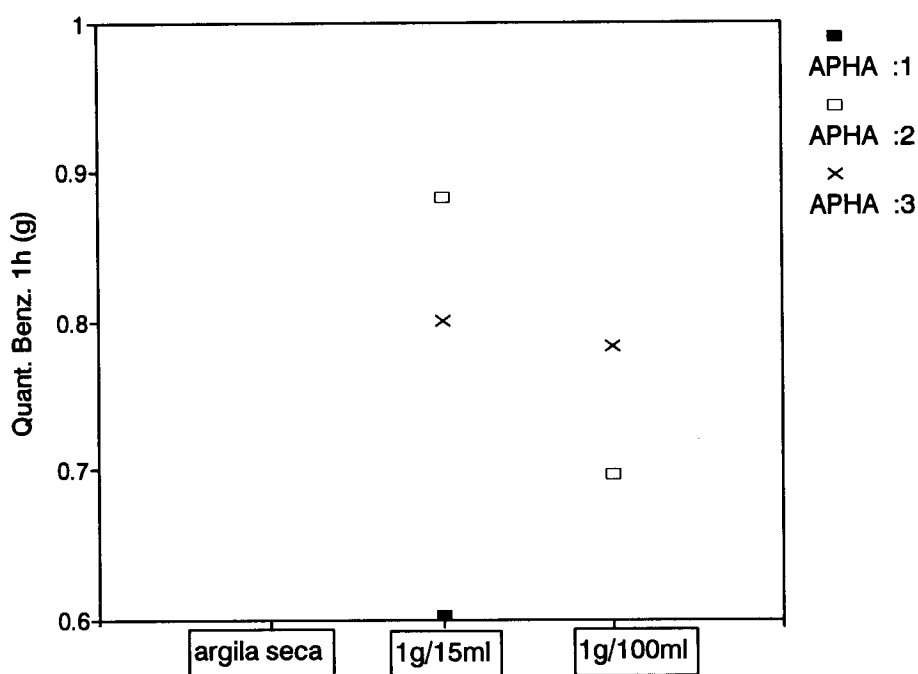


Figura IV.31 Rendimento médio inicial de benzeno em função da concentração de suspensão de argila. Tempo de oligomerização de 15 dias.

Tabela IV.8 Rendimentos médios iniciais em g de Benzeno

Tempo oligomerização	Concentração da suspensão de argila	Nomenclatura do material analisado	Secagem por cong. ou liof. ( :1)	Secagem temp. amb. ( :2)	Lavagem adicional de álcool ( :3)
1 hora	1 g/100 ml	APHA 8:	0.770	0.729	0.794
6 dias	1 g/100 ml	APHA 3:	0.676	0.717	0.662
	1 g/15 ml	APHA 6:	0.868	0.797	0.886
	arg. seca	APHA 7:	0.913	0.833	0.824
15 dias	1 g/100 ml	APHA 4:	0.820	0.696	0.784
	1 g/15 ml	APHA 5:	0.602	0.883	0.801

As Figuras IV.32 e IV.33 ilustram a variação da quantidade de benzeno produzida em 1 hora de teste em função do tempo de oligomerização. A Figura IV.32 evidencia mais uma vez que a amostra APHA 3, apesar de ter maior espaçamento basal, resultou em menor rendimento de benzeno. A APHA8, de espaçamento basal significativamente menor, conduziu a rendimentos maiores.

Resumindo, as piores conversões de cumeno estão relacionadas às amostras preparadas com concentração da suspensão de argila de 1 g/100ml e tempo de oligomerização de 6 dias. Estes resultados indicam que as condições ótimas para maximizar a incorporação de oligômeros e o espaçamento basal não são necessariamente as melhores para a aplicação desejada. Deve-se ressaltar, no entanto, que no presente caso, a conversão de cumeno foi utilizada para caracterizar propriedades catalíticas e tamanho de poros do material pilarizado e não como a aplicação final desejada. Craqueamento de outras moléculas podem conduzir a resultados diferentes.

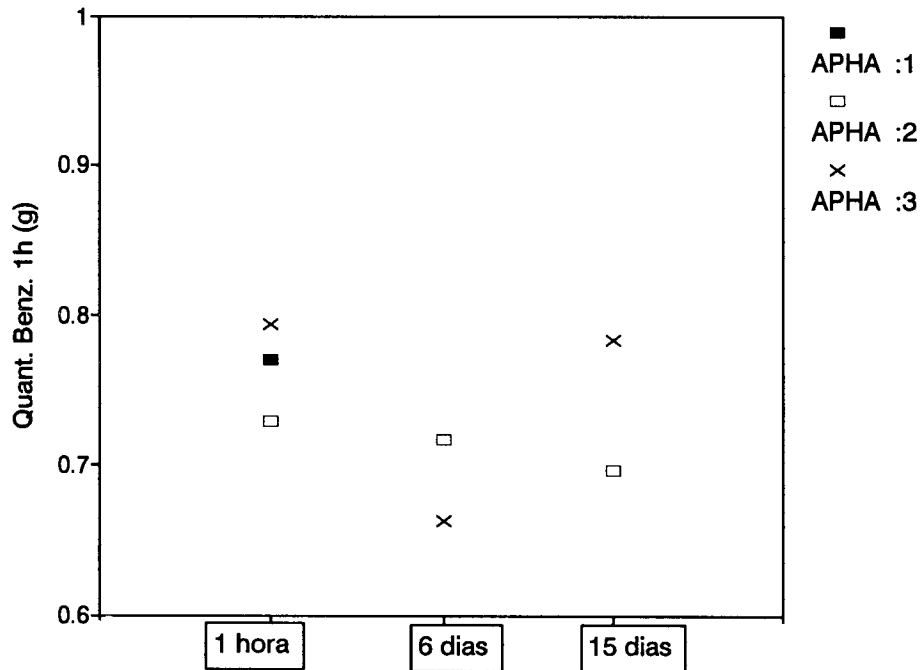


Figura IV.32 Rendimento médio inicial de benzeno em função do tempo de oligomerização. Concentração da suspensão de argila de 1 g/100ml.

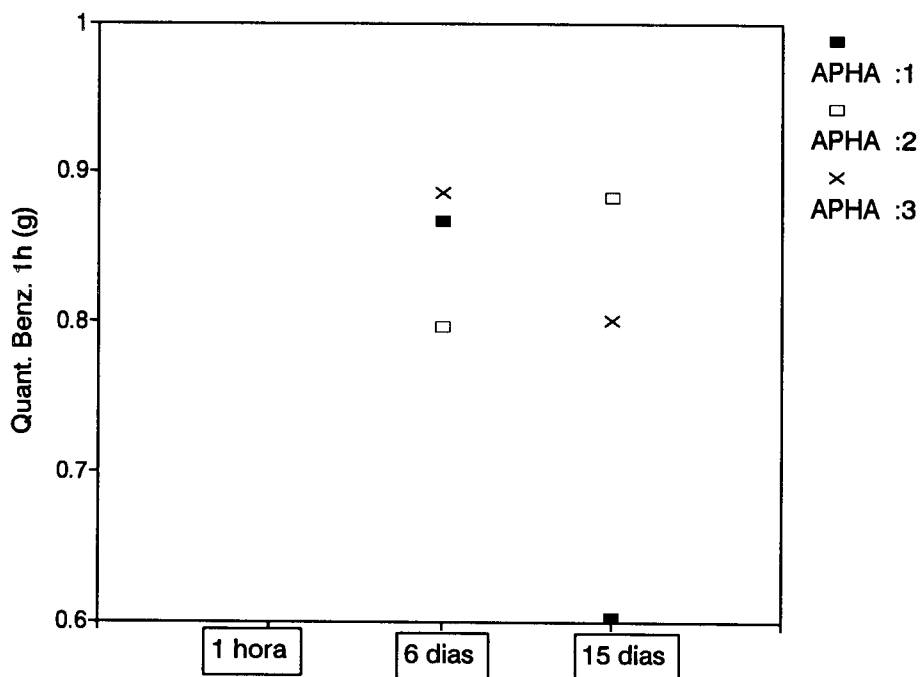


Figura IV.33 Rendimento médio inicial de benzeno em função do tempo de oligomerização. Concentração da suspensão de argila de 1 g/15 ml.

A Tabela IV.9 apresenta os rendimentos residuais após 140 minutos de reação correspondente a massa de benzeno produzida num intervalo de 20 minutos. As amostras com lavagem adicional de álcool (:3) mantêm conversões ligeiramente maiores do que as lavadas somente com água (:2) excetuando-se a APHA 8. Todas as amostras secas por liofilização tem um rendimento residual drasticamente menor, cerca de 50% dos demais valores. Não se encontrou evidências que pudessem justificar este comportamento dos materiais liofilizados.

Tabela IV.9 Rendimento residual em g de Benzeno

Tempo oligomerização	Concentração da suspensão de argila	Nomenclatura do material analisado	Secagem por cong. ou liof. (:1)	Secagem temp. amb. (:2)	Lavagem adicional de álcool (:3)
1 hora	1 g/100 ml	APHA 8:	0.031	0.115	0.031
6 dias	1 g/100 ml	APHA 3:	0.125	0.104	0.135
	1 g/15 ml	APHA 6:	0.065	0.123	0.131
	arg. seca	APHA 7:	0.074	0.126	0.154
15 dias	1 g/100 ml	APHA 4:	0.121	0.118	0.139
	1 g/15 ml	APHA 5:	0.051	0.139	0.149

### IV.3.2 Craqueamento do Triisopropilbenzeno

Foram realizados 4 testes catalíticos com 1,3,5-triisopropilbenzeno 400°C. As amostras testadas foram: argila natural calcinada, APHA 5:3, APHA 6:3 e APHA 7:3. Testes em branco com o reator vazio e com areia não resultaram em craqueamento.

Nestes testes catalíticos a reação de craqueamento do 1,3,5-triisopropilbenzeno teve como produtos principais os seguintes compostos: diisopropilbenzeno, cumeno e benzeno. Foram observados 2 diisopropilbenzeno, não se teve evidência do terceiro e não se identificou quais eram (orto, meta e para).

A Figura IV.34 e a Tabela IV.10 ilustram o teste para a argila natural calcinada, onde observa-se o craqueamento do triisopropilbenzeno em cumeno e diisopropilbenzeno (fase líquida) em função do tempo. Não existe a formação de benzeno. Inicialmente, tem-se 34% de triisopropilbenzeno, 46% de diisopropilbenzeno e 9% de cumeno. Com o decorrer da reação a percentagem de triisopropilbenzeno no condensado aumenta e a de diisopropilbenzeno e cumeno diminuem. Obtendo no final de três horas 58% de triisopropilbenzeno, 30% de diisopropilbenzeno e 3,3% de cumeno. A porcentagem de cumeno é sempre menor do que a de diisopropilbenzeno. Este comportamento indica que à medida que o tempo de reação aumenta o catalisador desativa, devido a formação de coque observada pela coloração preta que as amostras adquiriram.

Nos testes com as argilas APHA 5:3 (Figura IV.35 e Tabela IV.11), APHA 6:3 (Figura IV.36 e Tabela IV.12), e APHA 7:3 (Figura IV.37 e Tabela IV.13), o comportamento foi diferente. O triisopropilbenzeno é craqueado totalmente no início da reação, depois de três horas de reação, ainda é craqueado em torno de 85 a 90%. No início da reação tem-se 60 a 70% de cumeno na fase líquida; depois de três horas de reação tem-se de 15 a 20%. O diisopropilbenzeno no início da reação aparece na fase líquida em uma porcentagem de 15% e com o decorrer da reação aumenta aparecendo no final da reação com 50 a 60%. No início da reação aparece na fase líquida pequenas porcentagens de benzeno (10%) que após 1 hora de reação reduzem-se a 1-2%. A desativação no craqueamento do triisopropilbenzeno é mais suave do que no craqueamento do cumeno.

O comportamento sugere que o triisopropilbenzeno craquea em diisopropilbenzeno e este em cumeno.

O benzeno formado deve ser proveniente do craqueamento do cumeno, à semelhança dos testes realizados com cumeno nas argilas pilarizadas. Como nos testes com o cumeno não se observa formação em porcentagens consideráveis de diisopropilbenzeno e triisopropilbenzeno, descartou-se a possibilidade do cumeno reagir formando estes compostos. Adicionalmente, se o cumeno reagisse formando diisopropilbenzeno ocorreria a formação de benzeno. Assim o decréscimo de cumeno no decorrer da reação, seria proveniente da diminuição do craqueamento deste composto em cumeno.

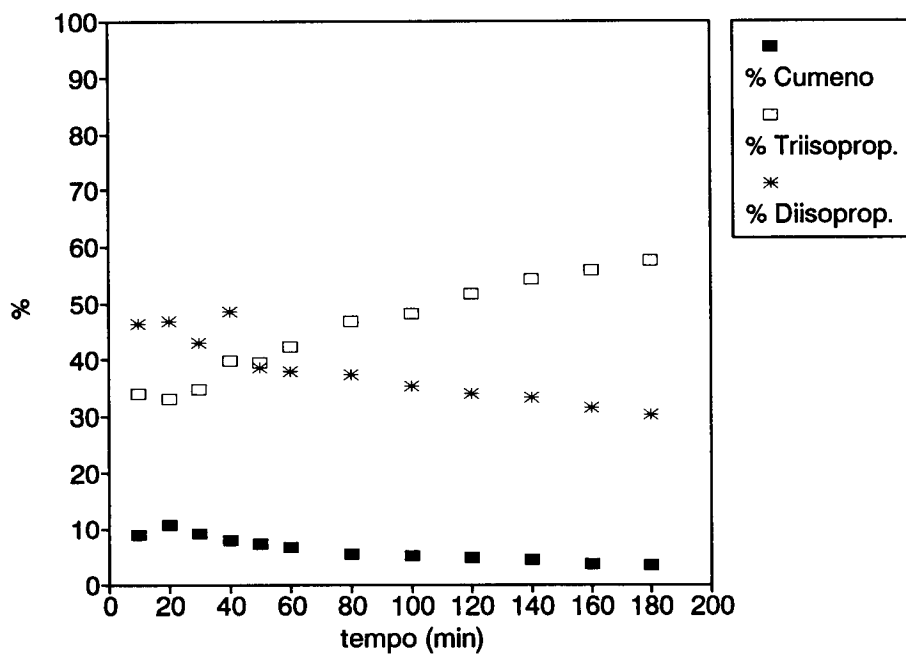


Figura IV.34 Teste Catalítico com o Triisopropilbenzeno para a Argila Natural.

Tabela IV.10 Distribuição dos Produtos de Craqueamento do Triisopropilbenzeno para Argila Natural.

t (min)	% Cum	% Tri	% Di
10	8.96	33.98	46.37
20	10.76	33.12	46.71
30	9.17	34.87	42.94
40	7.85	39.85	48.48
50	7.15	39.56	38.67
60	6.70	42.34	37.96
80	5.49	46.71	37.50
100	5.13	48.20	35.32
120	4.86	51.59	33.86
140	4.50	54.21	33.17
160	3.52	55.81	31.46
180	3.35	57.63	30.30



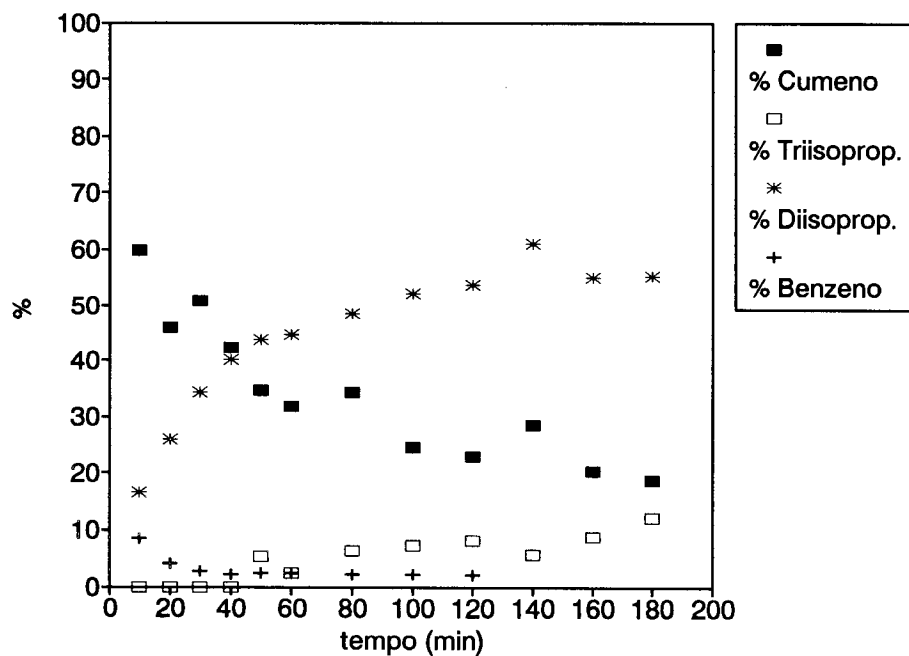


Figura IV.35 Teste Catalítico com o Triisopropilbenzeno para a APHA 5:3

Tabela IV.11 Distribuição dos Produtos de Craqueamento do Triisopropilbenzeno para APHA 5:3

t (min)	% Cum	% Tri	% Di	% Benz
10	59.76	0.00	16.64	8.42
20	45.95	0.00	25.95	4.09
30	50.72	0.00	34.34	2.71
40	42.35	0.00	40.11	2.12
50	34.67	5.27	43.92	2.33
60	31.79	2.39	44.75	2.40
80	34.25	6.35	48.59	2.12
100	24.63	7.16	52.11	2.11
120	23.05	8.12	53.80	1.93
140	28.61	5.60	61.00	
160	20.47	8.76	55.16	
180	18.80	12.18	55.26	

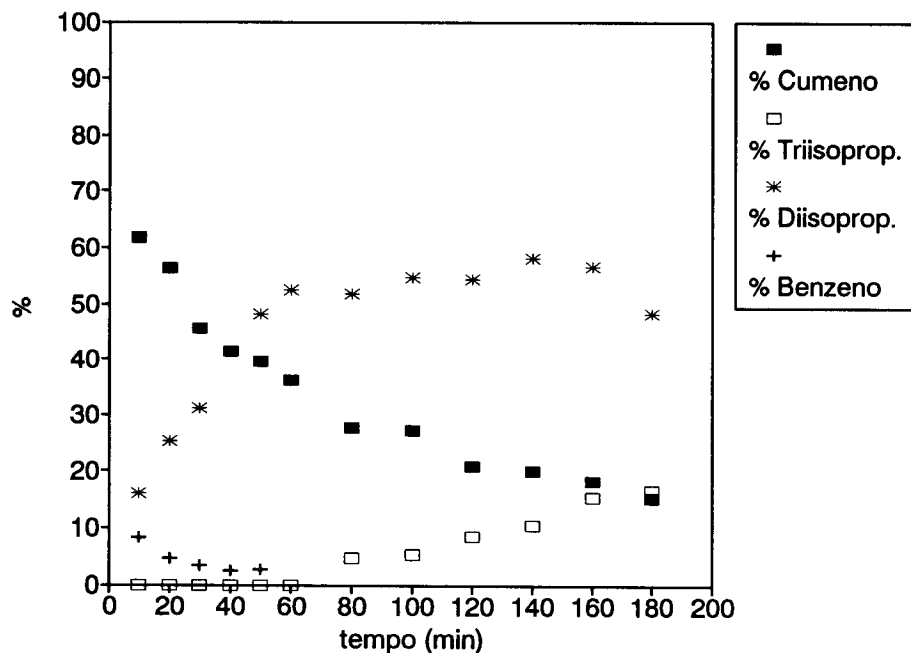


Figura IV.36 Teste Catalítico com o Triisopropilbenzeno para a APHA 6:3

Tabela IV.12 Distribuição dos Produtos de Craqueamento do Triisopropilbenzeno para APHA 6:3

t (min)	% Cum	% Tri	% Di	% Benz
10	61.78	0.00	16.06	8.16
20	56.37	0.00	25.18	4.56
30	45.50	0.00	31.21	3.39
40	41.42	0.00	41.44	2.58
50	39.62	0.00	48.19	2.77
60	36.21	0.00	52.57	
80	27.67	4.70	51.83	
100	27.23	5.29	54.71	
120	20.97	8.38	54.49	
140	20.00	10.27	58.00	
160	18.30	15.28	56.70	
180	15.17	16.61	48.32	

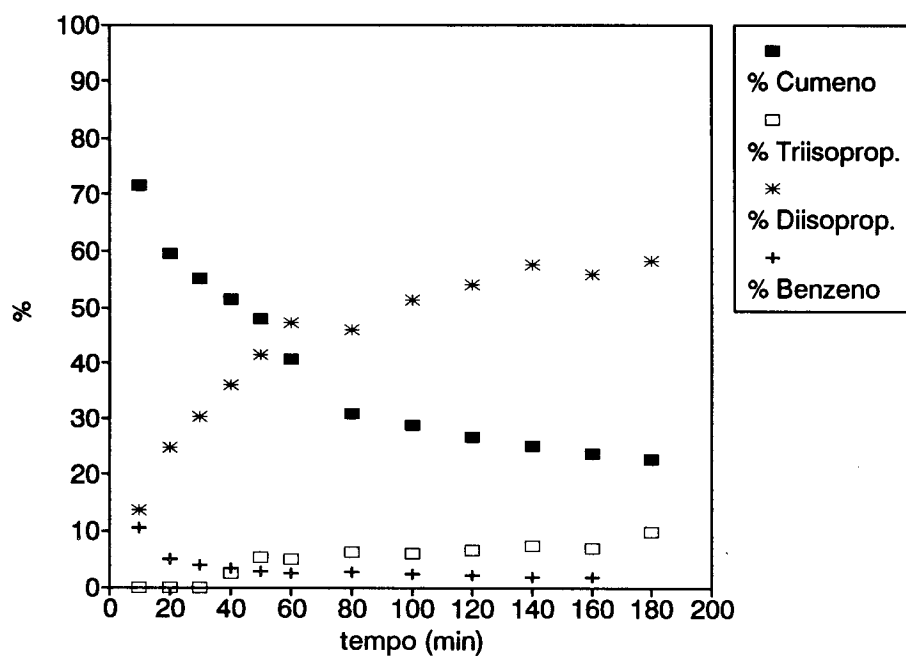


Figura IV.37 Teste Catalítico com o Triisopropilbenzeno para a APHA 7:3

Tabela IV.13 Distribuição dos Produtos de Craqueamento do Triisopropilbenzeno para 7:3.

t (min)	% Cum	% Tri	% Di	% Benz
10	71.59	0.00	13.61	10.57
20	59.48	0.00	24.76	4.95
30	55.10	0.00	30.25	3.83
40	51.55	2.50	36.09	3.34
50	48.02	5.33	41.51	2.91
60	40.67	4.91	47.28	2.50
80	30.85	6.25	46.02	2.76
100	28.76	6.07	51.29	2.39
120	26.57	6.57	54.09	2.15
140	25.15	7.38	57.57	1.83
160	23.68	6.79	55.84	1.87
180	22.74	9.83	58.30	

Pode-se também concluir que a argila natural possui sítios ácidos, nos quais craquea o triisopropilbenzeno e o diisopropilbenzeno, mas não o cumeno. Como na argila pilarizada o cumeno é craqueado, pode-se dizer que o cumeno está sendo craqueado na região interlamelar do material. Ainda pode-se dizer que o diisopropilbenzeno e o triisopropilbenzeno são craqueados na superfície externa e interna do material. A argila pilarizada por ter uma disponibilidade maior de área que a argila natural, tem seus sítios catalíticos mais acessíveis craqueando maiores quantidades de triisopropilbenzeno e diisopropilbenzeno. Ainda possui sítios catalíticos diferentes ao da argila natural, por poder craquear o cumeno em benzeno.

A desativação é mais rápida nos materiais pilarizados do que na argila natural, comportamento similar ao do craqueamento do cumeno, evidenciando que a reação ocorre dentro dos poros.

Os diâmetros críticos moleculares do triisopropilbenzeno e do diisopropilbenzeno são  $9,4\text{\AA}$  (Barrer, 1978) e  $7,4\text{\AA}$  (Gates *et alii* 1979) respectivamente. A distância interlamelar da argila natural não é suficiente para dar acesso a estas moléculas, sugerindo que as mesmas são craqueadas na superfície externa da argila natural. As argilas pilarizadas possuem distâncias interlamelares entre  $7,9$  a  $8,3\text{\AA}$  que parecem pequenas para dar acesso às moléculas de triisopropilbenzeno. O acesso das moléculas de triisopropilbenzeno deve, portanto, ser propiciado pela distância interpilar. Assim, os poros podem ser imaginados como retangulares com dimensões mínimas de cerca de  $8\text{\AA}$  x  $9,4\text{\AA}$ .

Comparando as amostras pilarizadas, observa-se que a APHA 7:3 que possui menor espaçamento basal e menor incorporação de alumínio demonstrou maiores conversões em benzeno e cumeno e sua desativação foi mais lenta. Isto parece confirmar os resultados anteriores para o craqueamento do cumeno, em que materiais com menores espaçamentos basais e incorporações de alumínio deram melhores rendimentos de benzeno

## V. Conclusões e Sugestões

### V.1 Conclusões

Uma argila Montmorilonita da região de São Mateus do Sul, fornecida pela PETROSIX, foi pilarizada com polihidroxicações de alumínio. Foram estudados o efeito das seguintes condições de preparação nas propriedades dos materiais pilarizados: (i) concentração da suspensão da argila; (ii) tempo de envelhecimento da solução hidroxialumínica; (iii) forma de lavagem; (iv) forma de secagem e (v) temperatura de calcinação. Os materiais foram testados nas reações de craqueamento do cumeno e do triisopropilbenzeno.

Através dos resultados obtidos chegou-se às seguintes conclusões:

1. O tratamento com solução de polihidroxicações de alumínio aumentou o espaçamento basal da argila natural anidra de  $9,8\text{\AA}$  para aproximadamente  $18\text{\AA}$ , a área superficial BET de  $33\text{ m}^2/\text{g}$  para valores próximos de  $300\text{ m}^2/\text{g}$  e o volume de microporos em cerca de 12 vezes para amostras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$ .
2. O processo de pilarização resultou em materiais com volume de mesoporos equivalentes a metade do volume da argila original.

3. O aumento da temperatura de tratamento térmico das argilas pilarizadas de 300 para 700°C propiciou uma redução do espaçamento basal de 18,4Å para 17,6Å e da área superficial BET de 430 para 300 m<sup>2</sup>/g.
4. A lavagem adicional com álcool do material pilarizado reduziu o tamanho dos aglomerados de partículas de cerca de 300µm dos materiais lavados com água para valores entre 10 a 150µm sem afetar o espaçamento basal.
5. A secagem por liofilização não induziu a formação de agregados face-aresta com acréscimo no volume de mesoporos.
6. O aumento da diluição da suspensão de argila promove a formação de produtos com maiores espaçamentos basais e quantidades de alumínio incorporado.
7. Soluções pilarizantes envelhecidas por 1 hora conduziram a produtos com espaçamento basal cerca de 0,6Å menores que aquelas envelhecidas por 6 e 15 dias; e áreas superficiais BET 50% menores.
8. A argila natural não mostrou atividade catalítica para o craqueamento do cumeno, mas converteu triisopropilbenzeno em diisopropilbenzeno e cumeno.
9. Todas as argilas pilarizadas possuem atividade tanto para o craqueamento de cumeno como de triisopropilbenzeno.

10. As conversões no craqueamento de cada alquilbenzeno são similares em todas as argilas pilarizadas independente das variações de até 100% nas áreas superficiais BET.
  
11. Pequenas reduções na atividade de craqueamento correlacionam-se com aumentos do espaçamento basal e da quantidade de alumínio incorporado.



## IV.2 Sugestões

Para trabalhos posteriores apresentam-se particularmente as seguintes sugestões:

1. Utilizar adsorção de moléculas teste para determinar o tamanho efetivo dos poros.
2. Estudar os tipos de sítios ácidos e sua força.
3. Efetuar testes catalíticos com moléculas de dimensões maiores que as utilizadas no presente trabalho.
4. Verificar se as propriedades dos materiais pilarizados se modificam com o tempo.
5. Aprofundar estudos relacionados à correlação da atividade catalítica com o espaçamento basal.
6. Verificar a aplicação dos materiais para outras reações e processos de separação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVENA, M.J.; CABRAL, R.; DE PAULI, C.P. – **Study of some physicochemical properties of pillared Montmorillonites: Acid-Base potentiometric titrations and electrophoretic measurements** – *Clays and Clay Minerals*, **38** (4), 356–362, (1990).

AUER, H. and HOFMANN, H. – **Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparasion with some zeolites** – *Applied Catalysis A: General*, **97**, 23–38 (1993).

BAKSH, M. S.; KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T. – **Characterization by Physisorption of a New class of Microporous Adsorbents: Pillared clays** – *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2181–2189 (1992).

BARRER, R. M. – **Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves** – Academic Press – New York, p. 294 (1978)

BARRER, R. M. and MACLEOD, D. M. – **Activation of Montmorillonite by ion Exchange and Sorption Complexes of Tetraalkylammonium Montmorillonites** – *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290–1300 (1955).

BRECK, D. W. – **Zeolites Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use** – Florida – Robert E. Krieger Publishing Company, p.636 (1984)

BRINDLEY, G.W.; SEMPELS, R.E. – **Preparation and Properties of some hydroxy-aluminum beidellites** – Clay Minerals **12**, 229 (1977).

CHAPMAN, I. D.; HAIR, M. L. – **The Role of Surface Hydroxyl Groups in Catalytic Cracking** – Journal of Catalysis, **2**, 145–148 (1963).

FIGUERAS, F.; KLAPYTA, Z.; MASSIANI, P.; MOUNTASSIR, Z.; TICHIT, D.; FAJULA, F.; GUEGUEN, C.; BOUSQUET, J.; AUROUX, A. – **Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy-aluminum species** – Clays and Clay Minerals, **38**, (3), 257–264 (1990).

GATES, B. C.; KATZER, J.R. e SCHUIT, G. C. A. – **Chemistry of Catalytic Process** – McGraw Hill Book Co. – New York, p. 87 (1979).

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. – **Adsorption, surface area and porosity** – Academic Press (1982).

**GUISNET, M. – Characterization of acid catalysts by use of model reactions – In: Catalysis by Acids and Bases, B. Imelik *et alii* (Editors), 283 – 297 (1985).**

**KIKUCHI, E. and MATSUDA, T. – Shape Selective acid catalysis by pillared clays – In: Pillared Clays, R. Burch (Editor) Catalysis Today, Vol. 2, 297–307 (1988).**

**LAHAV, N.; SHANI, U.; SHABTAI, J. – Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite-clays and clay minerals, 26, (2), 107–115, (1978).**

**LEE, W. Y.; RAYTHATHA, R. H.; TATARCHUK, B. J. – Pillared – clay catalysts containing Mixed-Metal complexes – Journal of Catalysis 115, 159–179 (1989).**

**MALLA, P. B.; KOMARNENI, S. – Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water-sorption properties. – Clays and Clay Minerals, 38, (4), 363–372 (1990).**

**MING-YUAN, H.; ZHONGHUI, L. and ENZE, M. – Acidic and Hydrocarbon Catalytic properties of Pillared Clay – In: Pillared Clays, R. Burch (Editor) – Catalysis Today, Vol 2, 321–338(1988).**

MOTT, C. J. B. – **Clay Minerals – An Introduction** – In: Pillared Clays, R. Bursh (Editor) – *Catalysis Today*, Vol. 2, 199–208 (1988).

OCCELLI, M. L.; TINDWA, R. M. – **Physicochemical properties of Montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars** – *Clays and Clay Minerals*, 31, (1), 22–28, (1983).

OCCELLI, M. L.; LANDAU, S. D.; PINNAVAIA, J. J. – **Cracking Selectivity of a Delaminated clay Catalyst** – *Journal of Catalysis* 90, 256–260, (1984).

OCCELLI, M. L.; FINSETH, D. H. – **Preparation and Characterization of pillared hectorite Catalysts** – *Journal of Catalysis* 99, 316–326 (1986).

PANSING, W. F.; MALLOY, J. B. – **Characterizing cracking catalysts by the kinetics of cumene cracking** – *I & EC Process Design and Development*, 4, (2), 181 – 187 (1965).

PINNAVAIA T. J. – **Intercalated clay Catalysts** – *Science*, 220, (4595), 365–371 (1983).

PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M.S.; LANDAU, S. D. RAYTHATHA, R. H. – **On the pillaring and delaminated of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminum** – *Journal of Mol. Catalysis*, **27**, 195 –212 (1984).

PINNAVAIA, T. J.; LANDAU, S. D.; TZOU, M. S.; JOHNSON, I. D. – **Layer cross-linking pillared clays** – *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7222 – 4 (1985).

PINNAVAIA, T. J. – **Pillared Clays: Synthesis and structural features** – *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, In: R. Setton (ed.) pp. 151–164 (1986).

PLEE, D.; BORG, F.; GATINEAU, L.; FRIPIAT, J. J. – **High-Resolution solid-state  $Al^{27}$  and  $Si^{29}$  nuclear Magnetic Resonance Study of pillared clays** – *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2362–2369 (1985).

PONCELET, G.; SCHULTZ, A. – **Pillared Montmorillonite and Beidellite. Acidity and Catalytic properties.** – *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, In: R. Setton (ed.) pp. 165–178 (1986).

RICH, C. I. – **Hydroxy interlayers in expansible layer silicates** – *Clays and Clay Minerals*, **16**, 15–30 (1968).

SATTERFIELD, C. N. - **Heterogeneous Catalysis in Practice** - McGraw Hill, (1980).

SHABTAI, J.; ROSELL, M.; TOKARZ, M. - **Cross-linked smectites. III Synthesis and properties of hydroxy-aluminum hectorites and Fluorhectorites** - *Clays and Clay Minerals*, **32**, (2), 99-107 (1984).

SINGH, S. S.; KODAMA, H. - **Reactions of polynuclear hydroxyaluminum cations with montmorillonite and the formation of a 28Å pillared complex** - *Clays and Clay Minerals*, **36**, (5), 397-402 (1988).

SOUZA SANTOS, P. - **Tecnologia de Argilas, Vol. 1 - fundamentos**, Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda. (1975).

SOUZA SANTOS, P; VIEIRA COELHO, A. C. - **Argilas como catalisadores industriais - uma revisão - 1ª parte** - *Revista Brasileira de Eng. Quim.*, **11**, (2), 35-44 (1988a).

SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C. - **Propriedades catalíticas dos Argilominerais - Parte 2 - Argilominerais Intercalados e Pilarizados** - *B. Técn. Petrobrás, R. J.*, **31** (2): 143-157 (1988b).

**STERTE, J. – Hydrothermal Treatment of hydroxylation precursor solutions – In: Pillared Clays, R. Burch (Editor) Catalysis Today, Vol. vol.2, 219–231 (1988).**

**SUN GIDA; YAN FUSHAN; ZHU HUIHUA; LIU ZHONGHUI – Synthesis and properties of cross-linked hydroxytitanium bentonite – In: Preparation of Catalysis IV, B. Delmon, P. Grange – P. A. Jacobs and G. Poncelet (Editors) pp. 649–658 (1987).**

**SUZUKI, K.; MORI, T.; KAWASE, K.; SAKAMI, H.; IIDA, S. – Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxyaluminum cations and polyvinylalcohol – Clays and Clay Minerals, 36, (2), 147–152 (1988).**

**TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; BOUSQUET, J.; GUEGUEN, C. – Thermal Stability and acidity of Al<sup>3+</sup> crosslinked smectites – In: Catalysis by Acids and Bases, B. Imelik et al (Editors), pp. 351–360 (1985).**

**TOKARZ, M.; SHABTAI, J. – Cross-linked smectites. IV. Preparation and properties of hydroxyaluminum-pillared Ce- and La – montmorillonites and Fluorinated NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – Montmorillonites – Clays and Clay Minerals, 33, (2), 89–98 (1985).**



**TUNG, S. E. e MCININCH, E. – High – Purity Alumina. III. Ion – Radical Cracking of Cumene on Alumina – Journal of Catalysis, 4, 586 – 593 (1965)**

**VAUGHAN, D. E. W. – Pillared Clays – A Historical perspective – In: Pillared Clays, R. Burch (Editor) Catalysis Today, Vol. 2, pp. 187–198 (1988).**

**YANG, R. T. and BAKSH, M. S. A. – Pillared Clays as a New Class of Sorbents for Gas Separation – AIChE Journal, 37 (5), 679–686 (1991).**

**ZIELKE; PINNAVAIA, T. – Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: Binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites – Clays and Clay Minerals, 36, (5), 403–408 (1988).**

## APÊNDICE A

### ANÁLISE QUÍMICA

Na tabela A-1 encontram-se os resultados da análise química dos materiais analisados em % mássica.

Tabela A.1 Resultados da análise química em % mássica.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
Argila											
Natural	23.01	60.86	2.29	5.60	1.10	0.2	6.49	0.11	0.29	0.06	< 0.01
APHA-BR	23.05	61.11	1.89	5.63	1.12	0.4	6.35	0.10	0.28	0.06	< 0.01
APHA 3:3	31.15	57.18	0.05	4.56	0.93	< 0.1	5.70	0.05	0.26	0.06	< 0.01
APHA 4:3	30.86	57.33	0.05	4.77	0.96	0.2	5.51	0.05	0.26	0.05	< 0.01
APHA 6:3	30.65	57.03	0.05	4.74	0.95	0.6	5.60	0.05	0.26	0.06	< 0.01
APHA 7:3	30.51	57.52	0.06	4.71	0.98	0.4	5.51	0.05	0.26	0.06	< 0.01
APHA 8:3	31.65	56.33	0.06	4.88	0.92	0.3	5.49	0.06	0.26	0.05	< 0.01

## **APÊNDICE B**

### **ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.**

Neste apêndice encontra-se os difratogramas das amostras analisadas.

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX11100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

Argila Natural

THRESHOLD INTENSITY = 69 cps

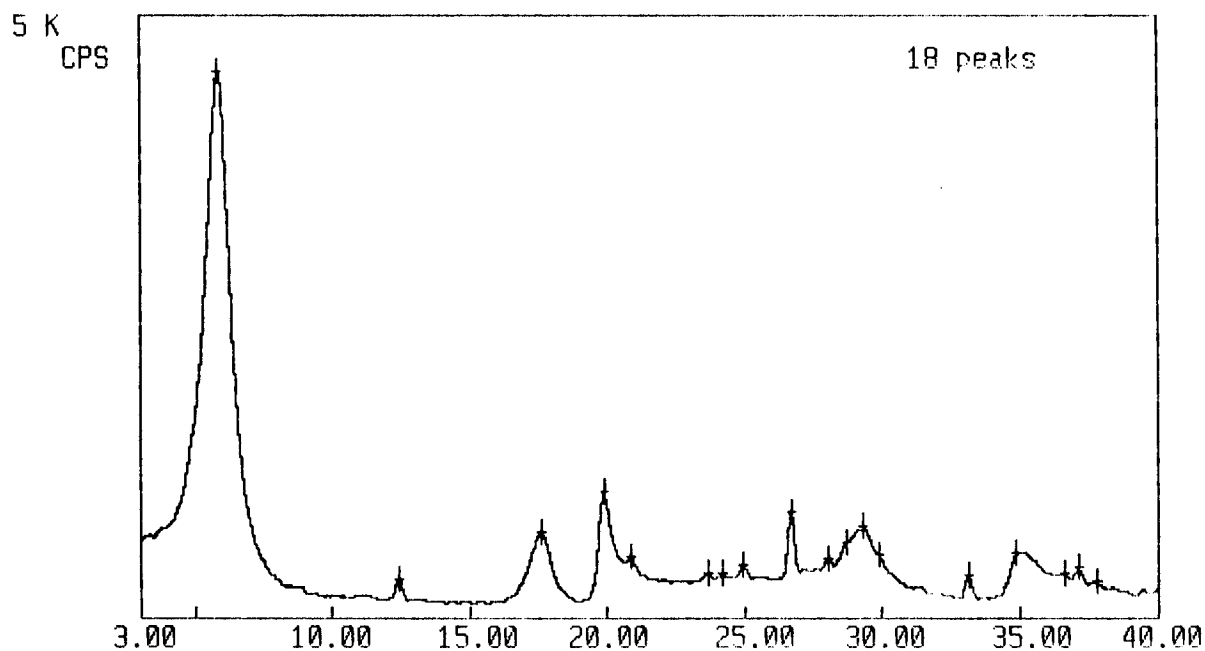
THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	5.880	4531	1.260	15.018	100
2	12.440	306	0.510	7.110	7
3	17.600	692	1.050	5.035	15
4	19.880	1032	0.720	4.462	23
5	20.860	492	0.480	4.255	11
6	23.700	361	0.420	3.751	8
7	24.180	356	0.240	3.678	8
8	24.940	428	0.480	3.567	9
9	26.700	867	0.510	3.336	19
10	28.060	479	0.390	3.177	11
11	28.680	613	0.450	3.110	13
12	29.320	746	0.840	3.044	16
13	29.900	501	0.300	2.986	11
14	33.120	345	0.510	2.703	8
15	34.860	520	1.020	2.572	11
16	36.660	352	0.360	2.449	8
17	37.140	403	0.510	2.419	9
18	37.800	285	0.420	2.378	6



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-07100 **153**

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

**Argila Natural**

THRESHOLD INTENSITY = 54 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

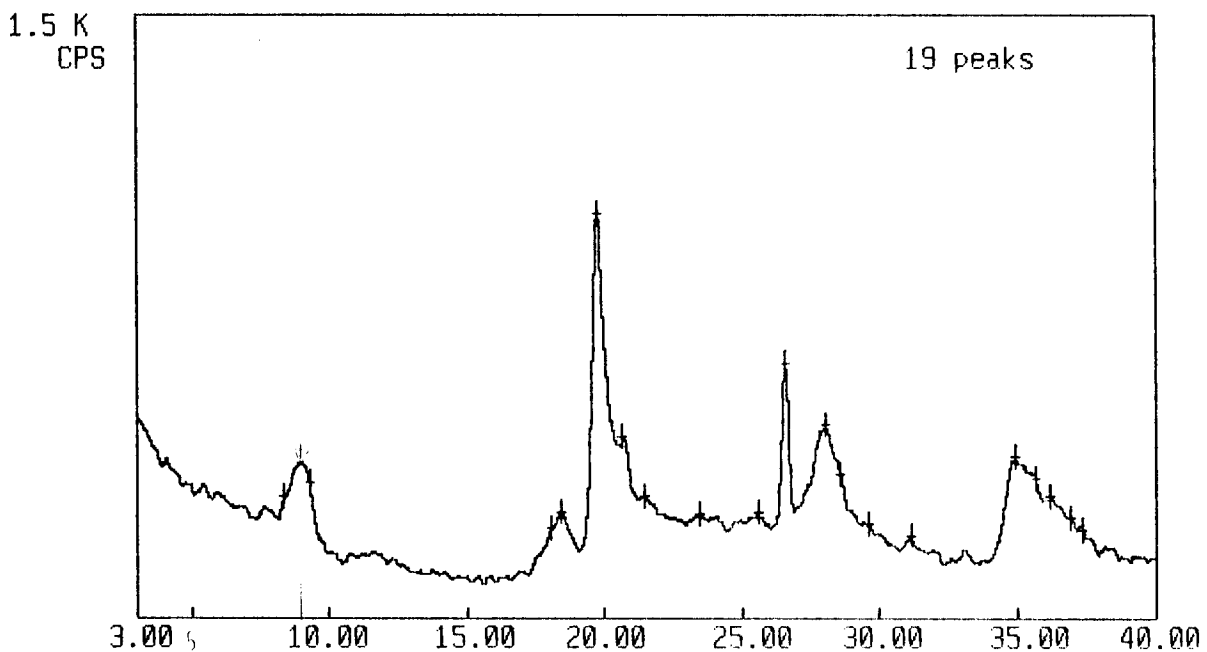
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

**Calcinada**

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	8.400	304	0.150	10.518	30
2	9.300	338	1.110	9.502	33
3	18.080	223	0.210	4.902	22
4	18.460	260	0.570	4.802	26
5	19.740	1008	0.660	4.494	100
6	20.680	454	0.450	4.292	45
7	21.440	302	0.120	4.141	30
8	23.460	256	0.330	3.789	25
9	25.580	262	0.360	3.480	26
10	26.560	638	0.540	3.353	63
11	28.020	481	0.840	3.182	48
12	28.600	356	0.390	3.119	35
13	29.580	234	0.270	3.018	23
14	31.120	205	0.420	2.872	20
15	34.940	403	0.720	2.566	40
16	35.680	347	0.360	2.514	34
17	36.220	302	0.090	2.478	30
18	36.960	246	0.090	2.430	24
19	37.400	218	0.300	2.403	22



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX13100

154

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA-BR

THRESHOLD INTENSITY = 66 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

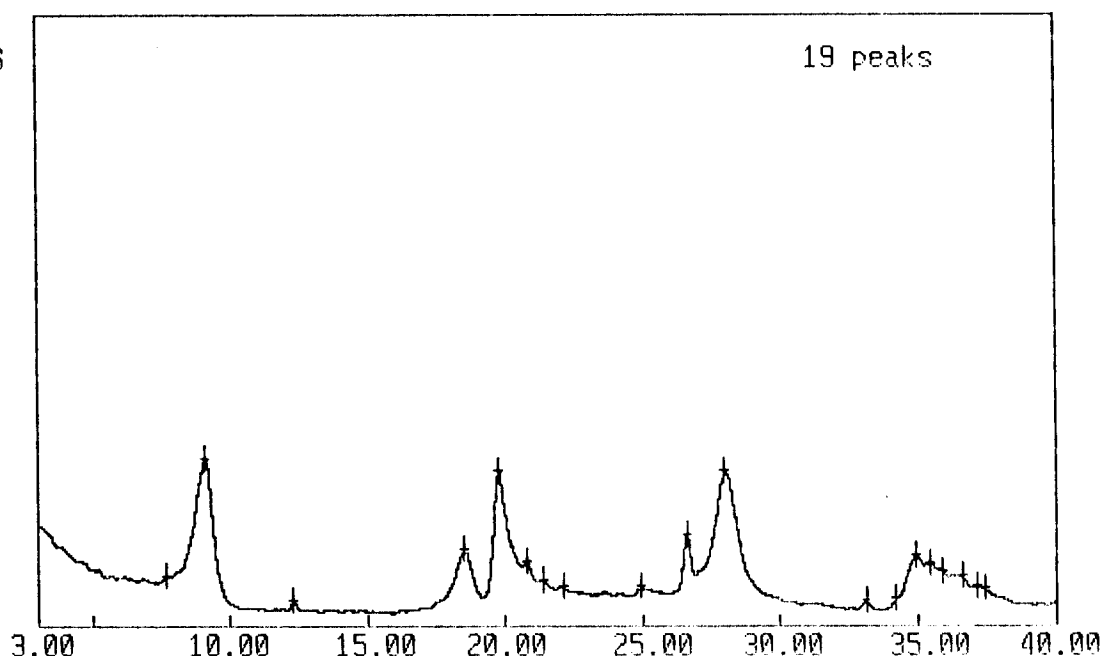
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	7.720	413	0.270	11.443	31
2	9.140	1351	0.990	9.668	100
3	12.320	201	0.450	7.177	15
4	18.500	619	0.930	4.792	46
5	19.780	1251	0.690	4.485	93
6	20.800	523	0.450	4.267	39
7	21.380	373	0.330	4.153	28
8	22.120	320	0.330	4.015	24
9	24.960	320	0.450	3.565	24
10	26.620	736	0.510	3.346	54
11	28.000	1265	1.080	3.184	94
12	33.140	208	0.480	2.701	15
13	34.180	219	0.210	2.621	16
14	34.900	582	0.840	2.569	43
15	35.480	501	0.180	2.528	37
16	35.860	449	0.180	2.502	33
17	36.600	403	0.690	2.453	30
18	37.120	326	0.180	2.420	24
19	37.460	304	0.270	2.399	23

5 K  
CPS



L

R

Menu

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-09100

155

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 63 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

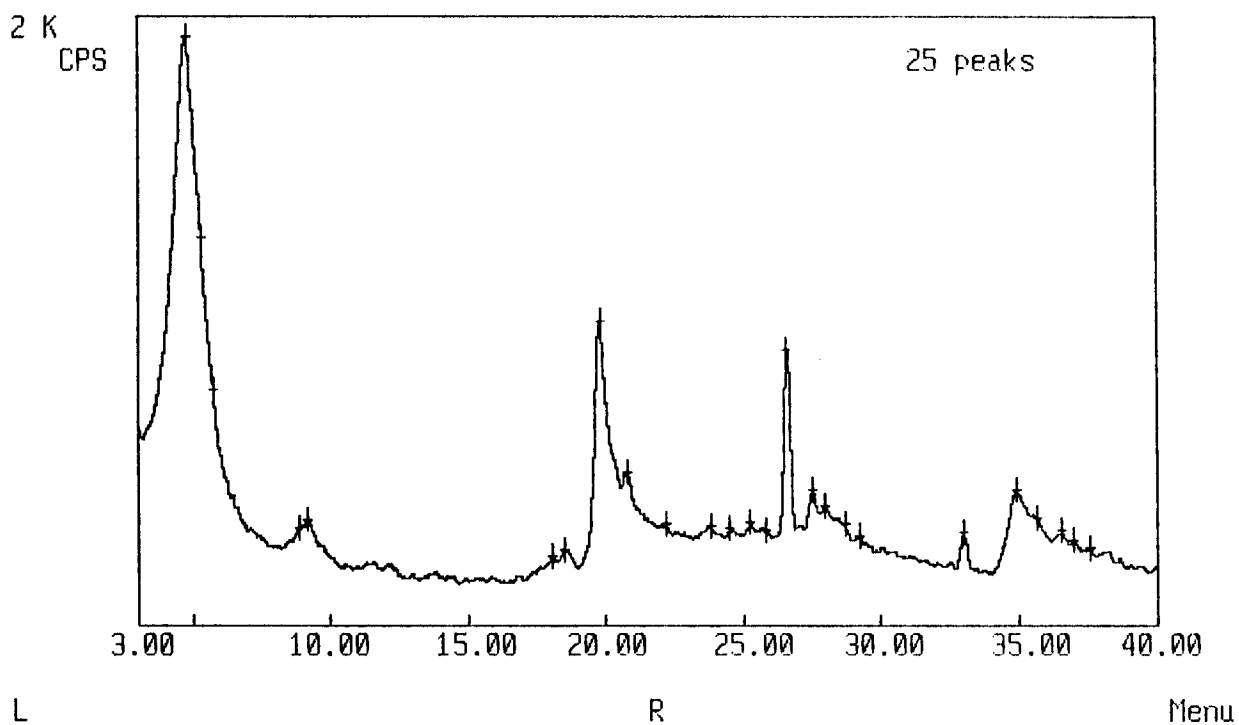
APHA 2:2  
não calcinada

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.780	1931	0.930	18.472	100
2	5.300	1278	0.360	16.661	66
3	5.740	777	0.150	15.384	40
4	8.860	317	0.150	9.973	16
5	9.200	345	0.540	9.605	18
6	18.040	225	0.360	4.913	12
7	18.520	246	0.570	4.787	13
8	19.800	1000	0.660	4.480	52
9	20.760	506	0.420	4.275	26
10	22.180	331	0.330	4.005	17
11	23.840	322	0.390	3.729	17
12	24.520	320	0.300	3.628	17
13	25.260	335	0.360	3.523	17
14	25.800	313	0.330	3.450	16
15	26.600	908	0.510	3.348	47
16	27.540	444	0.480	3.236	23
17	28.000	390	0.330	3.184	20
18	28.680	333	0.480	3.110	17
19	29.260	289	0.300	3.050	15
20	33.000	302	0.510	2.712	16
21	34.940	446	0.690	2.566	23
22	35.700	349	0.330	2.513	18
23	36.540	311	0.480	2.457	16
24	37.020	278	0.270	2.426	14
25	37.600	248	0.300	2.390	13

APHA 2:2  
não calcinada





\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*

SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX15100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 2:2 a

THRESHOLD INTENSITY = 79 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

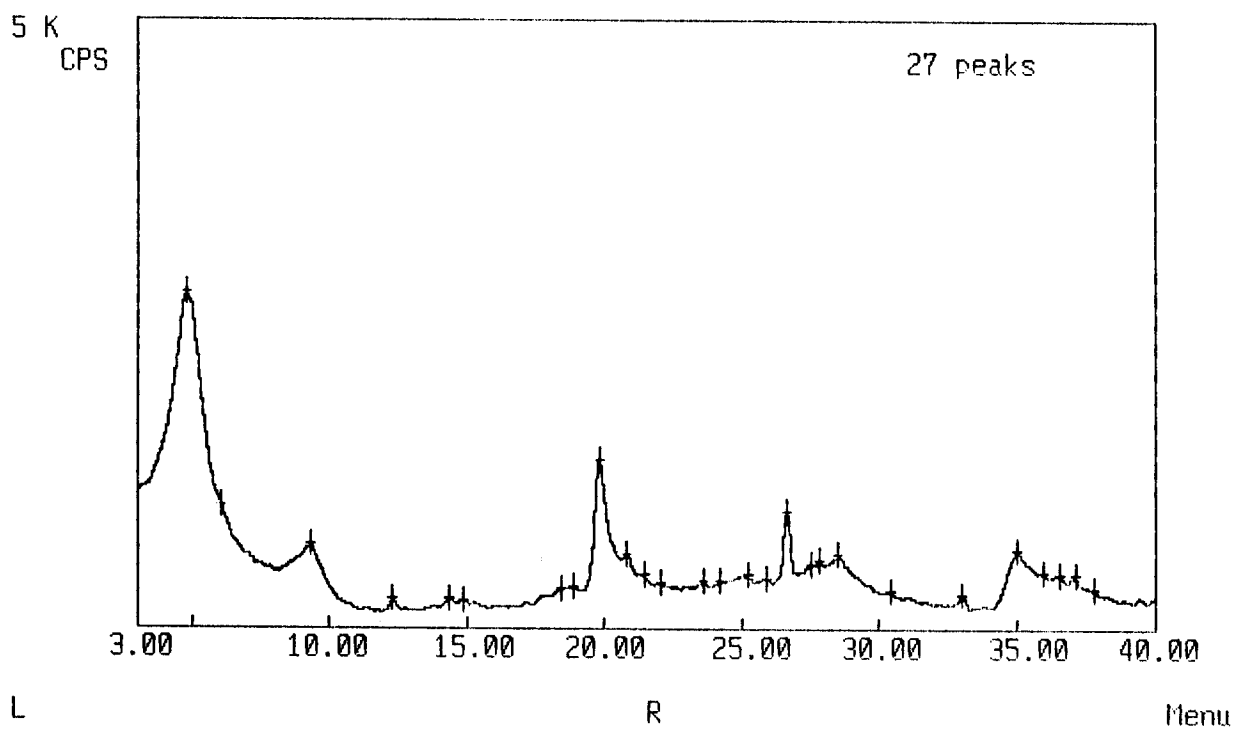
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.820	2737	1.110	18.319	100
2	6.100	1008	0.180	14.477	37
3	9.300	692	0.750	9.502	25
4	12.320	242	0.510	7.179	9
5	14.380	240	0.480	6.155	9
6	14.860	231	0.330	5.957	8
7	18.400	333	0.330	4.818	12
8	18.880	347	0.390	4.697	13
9	19.820	1383	0.690	4.476	51
10	20.800	616	0.450	4.267	22
11	21.440	438	0.360	4.141	16
12	22.040	371	0.150	4.030	14
13	23.620	390	0.450	3.764	14
14	24.200	393	0.270	3.675	14
15	25.220	438	0.330	3.528	16
16	25.880	413	0.330	3.440	15
17	26.640	961	0.540	3.343	35
18	27.500	526	0.300	3.241	19
19	27.860	552	0.300	3.200	20
20	28.520	606	0.540	3.127	22
21	30.400	313	0.390	2.938	11
22	33.040	283	0.480	2.709	10
23	35.020	644	0.960	2.560	24
24	35.960	462	0.150	2.495	17
25	36.580	438	0.450	2.455	16
26	37.120	436	0.450	2.420	16
27	37.820	333	0.240	2.377	12

APHA 2:2 a



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX16100

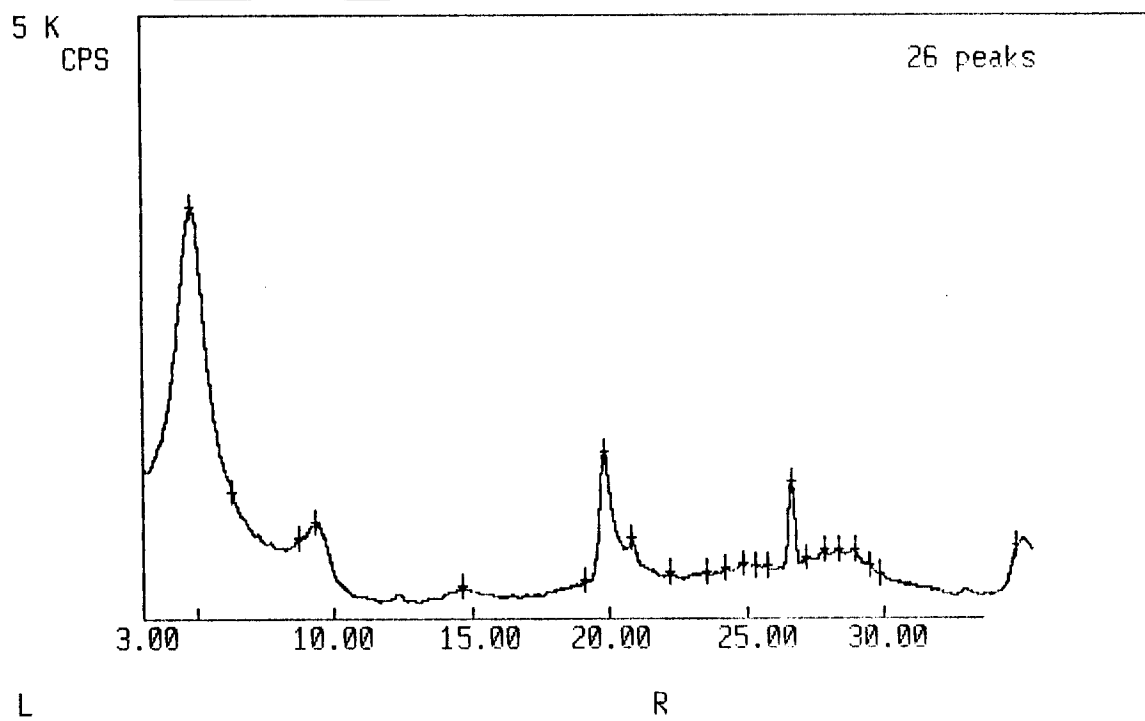
Ka2 stripping = No execution  
 Step/Sampling = .02  
 SMOOTHING POINT = 25  
 Background = No reduction  
 THRESHOLD INTENSITY = 80 cps  
 THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>  
 THRESHOLD WIDTH = 0 deg

APHA 2:2 b

Peak search result  
 Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	1-10
1	4.800	3415	1.230	18.395	100
2	6.320	1048	0.330	13.974	31
3	8.760	666	0.090	10.086	20
4	9.340	791	1.110	9.461	23
5	14.660	260	0.450	6.038	8
6	19.100	311	0.120	4.643	9
7	19.820	1378	0.660	4.476	40
8	20.800	650	0.450	4.267	19
9	22.220	371	0.300	3.998	11
10	23.500	383	0.300	3.783	11
11	24.220	410	0.300	3.672	12
12	24.880	444	0.390	3.576	13
13	25.300	433	0.240	3.517	13
14	25.760	418	0.330	3.456	12
15	26.620	1118	0.510	3.346	33
16	27.180	492	0.210	3.278	14
17	27.800	564	0.390	3.207	17
18	28.360	552	0.390	3.144	16
19	28.900	561	0.510	3.087	16
20	29.480	418	0.240	3.028	12
21	29.860	366	0.150	2.990	11
22	34.800	585	1.080	2.576	17
23	35.760	526	0.360	2.507	15
24	36.480	431	0.090	2.461	13
25	37.120	378	0.390	2.420	11
26	37.560	342	0.240	2.393	10

APHA 2:2 b



\*\*\* Peak Search Conditions \*\*\*  
 SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX17100

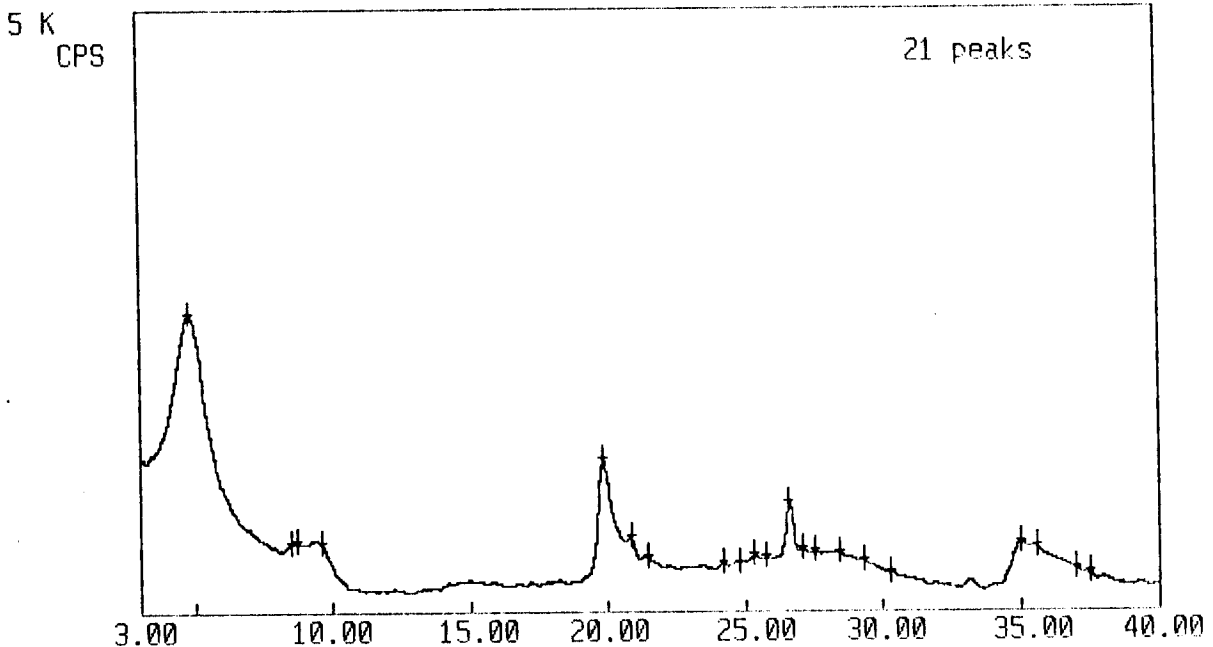
161

Ka2 stripping = No execution  
 Step/Sampling = .02  
 SMOOTHING POINT = 25  
 Background = No reduction  
 THRESHOLD INTENSITY = 81 cps  
 THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>  
 THRESHOLD WIDTH = 0 deg

APHA 2:2 c

Peak search result  
 Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.800	2500	1.320	18.395	100
2	8.480	576	0.180	10.419	23
3	8.740	594	0.390	10.109	24
4	9.600	570	0.900	9.206	23
5	19.840	1274	0.690	4.491	51
6	20.840	622	0.450	4.259	25
7	21.440	462	0.390	4.141	18
8	24.220	408	0.330	3.672	16
9	24.820	415	0.270	3.584	17
10	25.320	473	0.420	3.515	19
11	25.740	454	0.090	3.458	18
12	26.600	915	0.510	3.348	37
13	27.120	520	0.210	3.285	21
14	27.540	506	0.180	3.236	20
15	28.420	487	0.300	3.138	19
16	29.320	420	0.270	3.044	17
17	30.300	322	0.150	2.947	13
18	35.040	576	0.690	2.559	23
19	35.580	541	0.420	2.521	22
20	36.980	363	0.090	2.429	15
21	37.520	320	0.330	2.395	13



L

R

Menu

\*\*\* Peak Search Conditions \*\*\*

SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RX18100

Ka2 stripping = No execution

162

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 78 cps

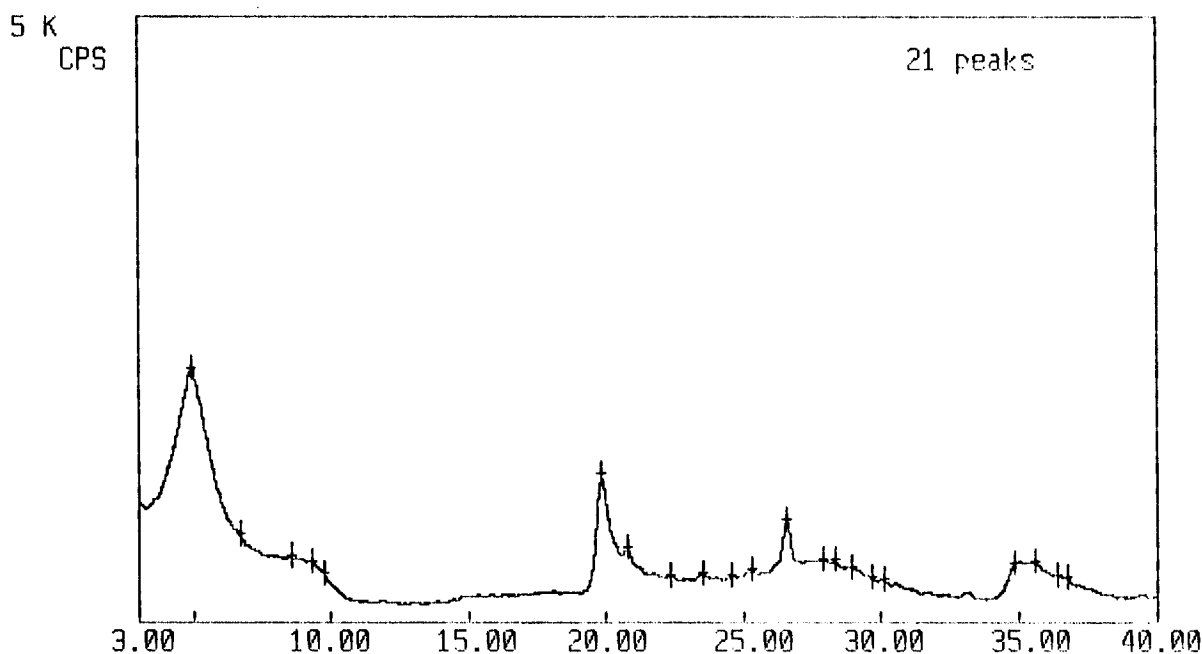
APHA 2:2 d

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result  
Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/10
1	4.980	2105	0.930	17.730	100
2	6.700	743	0.210	13.182	35
3	8.580	561	0.090	10.297	27
4	9.320	515	0.420	9.481	24
5	9.780	403	0.180	9.037	19
6	19.820	1234	0.690	4.476	59
7	20.780	622	0.420	4.271	30
8	22.360	398	0.330	3.973	19
9	23.560	410	0.480	3.773	19
10	24.580	393	0.270	3.619	19
11	25.340	436	0.360	3.512	21
12	26.560	867	0.510	3.353	41
13	27.880	529	0.180	3.198	25
14	28.340	518	0.360	3.147	25
15	28.920	465	0.240	3.085	22
16	29.640	380	0.090	3.012	18
17	30.100	361	0.300	2.967	17
18	34.860	495	0.810	2.572	24
19	35.580	515	0.450	2.521	24
20	36.440	398	0.270	2.464	19
21	36.800	371	0.330	2.440	18



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = HEIRY-FED. FILE NAME = RX19100

ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 2:2 e

THRESHOLD INTENSITY = 78 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

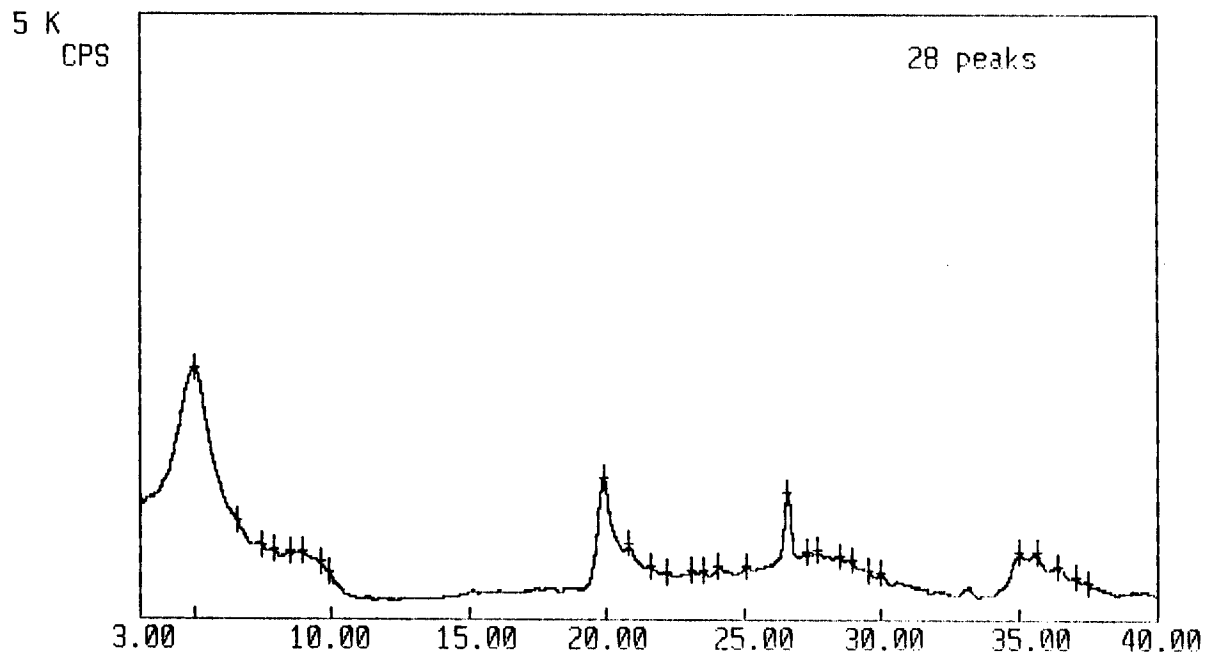
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	5.020	2048	1.260	17.589	100
2	6.620	791	0.300	13.341	39
3	7.460	597	0.390	11.841	29
4	7.920	558	0.270	11.154	27
5	8.500	543	0.120	10.394	27
6	8.920	541	0.120	9.906	26
7	9.600	457	0.150	9.206	22
8	9.940	371	0.300	8.891	18
9	19.880	1143	0.720	4.462	56
10	20.800	600	0.420	4.267	29
11	21.580	425	0.090	4.115	21
12	22.220	375	0.180	3.998	18
13	23.080	393	0.150	3.850	19
14	23.560	393	0.300	3.773	19
15	24.040	433	0.450	3.699	21
16	25.080	431	0.420	3.548	21
17	26.600	1020	0.510	3.548	50
18	27.280	535	0.240	3.266	26
19	27.680	555	0.330	3.220	27
20	28.480	506	0.210	3.132	25
21	28.900	481	0.330	3.087	24
22	29.520	398	0.210	3.024	19
23	30.000	373	0.450	2.976	18
24	35.020	541	0.750	2.560	26
25	35.640	535	0.510	2.517	26
26	36.440	428	0.420	2.464	21
27	37.100	338	0.270	2.421	16
28	37.500	300	0.270	2.396	15

APHA 2:2 e



L

R

Menu



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-01100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 3:2

THRESHOLD INTENSITY = 62 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

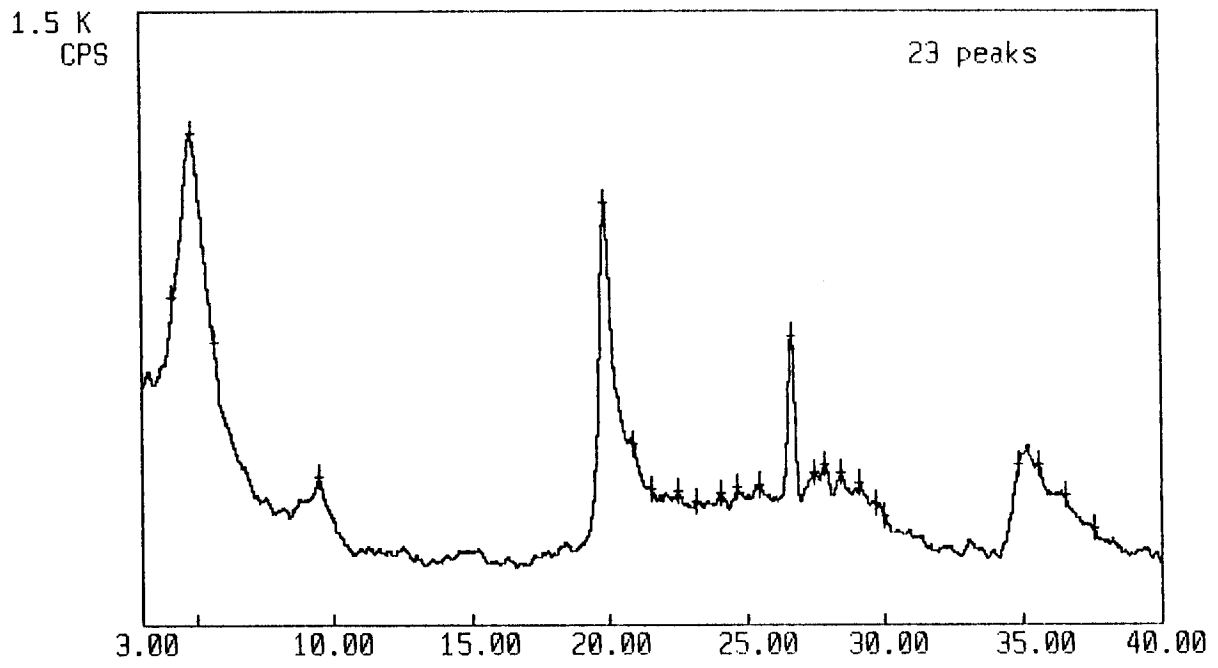
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.180	795	0.120	21.122	67
2	4.860	1190	0.870	18.168	100
3	5.680	683	0.120	15.547	57
4	9.440	356	0.480	9.361	30
5	19.860	1070	0.660	4.467	86
6	20.880	438	0.390	4.251	37
7	21.520	329	0.150	4.126	28
8	22.500	324	0.330	3.948	27
9	23.200	295	0.090	3.831	25
10	24.040	315	0.360	3.699	26
11	24.660	333	0.420	3.607	28
12	25.440	338	0.390	3.498	28
13	26.620	699	0.540	3.346	59
14	27.420	366	0.420	3.250	31
15	27.840	388	0.420	3.202	33
16	28.420	366	0.420	3.138	31
17	29.120	342	0.450	3.064	29
18	29.700	291	0.180	3.006	24
19	30.000	264	0.360	2.976	22
20	34.840	385	0.960	2.573	32
21	35.580	388	0.330	2.521	35
22	36.540	313	0.390	2.457	26
23	37.560	234	0.330	2.395	20

APHA 3:2



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = MEIRY-FED. FILE NAME = RXZU100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 3:3

THRESHOLD INTENSITY = 80 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

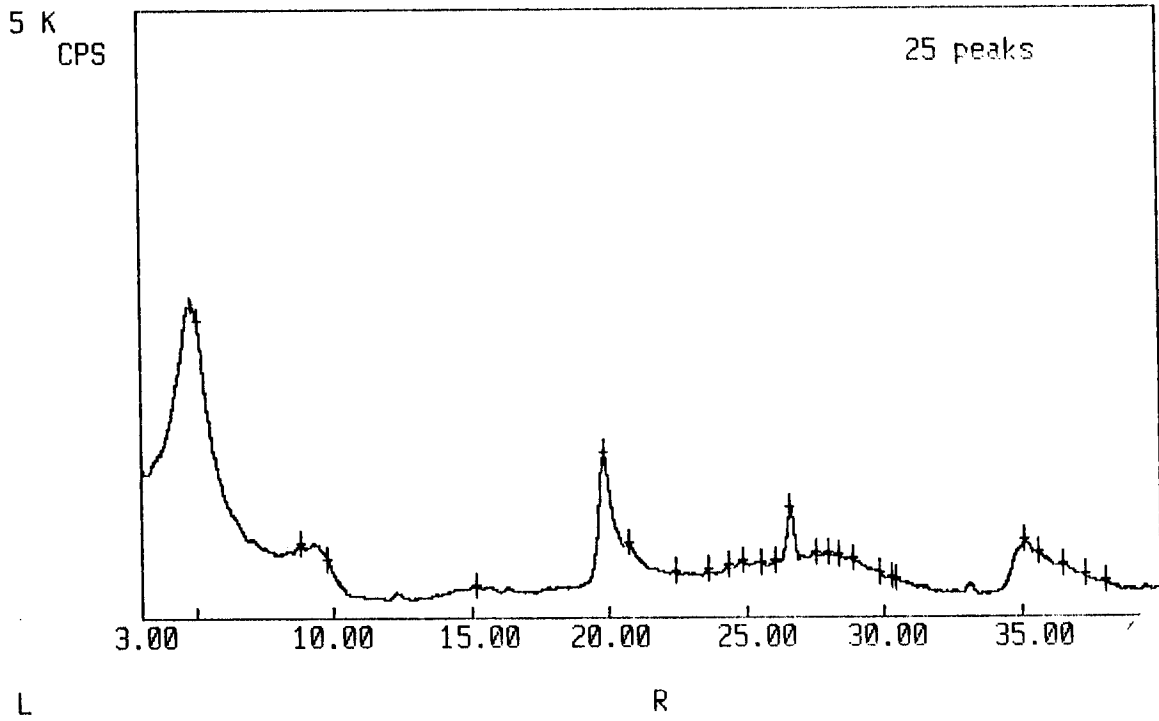
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	5.080	2419	1.140	17.382	100
2	8.820	613	0.360	10.018	25
3	9.800	479	1.050	9.018	20
4	15.160	260	0.390	5.840	11
5	19.820	1337	0.660	4.476	55
6	20.720	606	0.390	4.283	25
7	22.440	375	0.210	3.959	16
8	23.620	385	0.330	3.764	16
9	24.320	420	0.300	3.657	17
10	24.860	460	0.420	3.579	19
11	25.540	449	0.360	3.485	19
12	26.040	462	0.180	3.419	19
13	26.580	893	0.540	3.351	37
14	27.520	518	0.270	3.239	21
15	27.940	526	0.270	3.191	22
16	28.360	509	0.240	3.144	21
17	28.860	476	0.240	3.091	20
18	29.840	363	0.390	2.992	15
19	30.280	329	0.090	2.949	14
20	30.400	315	0.180	2.938	13
21	35.080	622	1.050	2.556	26
22	35.600	518	0.120	2.520	21
23	36.500	428	0.300	2.460	18
24	37.280	340	0.360	2.410	14
25	38.060	295	0.360	2.362	12

APHA 3:3



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-02100

Ka2 stripping = No execution

169

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 63 cps

APHA 4:2

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

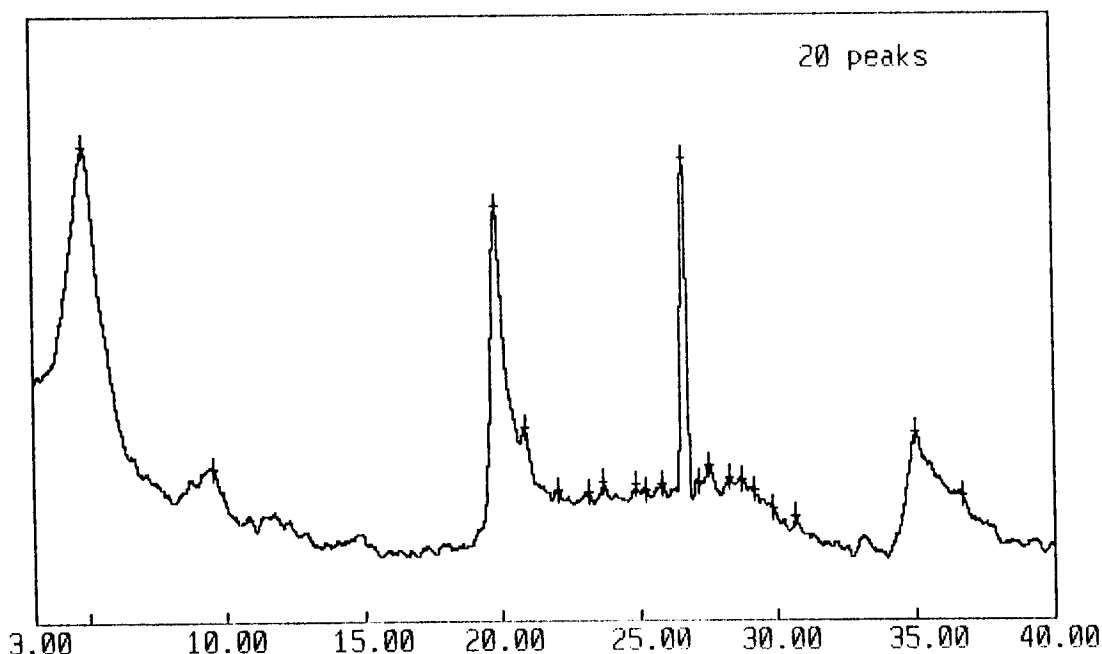
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.920	1177	1.020	17.947	100
2	9.580	371	0.450	9.225	31
3	19.820	1024	0.690	4.476	87
4	20.860	470	0.450	4.255	40
5	22.060	317	0.270	4.026	27
6	23.140	311	0.330	3.841	26
7	23.660	338	0.390	3.757	29
8	24.840	331	0.300	3.582	28
9	25.220	317	0.150	3.528	27
10	25.820	333	0.420	3.448	28
11	26.640	1143	0.510	3.343	97
12	27.140	338	0.180	3.283	29
13	27.560	378	0.480	3.234	32
14	28.260	349	0.360	3.155	30
15	28.720	342	0.300	3.106	29
16	29.140	315	0.180	3.062	27
17	29.840	272	0.270	2.992	23
18	30.660	252	0.420	2.914	21
19	35.040	457	0.660	2.559	39
20	36.700	302	0.510	2.447	26

1.5 K  
CPS



L

R

Menu

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-10100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 5:1

THRESHOLD INTENSITY = 64 cps

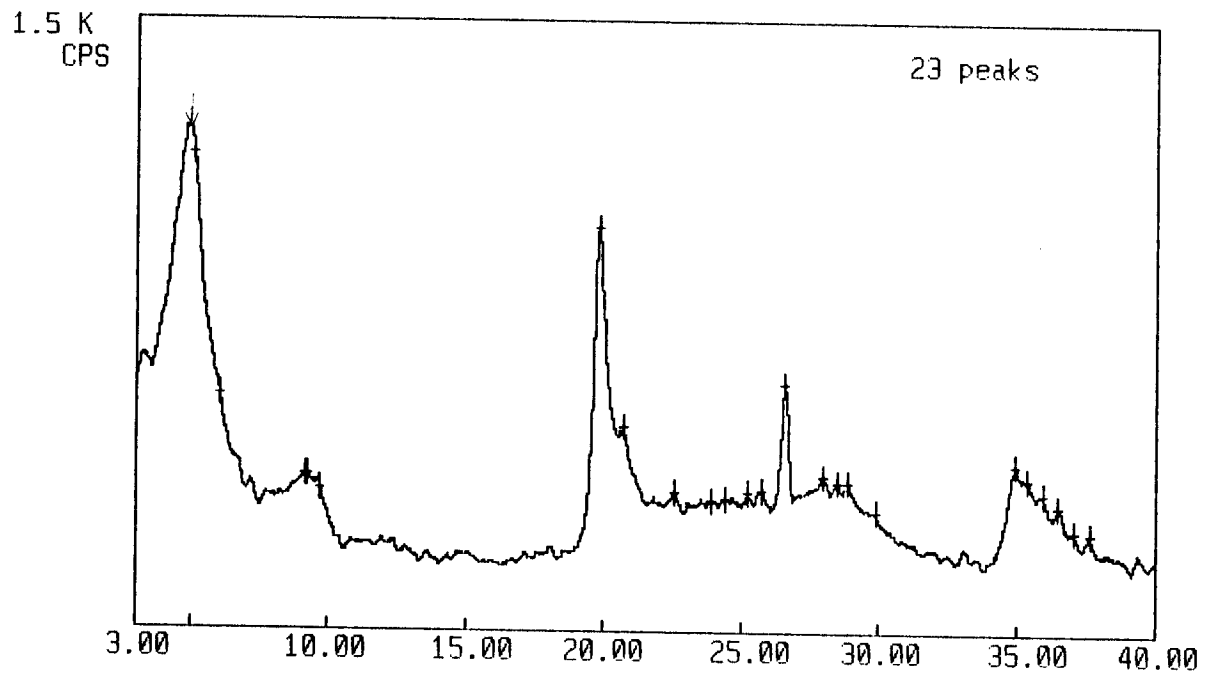
THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

Peak search result  
Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	5.120	1160	0.990	17.246	100
2	6.060	570	0.150	14.573	49
3	9.200	375	0.150	9.605	32
4	9.240	375	0.120	9.563	32
5	9.720	345	0.420	9.092	30
6	19.820	984	0.660	4.476	85
7	20.700	495	0.420	4.288	43
8	22.560	338	0.450	3.938	29
9	23.940	317	0.090	3.714	27
10	24.400	324	0.180	3.645	28
11	25.240	335	0.210	3.526	29
12	25.720	345	0.450	3.461	30
13	26.560	603	0.540	3.353	52
14	27.960	378	0.390	3.189	33
15	28.500	363	0.740	3.129	31
16	28.880	361	0.360	3.089	31
17	29.880	291	0.300	2.988	25
18	34.940	408	0.600	2.566	35
19	35.400	373	0.210	2.534	32
20	35.940	338	0.390	2.497	29
21	36.520	308	0.420	2.458	27
22	37.060	246	0.270	2.424	21
23	37.660	240	0.420	2.387	21

APHA 5:1



L

R

Menu

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-03100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

APHA 5:2

THRESHOLD INTENSITY = 60 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

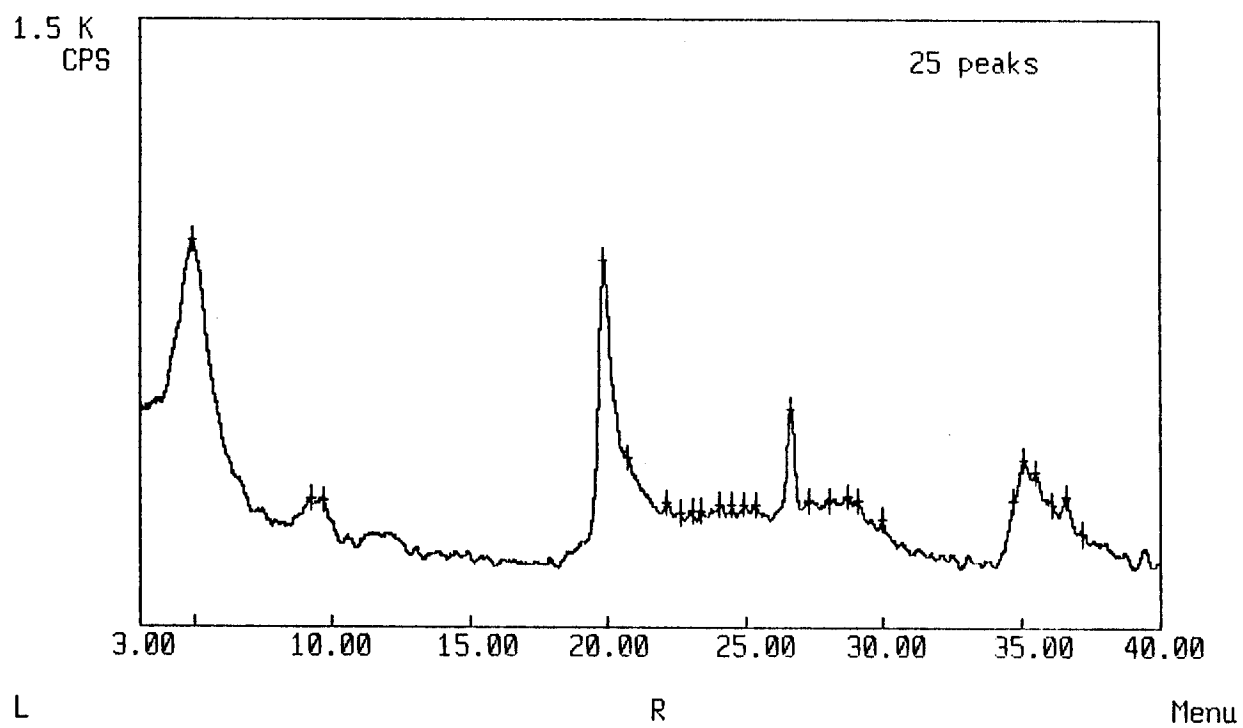
Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.960	946	1.170	17.802	100
2	9.220	313	0.360	9.584	33
3	9.700	306	0.420	9.111	32
4	19.860	896	0.660	4.467	95
5	20.740	413	0.150	4.278	44
6	22.160	304	0.330	4.008	32
7	22.620	278	0.210	3.928	29
8	23.060	281	0.240	3.854	30
9	23.420	283	0.180	3.795	30
10	24.060	300	0.300	3.696	32
11	24.480	295	0.210	3.633	31
12	24.960	298	0.240	3.565	31
13	25.380	298	0.270	3.507	31
14	26.640	535	0.510	3.343	57
15	27.340	308	0.180	3.259	33
16	28.080	308	0.090	3.175	33
17	28.740	320	0.270	3.104	34
18	29.100	308	0.360	3.066	33
19	29.940	260	0.360	2.982	27
20	34.700	306	0.270	2.583	32
21	35.080	408	0.540	2.556	43
22	35.520	375	0.330	2.525	40
23	36.140	300	0.270	2.483	32
24	36.620	317	0.510	2.452	34
25	37.260	229	0.240	2.411	24



APHA 5:2



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-11100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 62 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

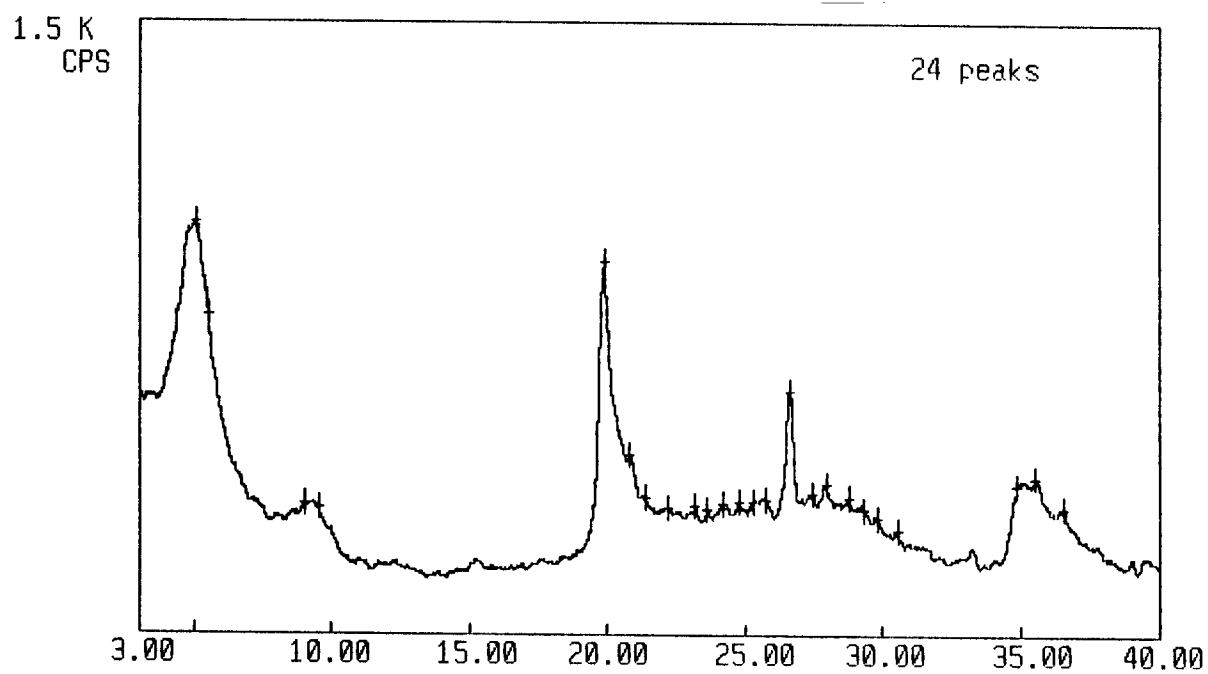
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

APHA 6:1

Peak search result  
 Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	5.100	1008	1.050	17.314	100
2	5.520	781	0.300	15.997	77
3	9.040	324	0.090	9.775	32
4	9.520	311	0.510	9.283	31
5	19.880	911	0.630	4.462	90
6	20.800	444	0.360	4.267	44
7	21.360	340	0.150	4.157	34
8	22.180	313	0.210	4.005	31
9	23.200	320	0.390	3.831	32
10	23.640	306	0.180	3.761	30
11	24.180	324	0.330	3.678	32
12	24.780	326	0.330	3.590	32
13	25.320	329	0.180	3.515	33
14	25.780	333	0.390	3.453	33
15	26.640	597	0.540	3.343	59
16	27.420	347	0.270	3.250	34
17	27.960	371	0.450	3.189	37
18	28.780	335	0.270	3.100	33
19	29.340	306	0.420	3.042	30
20	29.820	289	0.300	2.994	29
21	30.540	258	0.330	2.925	26
22	34.840	368	0.750	2.573	37
23	35.540	388	0.450	2.524	38
24	36.580	311	0.390	2.455	31

APHA 6:1



L

R

Menu

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*  
 SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-08100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 64 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

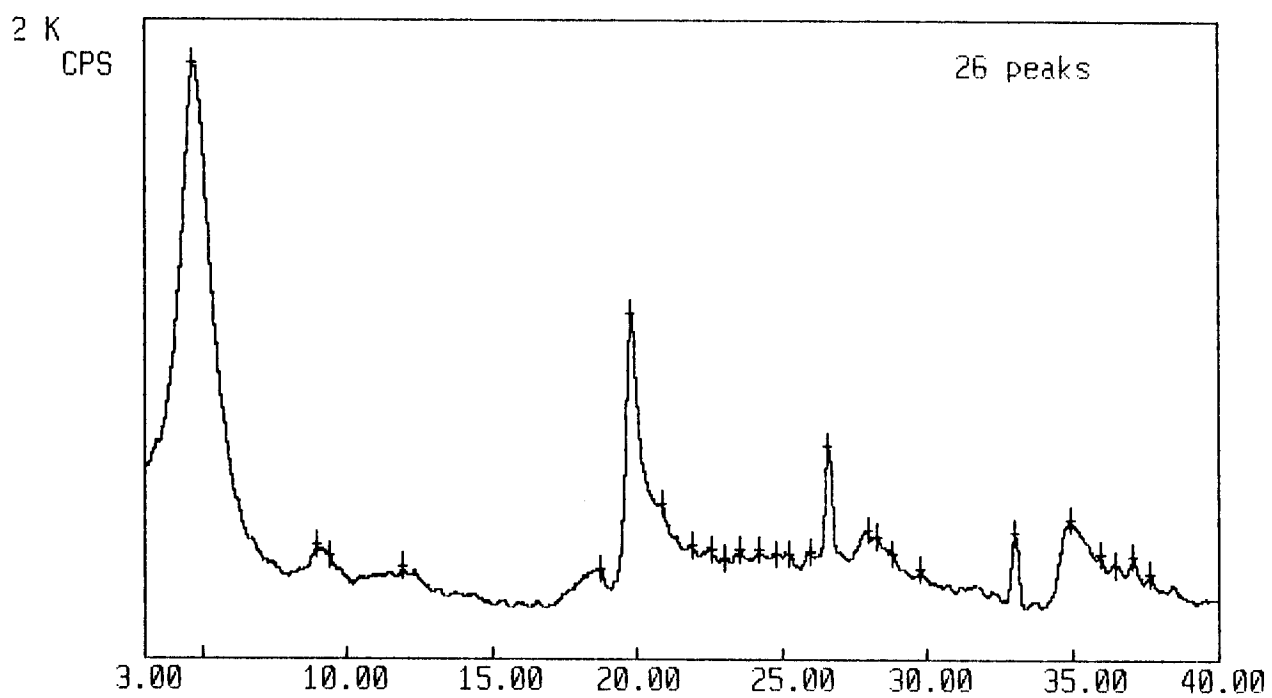
THRESHOLD WIDTH = 0 deg

APHA 6:2  
 não calcinada

Peak search result  
 Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.680	1865	1.170	18.866	100
2	8.960	352	0.480	9.862	19
3	9.420	317	0.390	9.381	17
4	11.900	285	0.330	7.431	15
5	18.720	276	0.450	4.736	15
6	19.780	1068	0.690	4.485	57
7	20.880	476	0.420	4.251	26
8	21.880	352	0.240	4.059	19
9	22.560	335	0.450	3.938	18
10	23.020	313	0.150	3.860	17
11	23.560	340	0.480	3.773	18
12	24.200	335	0.300	3.675	18
13	24.800	326	0.120	3.587	17
14	25.240	326	0.300	3.526	17
15	25.960	331	0.360	3.429	18
16	26.600	653	0.510	3.348	35
17	27.940	400	0.450	3.191	21
18	28.300	378	0.210	3.151	20
19	28.820	326	0.360	3.095	17
20	29.780	274	0.420	2.998	15
21	33.000	393	0.510	2.712	21
22	34.900	431	0.810	2.569	23
23	35.940	324	0.300	2.497	17
24	36.520	291	0.420	2.458	16
25	37.080	317	0.480	2.423	17
26	37.680	264	0.360	2.385	14

APHA 6:2  
não calcinada



L

R

Menu

\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-04100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 62 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

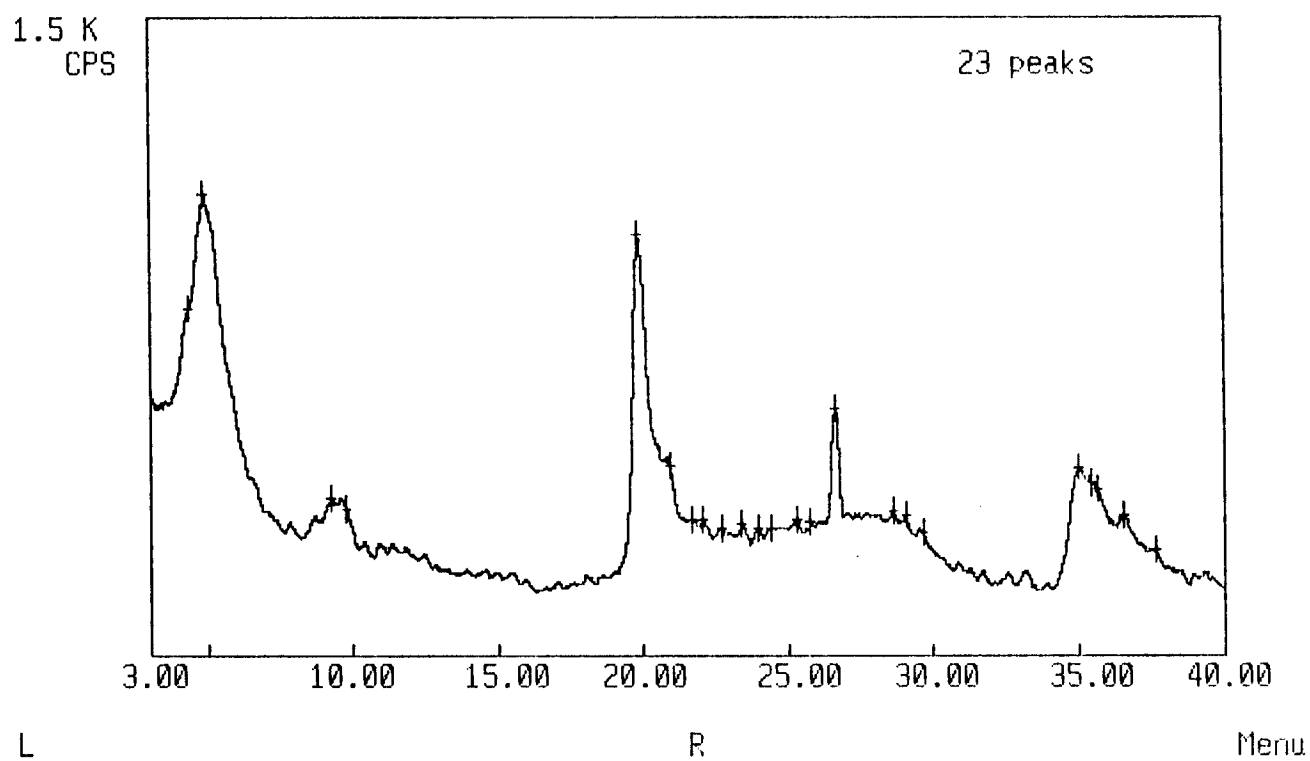
APHA 6:2

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	1/d <sup>2</sup>
1	4.340	812	0.390	20.344	75
2	4.920	1085	1.140	17.947	100
3	9.280	361	0.390	9.522	33
4	9.760	340	0.630	9.055	31
5	19.840	988	0.750	4.471	91
6	20.920	438	0.420	4.243	40
7	21.720	313	0.180	4.088	29
8	22.080	313	0.330	4.023	29
9	22.700	291	0.270	3.914	27
10	23.420	302	0.390	3.795	28
11	24.000	291	0.270	3.705	27
12	24.400	293	0.150	3.645	27
13	25.320	313	0.330	3.515	29
14	25.760	308	0.150	3.456	28
15	26.640	573	0.510	3.343	53
16	28.620	333	0.330	3.117	31
17	29.080	322	0.360	3.068	30
18	29.660	285	0.390	3.010	26
19	35.040	433	0.720	2.559	40
20	35.480	400	0.150	2.528	37
21	35.640	380	0.090	2.517	35
22	36.580	322	0.450	2.455	30
23	37.660	244	0.360	2.387	23

APHA 6:2



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-12100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 63 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

APHA 7:1

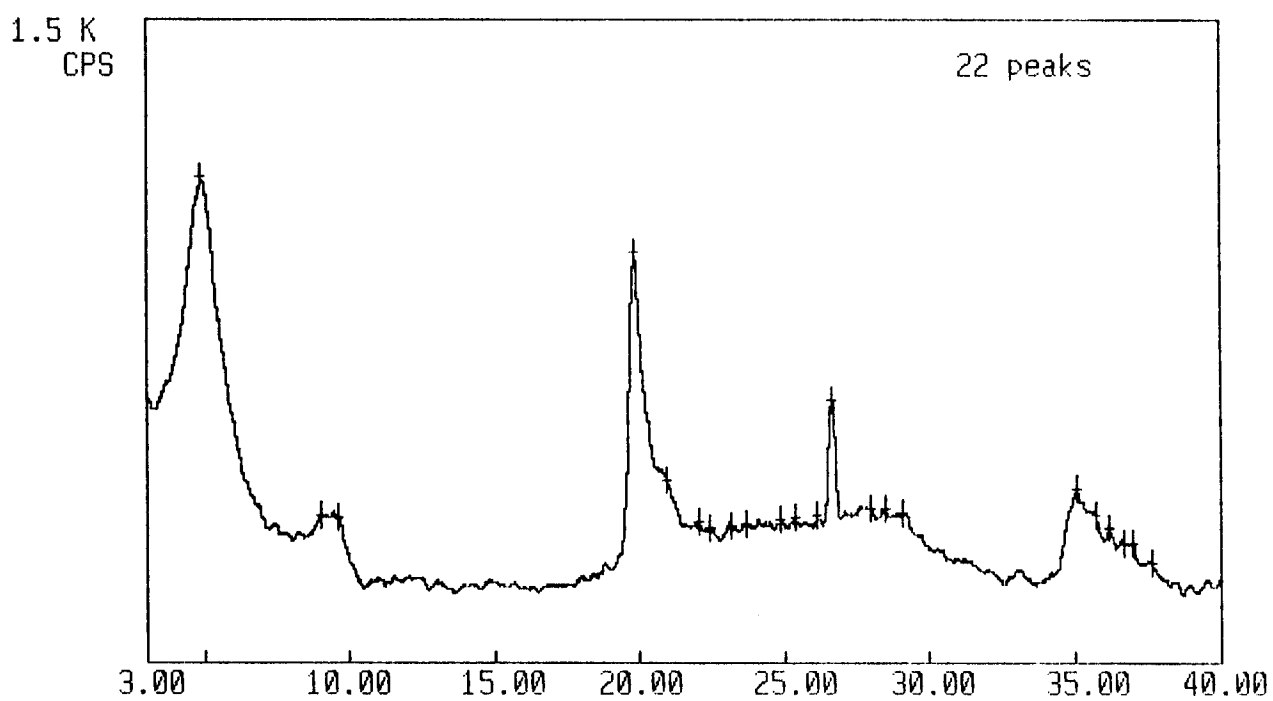
Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.900	1126	1.170	18.020	100
2	9.000	340	0.240	9.818	30
3	9.640	333	0.540	9.167	30
4	19.820	946	0.660	4.476	84
5	20.940	418	0.360	4.239	37
6	22.040	324	0.240	4.030	29
7	22.460	308	0.150	3.955	27
8	23.200	311	0.420	3.831	28
9	23.680	317	0.240	3.754	28
10	24.900	329	0.270	3.573	29
11	25.360	331	0.240	3.509	29
12	26.140	335	0.120	3.406	30
13	26.660	603	0.510	3.341	54
14	27.940	354	0.120	3.191	31
15	28.460	354	0.270	3.134	31
16	29.120	345	0.330	3.064	31
17	35.080	395	0.930	2.556	35
18	35.740	335	0.420	2.510	30
19	36.180	306	0.330	2.481	27
20	36.700	274	0.240	2.447	24
21	36.980	272	0.330	2.429	24
22	37.660	227	0.360	2.387	20



APHA 7:1



PEAK SEARCH CONDITIONS

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = E-05100

Ka2 stripping = No execution

182

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 61 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

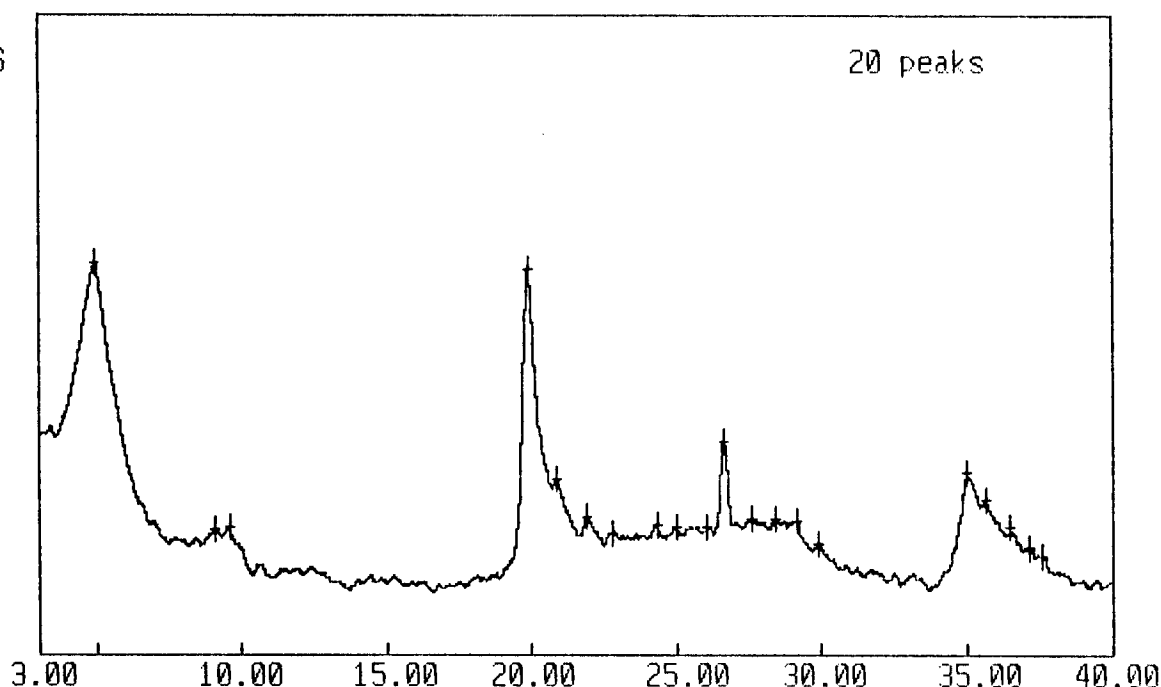
APHA 7:2

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.980	923	0.840	17.730	100
2	9.120	293	0.330	9.689	32
3	9.600	300	0.360	9.206	32
4	19.880	908	0.690	4.462	98
5	20.900	413	0.390	4.247	45
6	21.920	324	0.450	4.052	35
7	22.760	283	0.330	3.904	31
8	24.320	304	0.390	3.657	33
9	25.000	298	0.330	3.559	32
10	26.080	298	0.150	3.414	32
11	26.640	503	0.510	3.343	55
12	27.580	320	0.270	3.232	35
13	28.420	315	0.180	3.138	34
14	29.180	311	0.420	3.058	34
15	29.920	256	0.330	2.984	28
16	35.020	425	0.690	2.560	46
17	35.660	361	0.330	2.516	39
18	36.500	295	0.390	2.460	32
19	37.160	246	0.210	2.418	27
20	37.600	227	0.300	2.390	25

1.5 K  
CPS



\*\*\*\* Peak Search conditions \*\*\*\*

SAMPLE NAME = ELEDIR-FED FILE NAME = C-13100

Ka2 stripping = No execution

Step/Sampling = .02

SMOOTHING POINT = 25

Background = No reduction

THRESHOLD INTENSITY = 63 cps

THRESHOLD 2nd-deriv = 0 cps/deg<sup>2</sup>

THRESHOLD WIDTH = 0 deg

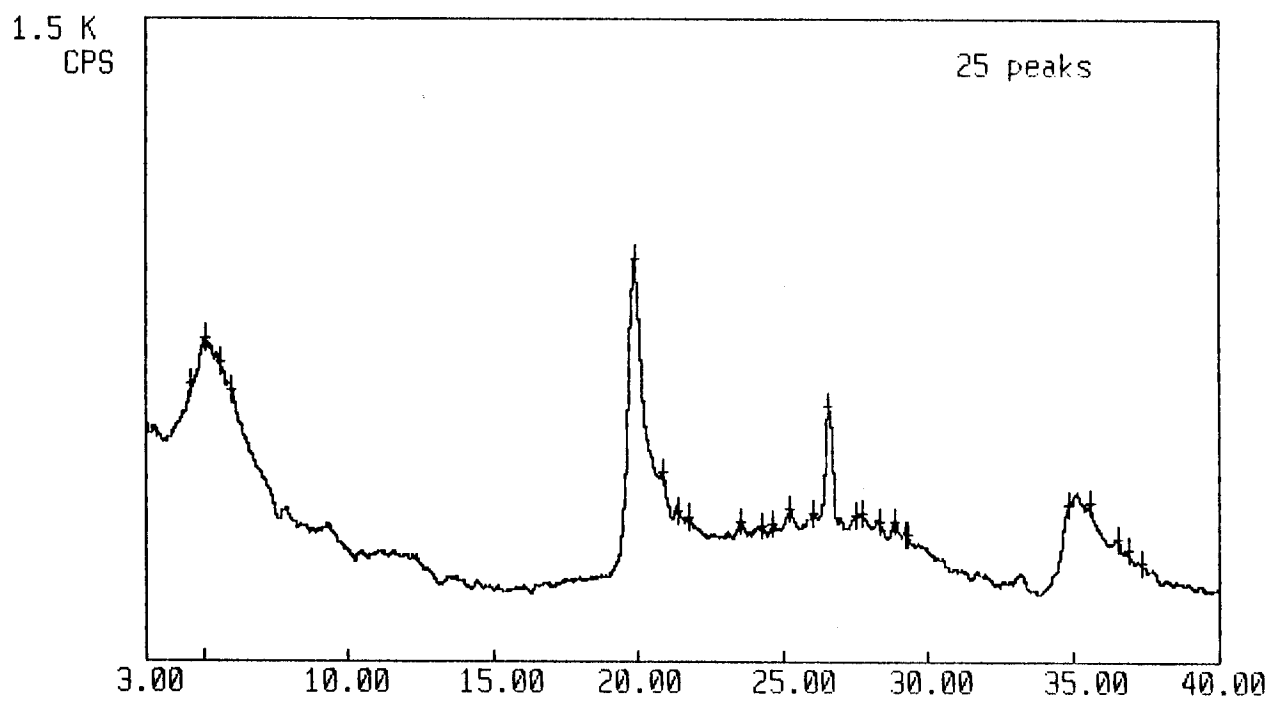
APHA 8:1

Peak search result

Intensity Unit = CPS

No.	2-THETA	INT.	WIDTH	d	I/I0
1	4.600	647	0.120	19.194	69
2	5.080	753	0.510	17.382	80
3	5.600	699	0.180	15.769	75
4	6.020	634	0.270	14.670	68
5	19.880	938	0.690	4.462	100
6	20.860	444	0.420	4.255	47
7	21.420	354	0.300	4.145	38
8	21.760	335	0.090	4.081	36
9	23.540	329	0.360	3.776	35
10	24.240	315	0.270	3.669	34
11	24.680	322	0.180	3.604	34
12	25.220	359	0.450	3.528	38
13	26.040	349	0.210	3.419	37
14	26.580	597	0.510	3.351	64
15	27.520	345	0.150	3.239	37
16	27.740	349	0.390	3.213	37
17	28.320	329	0.360	3.149	35
18	28.880	329	0.330	3.089	35
19	29.240	300	0.150	3.052	32
20	29.280	298	0.090	3.048	32
21	34.820	368	0.960	2.574	39
22	35.560	371	0.360	2.523	40
23	36.540	289	0.390	2.457	31
24	36.900	264	0.120	2.434	28
25	37.340	234	0.150	2.406	25

APHA 8:1



L

R

Menu

\*\*\* Peak Search conditions: 1111  
 SAMPLE NAME: CLEPAC FOR CLEPAC.POR POSITION

Pa2 stripping: No resolution

Step/Sampling: 1/100

SMOOTHING POINT: 25

Background: No resolution

APHA 8:2

THRESHOLD INTENSITY: 24 cps

THRESHOLD 2nd-deriv: 0 cps/kg<sup>1/2</sup>

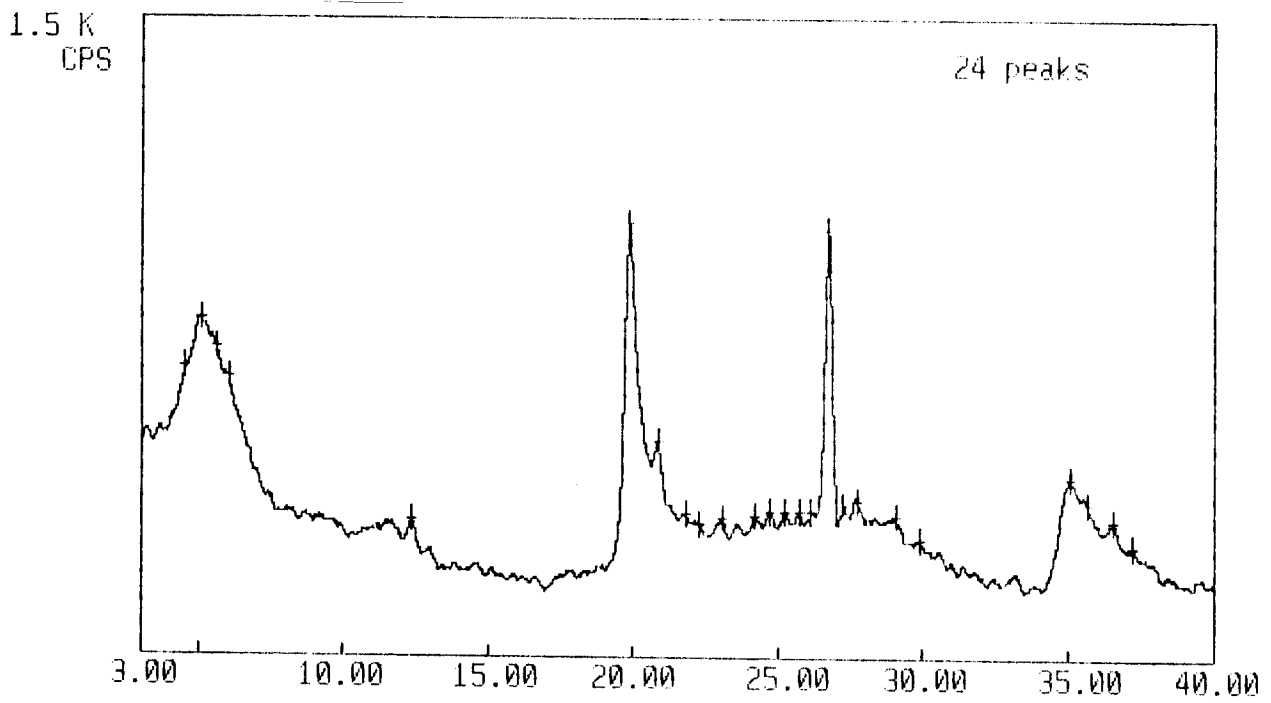
THRESHOLD WIDTH: 0.4kg

Peak search result:

Intensity Unit: cps

No.	2 THETA	INT.	WIDTH	AREA	1-10
1	4.540	222	0.320	10.140	27
2	5.100	225	0.540	12.311	28
3	5.320	227	0.270	15.213	21
4	6.060	259	0.330	24.377	29
5	12.340	317	0.490	21.142	31
6	13.840	1014	0.330	11.477	100
7	20.840	507	0.420	11.222	33
8	21.000	331	0.120	11.034	33
9	22.260	302	0.210	3.220	30
10	23.040	322	0.450	3.224	31
11	24.220	322	0.320	3.222	31
12	24.740	340	0.320	3.226	31
13	25.240	332	0.320	3.224	31
14	25.720	340	0.300	3.211	31
15	26.140	340	0.120	3.100	31
16	26.720	1000	0.220	11.220	98
17	27.260	352	0.210	3.222	31
18	27.740	323	0.420	3.217	31
19	28.000	322	0.150	3.222	31
20	28.800	271	0.240	3.228	31
21	35.040	112	0.610	2.222	41
22	35.640	252	0.300	3.210	31
23	36.560	317	0.370	3.250	31
24	37.220	252	0.200	2.214	31

APHA 8:2



L

R

Menu

## APÊNDICE C

### ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub> - CG 2000

Para cada isoterma obtida foram feitos cálculos de área superficial pelo método BET. A seguir mostra-se o procedimento realizado utilizando como exemplo a amostra APHA 6:1.

Através de dados obtidos pela adsorção N<sub>2</sub> a diferentes p/p<sub>0</sub>, traçou-se a isoterma de adsorção.

A equação BET tem a seguinte forma:

$$p/[Vg(p_0-p)] = [1/(V_m \times c)] + [(c-1)/(V_m \times c)] \times (p/p_0)$$

Definindo:

$$I = 1/(V_m \times c) \text{ e,}$$

$$S = (c-1)/(V_m \times c)$$

obtem-se que:

$$V_m = 1/(S + I) \text{ e } C = 1/(V_m \times I)$$

Através dos dados de adsorção, traça-se a curva da equação BET  $p/[Vg(p_0-p)] \times (p/p_0)$ ; por regressão linear obtém-se os valores de I

e S. Utilizando os 4 primeiros pontos da curva, que estão na faixa de linearidade da curva ( $p/p_0$  entre 0,10 e 0,30).

$$I = - 0,00037$$

$$S = 0,0145$$

Utilizando as equações anteriores:

$$V_m = 1/(S + I) = 70,7$$

$$c = 1/(V_m \times I) = - 38,2$$

A partir de:

$$A_{\text{BET}} = S_0 \times V_m$$

Onde:

$$S_0 = 4,40$$

$$S_g = 311 \text{ m}^2/\text{g}$$

A seguir encontra-se a isoterma de adsorção, a curva BET e a regressão linear para a amostra APHA 6:1.



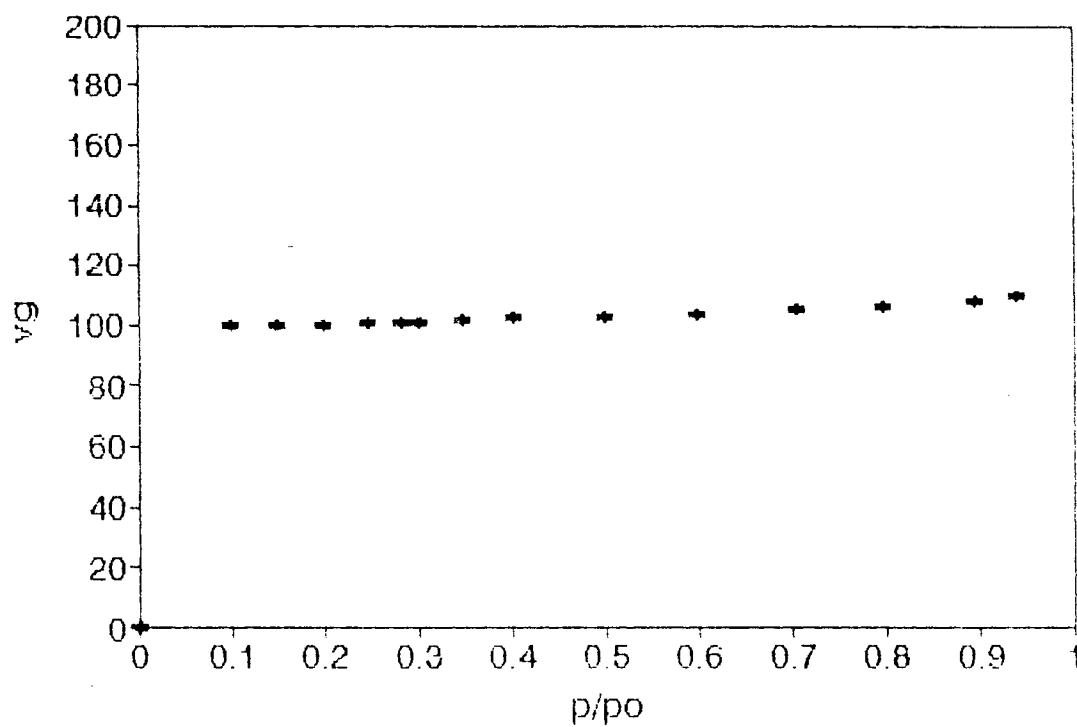


Figura C-1 Isoterma de adsorção da APHA6:1

Tabela C-1 Quantidades de N<sub>2</sub> adsorvido em função de p/po para a APHA6:1

p/po	V <sub>g</sub>
0.0000	0.000
0.0987	99.791
0.1494	99.918
0.1984	100.325
0.2457	100.755
0.2999	100.529
0.2817	101.175
0.3463	101.586
0.4016	102.456
0.4992	102.490
0.5993	103.657
0.7043	105.011
0.7971	106.112
0.8940	107.890
0.9393	109.451

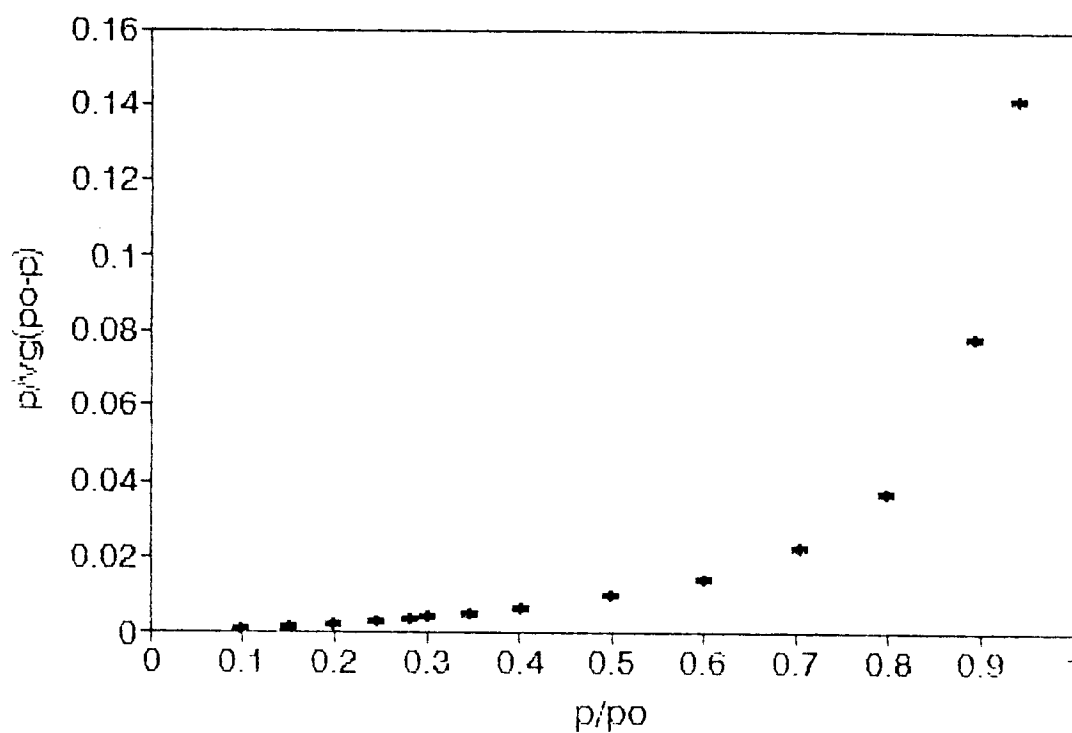


Figura C-2 Curva da equação BET – APHA6:1

Tabela C-2 Valores da curva de equação BET para APHA6:1

p/po	p/Vg(p-P)
0.098669	0.001097
0.149386	0.001758
0.198394	0.002467
0.245698	0.003233
0.299885	0.004261
0.281718	0.003877
0.3463	0.005215
0.401562	0.006549
0.49917	0.009725
0.59926	0.014426
0.704252	0.022676
0.797088	0.03702
0.894005	0.078176
0.93933	0.141458

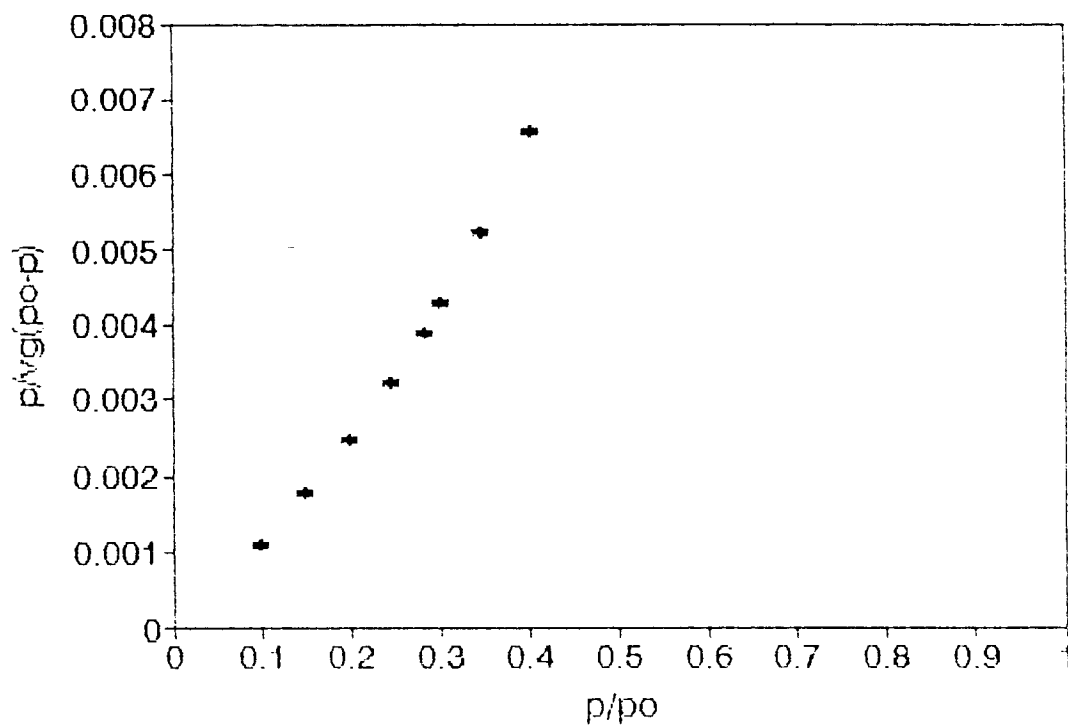


Figura C-3 Curva da Equação BET da APHA6:1 – Regressão Linear

Tabela C-3 Resultados da regressão linear – APHA6:1

Regression Output:	
Constant	-0.00037
Std Err of Y Est	5.48E-05
R Squared	0.997634
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2
X Coefficient(s)	0.014511
Std Err of Coef.	0.0005

## APÊNDICE D

### TESTES CATALÍTICOS COM O CUMENO

#### D.1- Calibração Externa:

Foram preparadas 3 misturas de benzeno e cumeno e estas foram analisadas no cromatógrafo, com o propósito de se obter uma curva de calibração.

O método de calibração externa compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em solução padrão de concentração conhecida.

As misturas foram preparadas da seguinte forma:

Mistura A: 0,20g de benzeno + 0,80g de cumeno

Mistura B: 0,50g de benzeno + 0,50g de cumeno

Mistura C: 0,80g de benzeno + 0,20g de cumeno.

A análise resultou em cromatogramas cujos picos apresentaram as seguintes áreas:

Mistura	Área de cumeno	Área de Benzeno
A	77.394	16.510
B	52.121	42.700
C	22.294	63.609

Com as porcentagem em massa de benzeno e cumeno conhecidas em cada mistura e as áreas obtidas, traçaram-se os gráficos de calibração externa para o Benzeno e para o Cumeno. Figuras D-1 e D-2.

Através da regressão linear, obteve-se duas equações, uma para o benzeno (eq D.1) e outra para o cumeno (eq D.2).

$$\% Mb = 0.001269 \times Ab - 1.9359 \quad (\text{eq. D.1})$$

$$\% Mc = 0.001086 \times Ac - 4.9779 \quad (\text{eq. D.2})$$

onde:

$\% Mb$  é a porcentagem em massa de benzeno na mistura (eq D.1) e  $\% Mc$ , a de cumeno na mistura (eq D.2).

$Ab$  é a área obtida para o benzeno (eq D.1) e  $Ac$  para o cumeno (eq D.2).

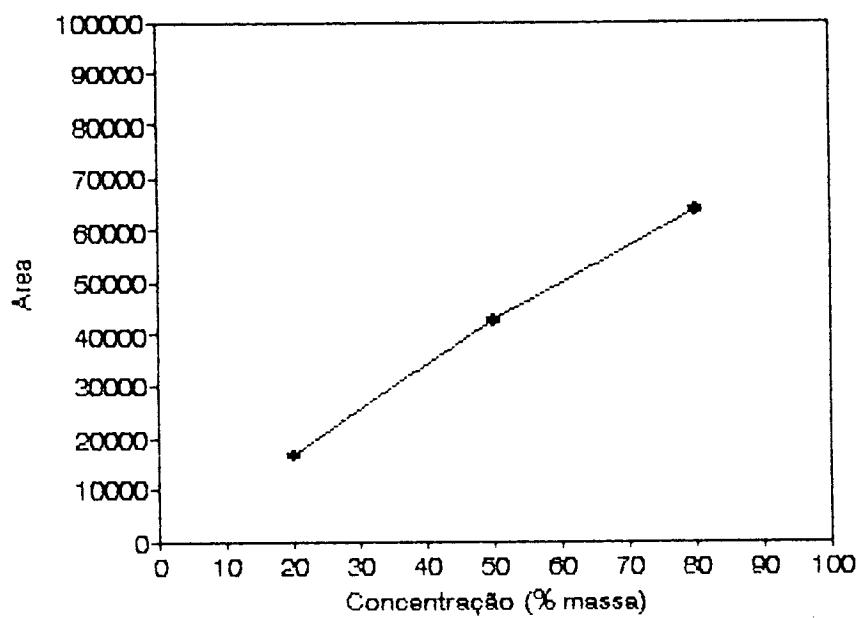


Figura D-1 Calibração externa para o Benzeno

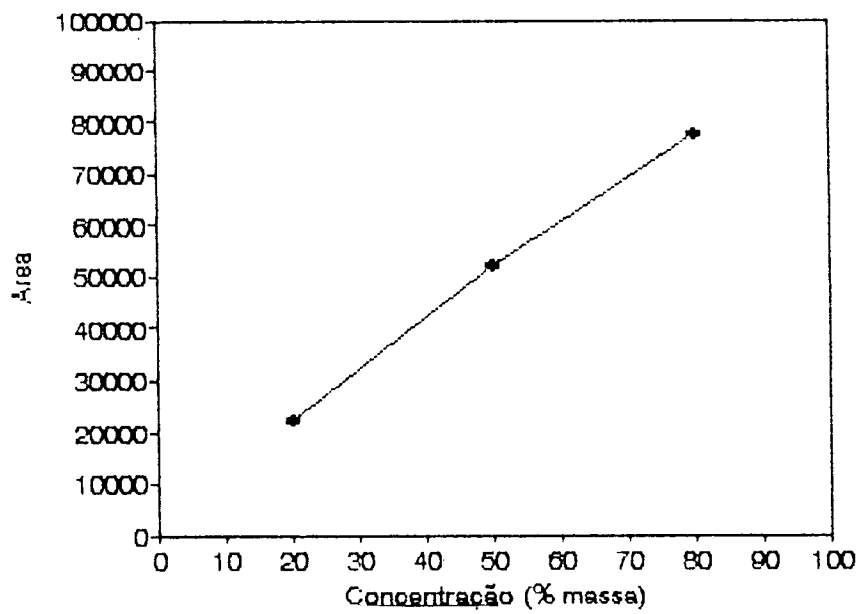


Figura D-2 Calibração externa para o Cumeno

Com as áreas (A) obtidas das análises cromatográficas das amostras dos testes catalíticos, calculou-se a quantidade de benzeno formado, uma vez que se conhece a massa total da mistura (medida experimentalmente).

Desta forma, calculou-se a quantidade de benzeno formada, para cada argila testada.

A seguir encontra-se um exemplo deste cálculo; para as seis primeiras amostras da argila APHA 4:3.

Tabela D.1 Resultados do Teste da Amostra APHA 4:3

Amostra	Ab	%Mb (eq. D.1)	massa do condensado	$m_{\text{benzeno}}$
1 (10 min)	28091	33.65	0.57	0.192
2 (20 min)	29559	35.57	0.46	0.164
3 (30 min)	23672	28.10	0.43	0.121
4 (40 min)	21898	25.85	0.42	0.109
5 (50 min)	19196	22.42	0.44	0.099
6 (60 min)	19100	22.30	0.45	0.100

Massa total de benzeno = 0.785 g

## D.2 – Análise de GC.SM

Foi realizado a análise de algumas amostras de condensado em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrometro de massa.

As análises foram realizadas na UEM-PR. O modelo do equipamento é GCSM QP 200.

As condições de operação foram:

Coluna : CG-FI-547 ou Carbowax x M20 de 50 m;

Temperatura : 50°C isotérmica;

Pressão: 1,5 Kg/cm<sup>2</sup>;

Gás de arraste: He;

Varredura do fragmento de m/z: 1 a 500 de 1 em 1 seg.;

Temperatura do injetor: 150°C.

Analisou-se amostras do condensado dos testes catalíticos da APHA 3:1 e APHA 3:2. Os resultados foram muito semelhantes para ambas amostras.

Na figura D.3, o cromatograma da amostra do teste da APHA 3.1, aparecem essencialmente 3 componentes em quantidade consideráveis, ainda aparecem traços de diversos componentes. Pela análise do espectrometro de massa, se identifica estes compostos.

Na tabela D.2 a seguir associa-se a cada composto observado no cromatograma com a sua identificação obtida pelo S.M.



Chromatogram File: eng-0 .03 92-08-25 16:09  
Comment: analise da amostra 1 APHA3:1

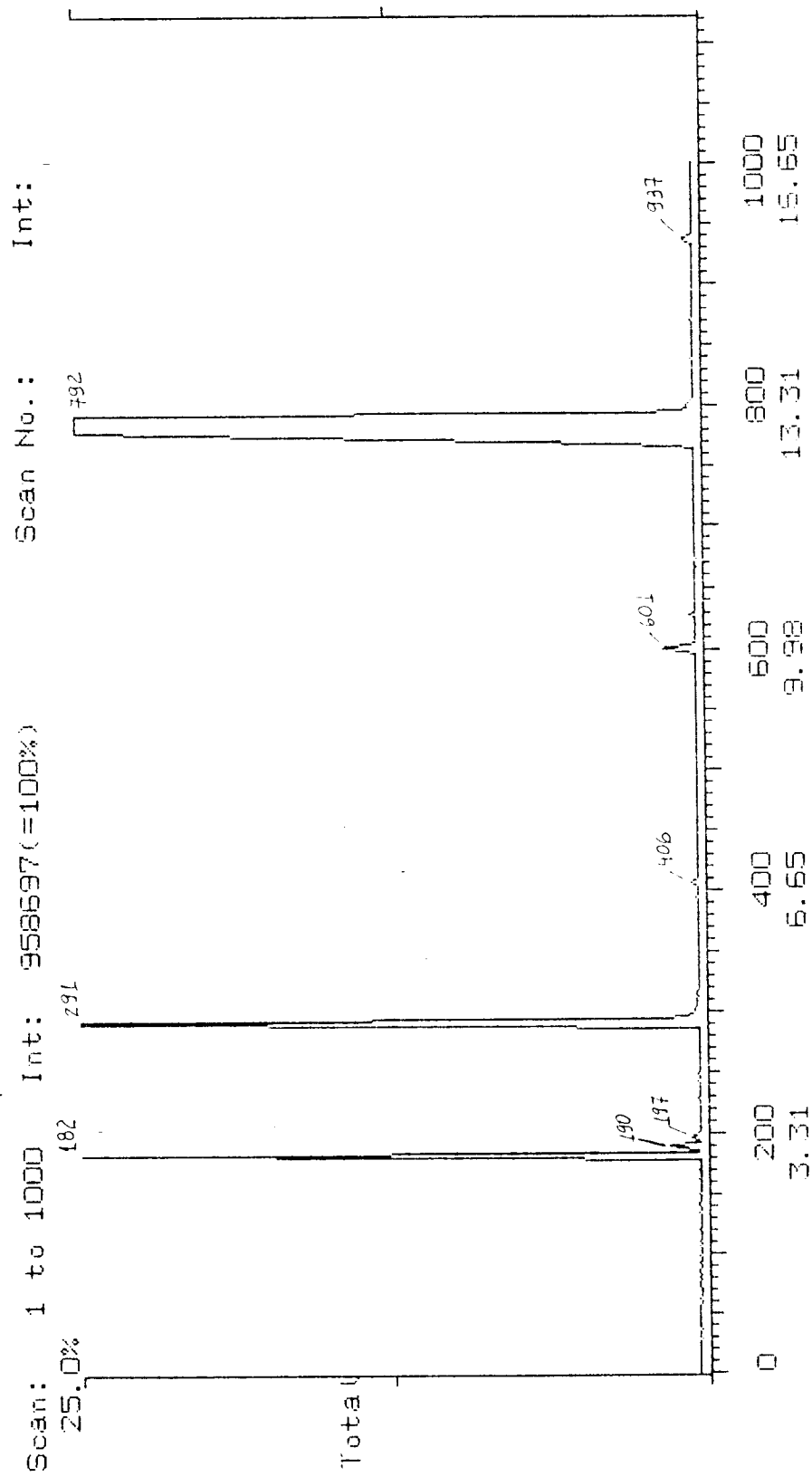


Figura D-3 Cromatograma do condensado do teste catalítico para o cumeno utilizando a APHA3:1

Tabela D.2 Compostos Prováveis no Condensado.

n. scan do composto	Composto Provável
182	$C_3H_6$
190	$C_6H_{14}$
197	$C_5H_9$
291	benzeno
406	tolueno
601	Etilbenzeno
792	cumeno

As figuras D-4 e D-5 apresentam o espectro de massa do benzeno e do cumeno respectivamente, identificada por comparação com padrões de um arquivo.

Mass Spectrum File: eng-0 .03 92-08-25 16:09  
Comment: analise da amostra 1

Scan: 291 ( 0- 0) R.T.: 4.83min Base Peak: 78.0 Int:337300(=100%)

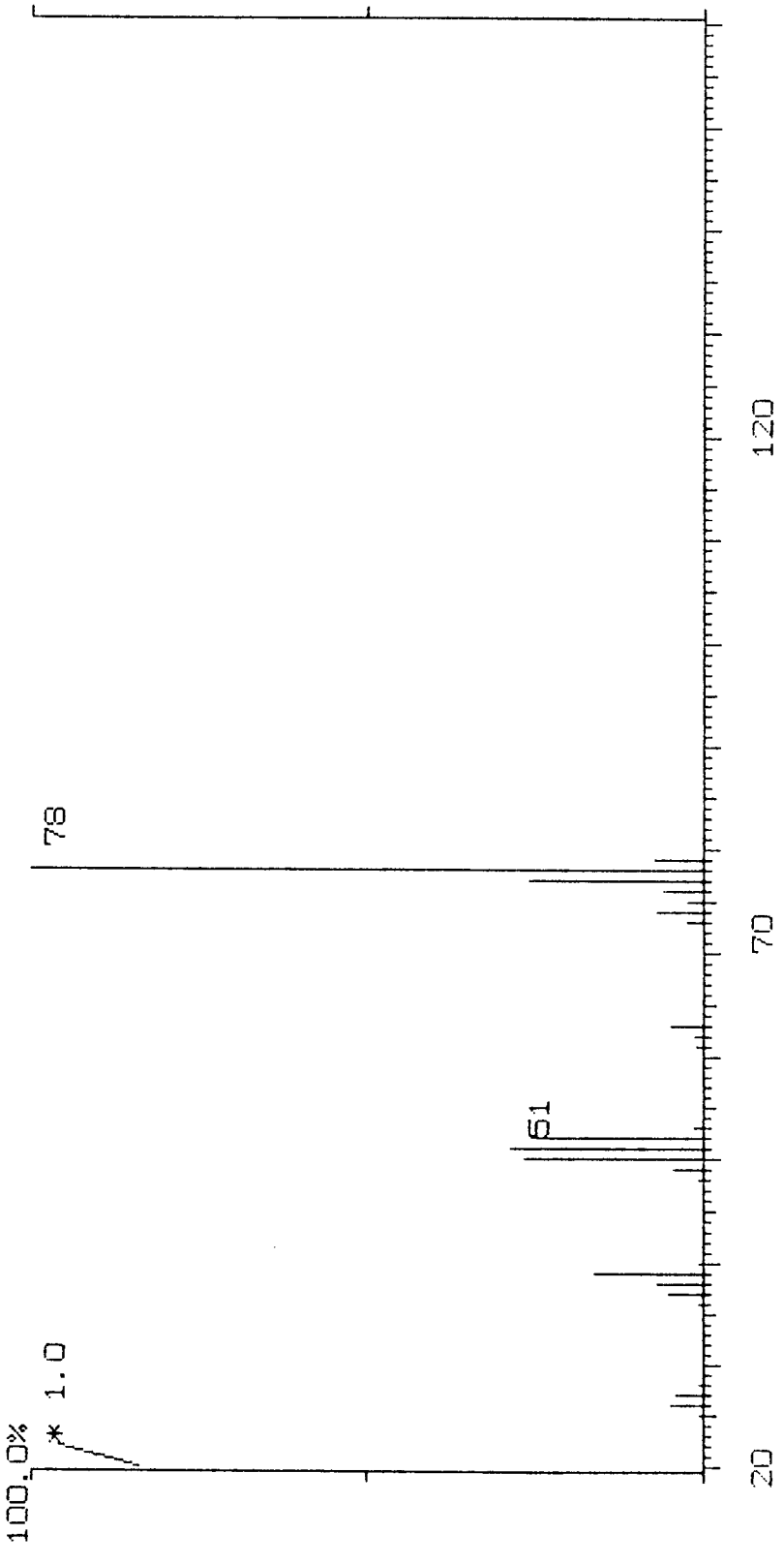


Figura D-4a Espectro de massa do Benzeno

Similarity Search Results (Measured Data)  
 Filename : eng-Q.03 Scan No: 291( 0- 0) RT : 4.83  
 Comment : analise da amostra 1

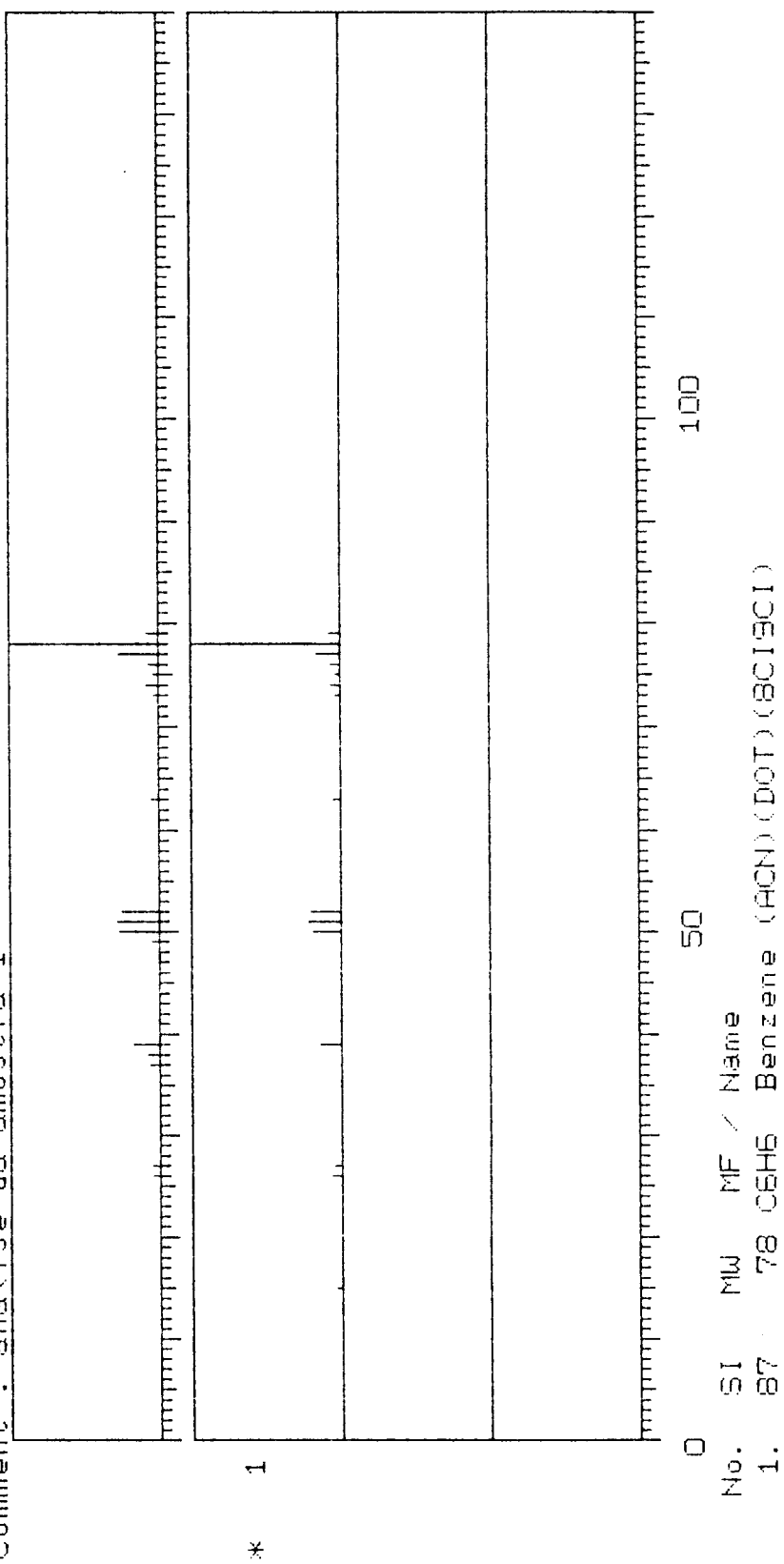


Figura D-4b Espectro de massa do Benzeno indentificado por um espectro padrão

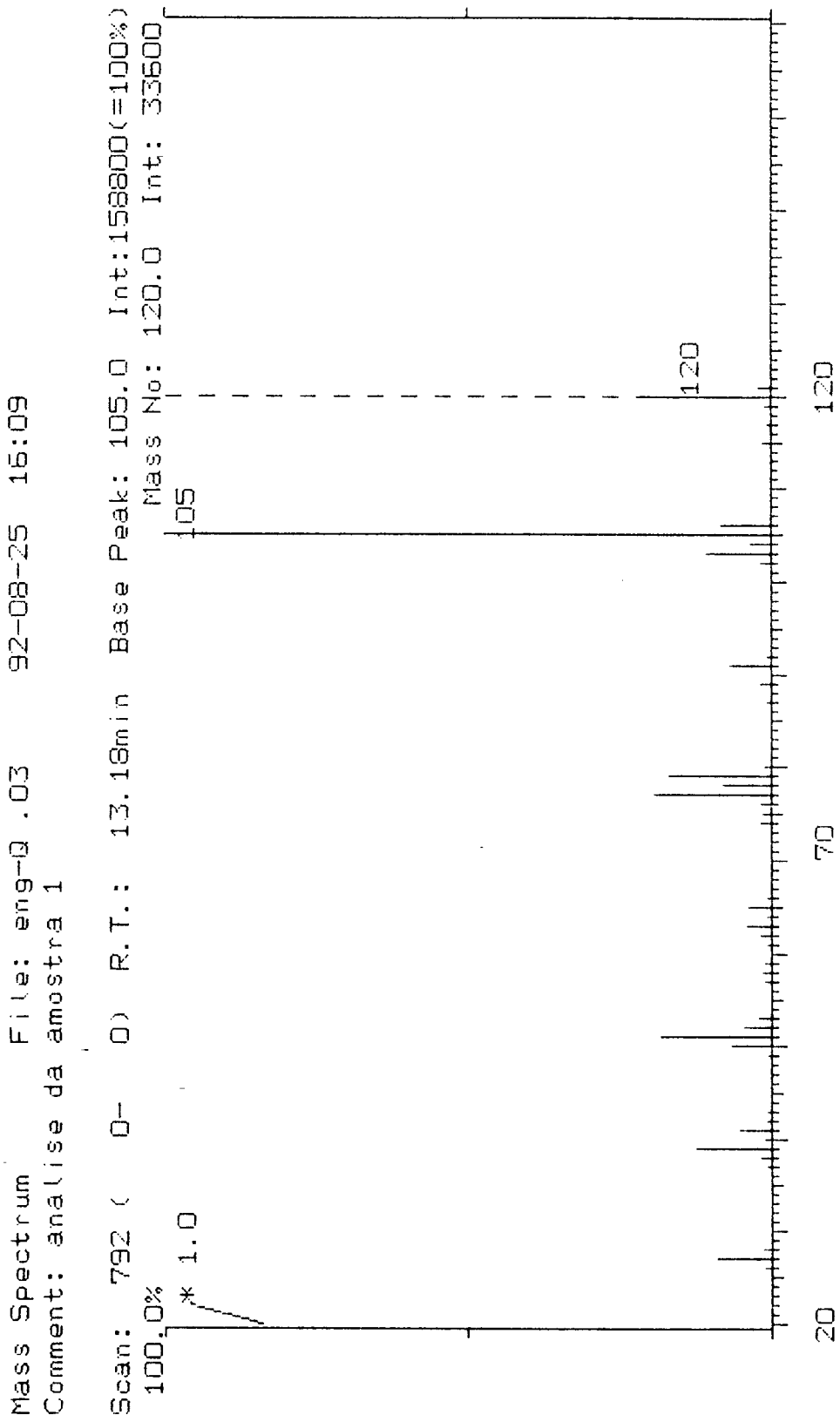


Figura D-5a Espectro de massa do Cumeno

Similarity Search Results (Measured Data)  
 File name : eng-0 .03 Scan No: 792( 0- 0) RT : 13.18  
 Comment : análise da amostra 1

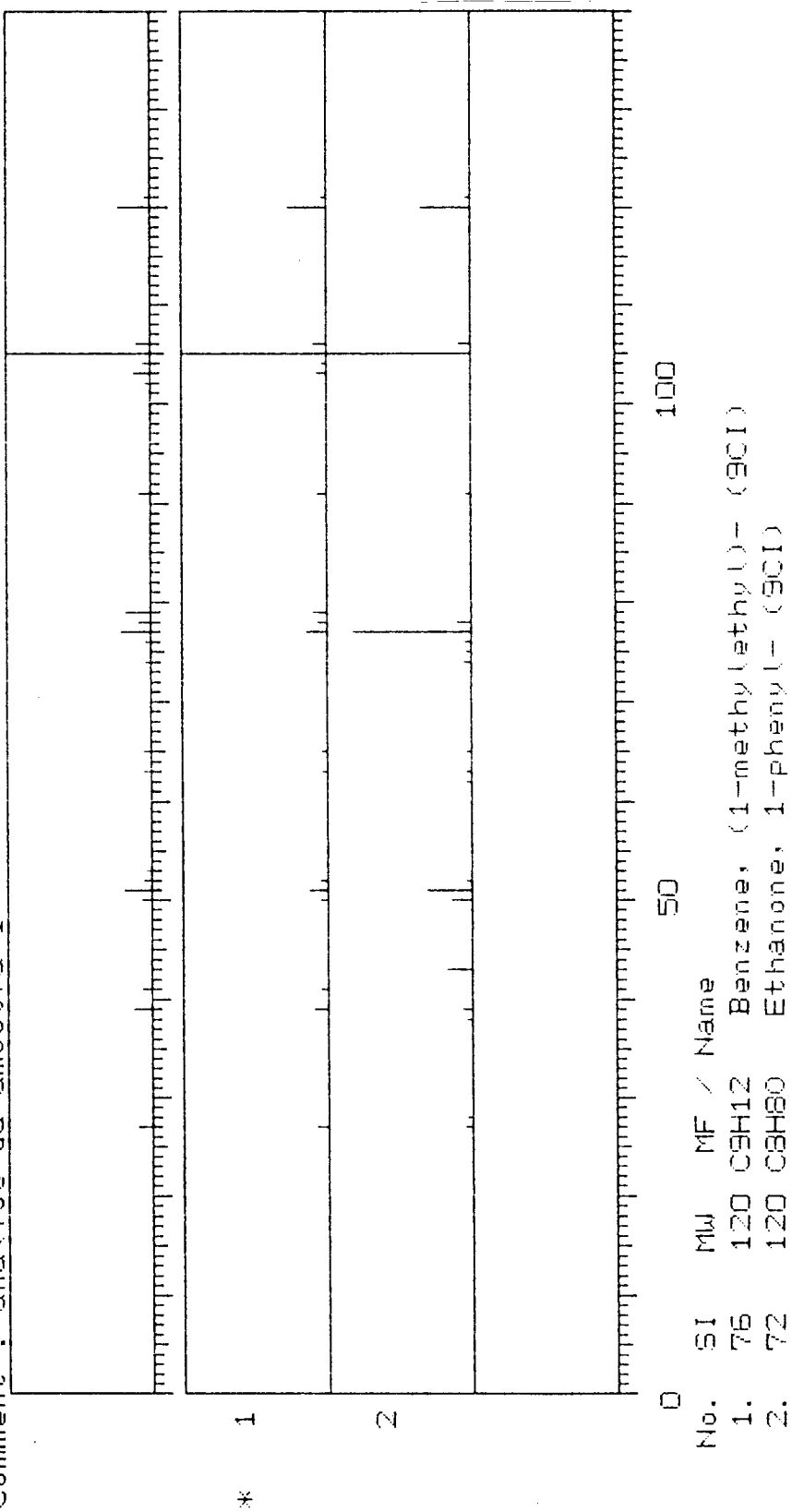


Figura D-5b Espectro de massa do Cumeno identificado por um espectro padrão

### D.3 – Balanço de Massa

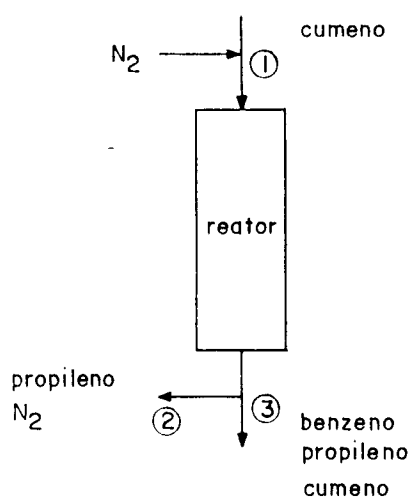


Figura D.6 Esquema do Reator (Balanço de massa)

Na Figura D.6, tem-se em 1 a alimentação do reagente: 3,15g de cumeno/hora.

Utilizando como base de cálculo 10 min de reação: 0,525g de cumeno em 1.

Utilizando como exemplo de cálculo, a 2ª amostra da Tabela D-1, tem-se:

$$m_3 = 0,46g \text{ onde } 0,164g \text{ são de benzeno}$$

Convertendo esses valores em moles:

$$n_1 = 0,525 \text{ g} / 120 \text{ g/mol} = 0,0043 \text{ moles de cumeno}$$

$$n_{3b} = 0,164 \text{ g} / 78,11 \text{ g/mol} = 0,00210 \text{ moles de benzeno.}$$

Como 1 mol de cumeno reage formando 1 mol de benzeno e um mol de propileno, tem-se :

n° moles de cumeno que reagiram = n° de moles de benzeno formado:

$$\text{n° de moles de cumeno que não reagiram} = n_1 - n_{3b}$$

$$n_1 - n_{3b} = 0,0043 - 0,00210 = 0,00228 \text{ moles (experimental)}$$

Supondo que a amostra de condensado contém somente benzeno e cumeno;

$$m_3 - m_{3b} = 0,46\text{g} - 0,164 = 0,296\text{g de cumeno}$$

que equivale a:

$$n_{3c} = 0,296 \text{ g} / 120 \text{ g/mol} = 0,00247 \text{ moles de cumeno (teórico)}$$

Comparando este valor com o calculado anteriormente,

$$n_1 - n_{3b} = 0,00228 \text{ moles, obtém-se:}$$

$$(0,00247 - 0,00228 / 0,00228) \times 100\% = 8,3\%$$



Para o Balanço de Massa referente a 60 minutos de reação os resultados da Tabela D.1:

$$m_3 = 2.77\text{g totais}$$

$$m_{3b} = 0.784\text{ g de benzeno}$$

$$m_1 = 3.15\text{ g de cumeno}$$

Em moles:

$$n_{3b} = 0.0100\text{ moles de benzeno}$$

$$n_1 = 0.0262\text{ moles de cumeno}$$

$$n_1 - n_{3b} = 0.016\text{ moles de cumeno que não reagiram (experimental).}$$

Supondo que a amostra do condensado contém somente benzeno e cumeno:

$$m_3 - m_{3b} = 1.986\text{ g de cumeno}$$

$$n_{3c} = 0.0165\text{ moles de cumeno (teórico)}$$

Comparando com os dois valores:

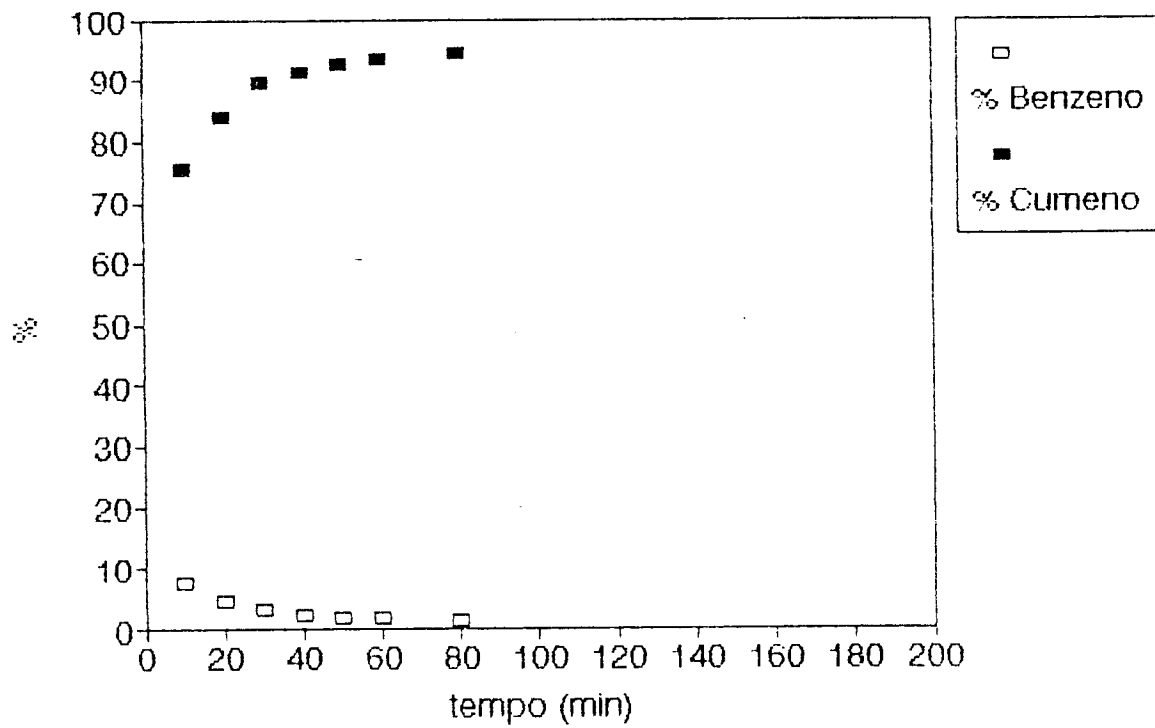
$$(0.0165 - 0.0162)/(0.0162) \times 100\% = 1,85\%$$

#### **D.4 – Testes catalíticos com o Cumeno**

Neste apêndice encontram-se os gráficos de cada teste catalítico, % de cada substância na análise do condensado versus tempo de amostragem.

### Teste Catalitico - APHA2:2.a

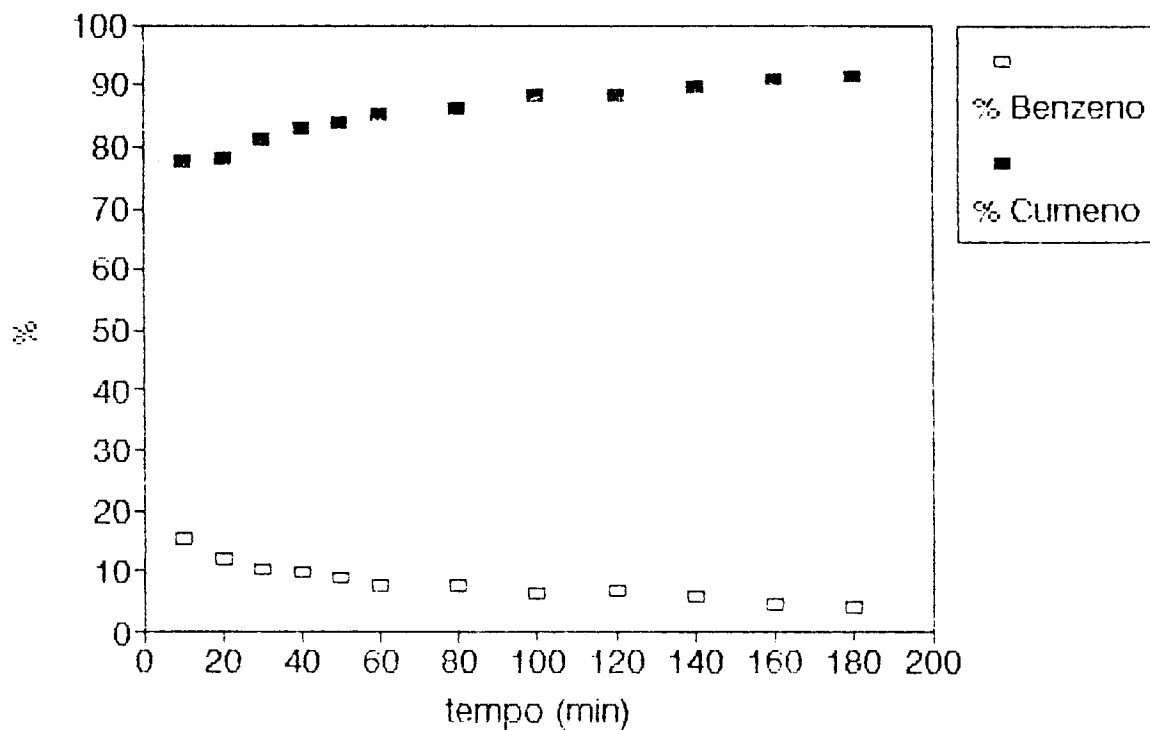
T=250C 04.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	7.48	75.57
20	4.37	83.81
30	3.013	89.798
40	2.235	91.46
50	1.906	92.825
60	1.7246	93.736
80	1.3185	94.51

### Teste Catalitico - APHA2:2.b

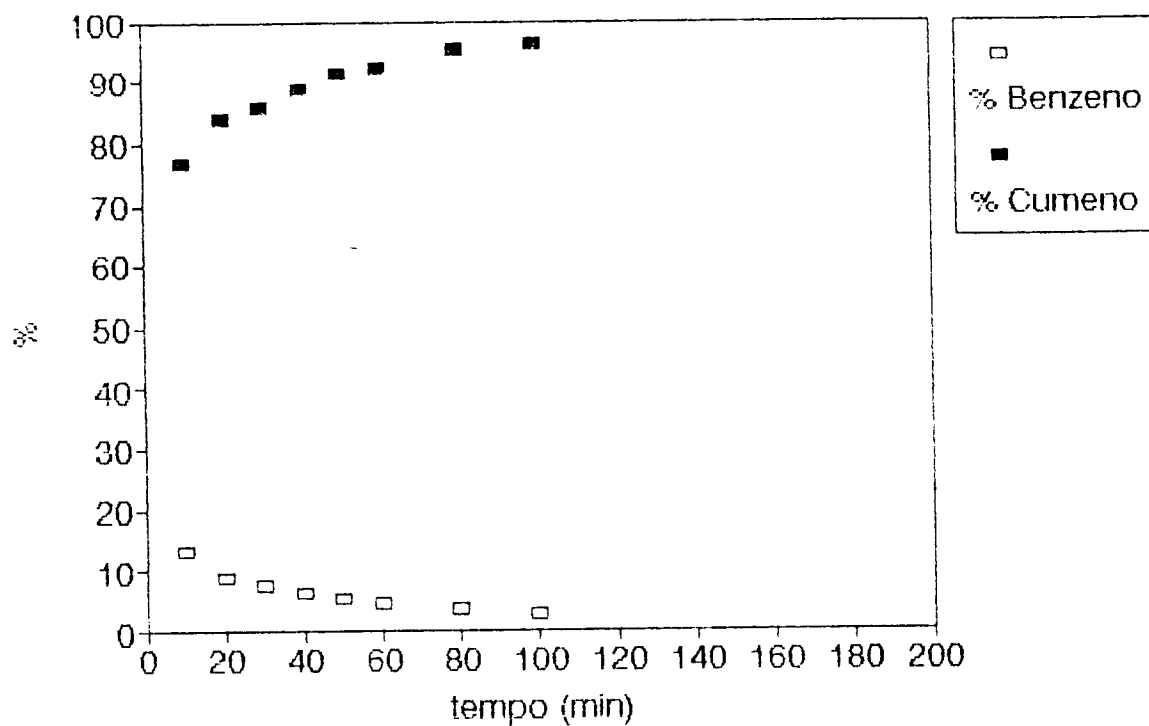
T=350C 06.08.92



t (min)	% Benz	% Cum
10	15.5	77.73
20	11.87	78.12
30	10	81.14
40	9.63	82.8
50	8.78	84.04
60	7.79	84.93
80	7.48	86.17
100	6.33	88.02
120	6.49	88.22
140	5.71	89.646
160	4.56	90.74
180	4.18	91.28

### Teste Catalitico - APHA2:2.c

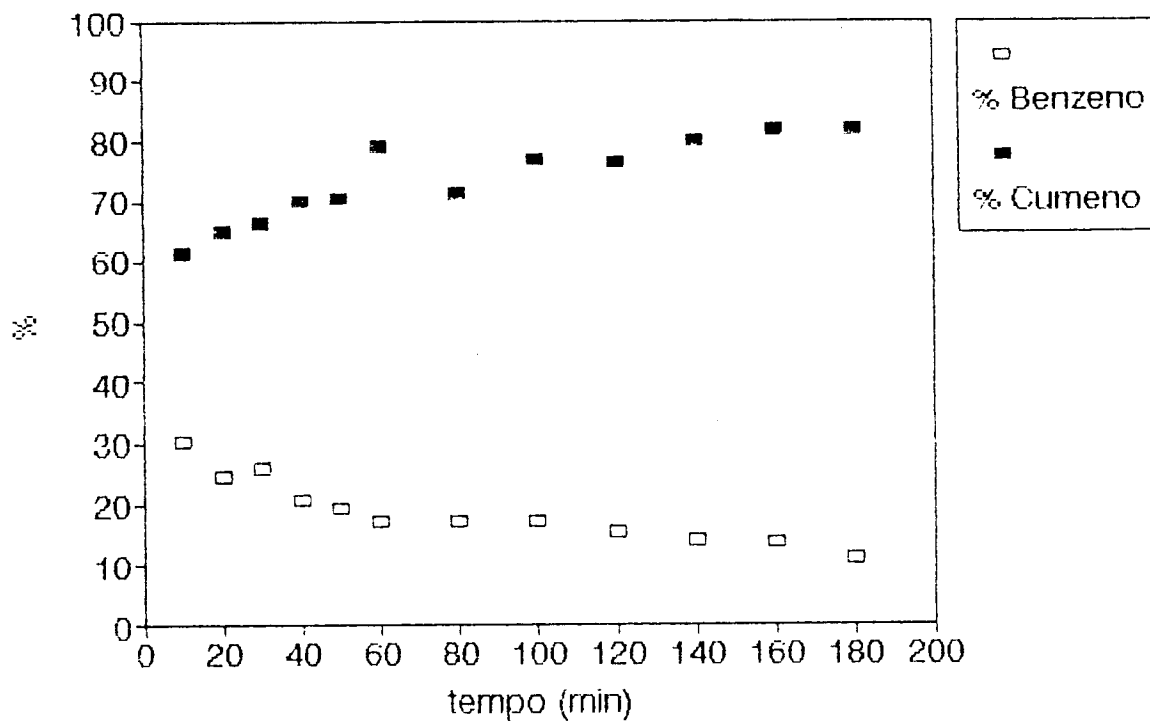
T = 350C 03.03.93



t (min)	% Benz	% Cum
10	13.11	77.05
20	8.98	83.89
30	7.49	85.74
40	6.3	88.66
50	5.4	91.14
60	4.73	92.06
80	3.31	95.3
100	2.71	96.2

### Teste Catalitico - APHA2:2.c

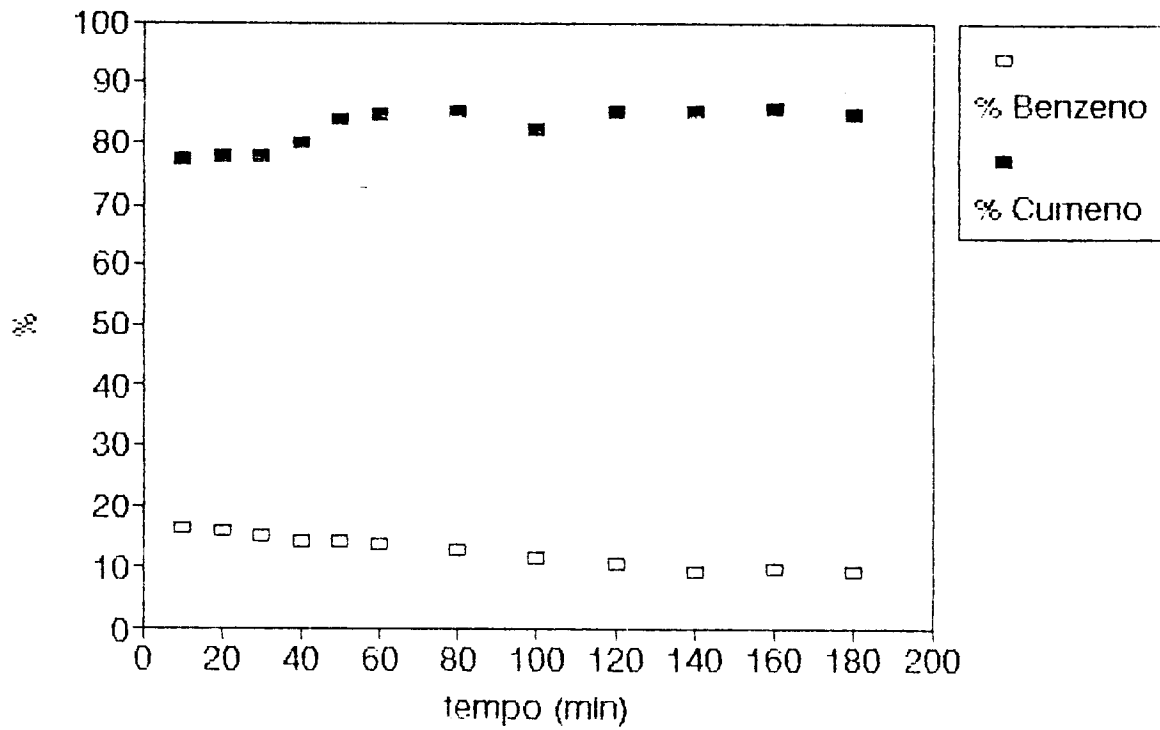
16.07.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	30.71	61.25
20	24.65	64.75
30	25.98	66.21
40	20.92	69.74
50	19.41	70.14
60	17.38	79.12
80	17.21	70.91
100	17.13	76.72
120	15.59	76.62
140	14.09	79.85
160	13.74	81.45
180	11.097	81.418

### Teste Catalitico - APHA2:2.d

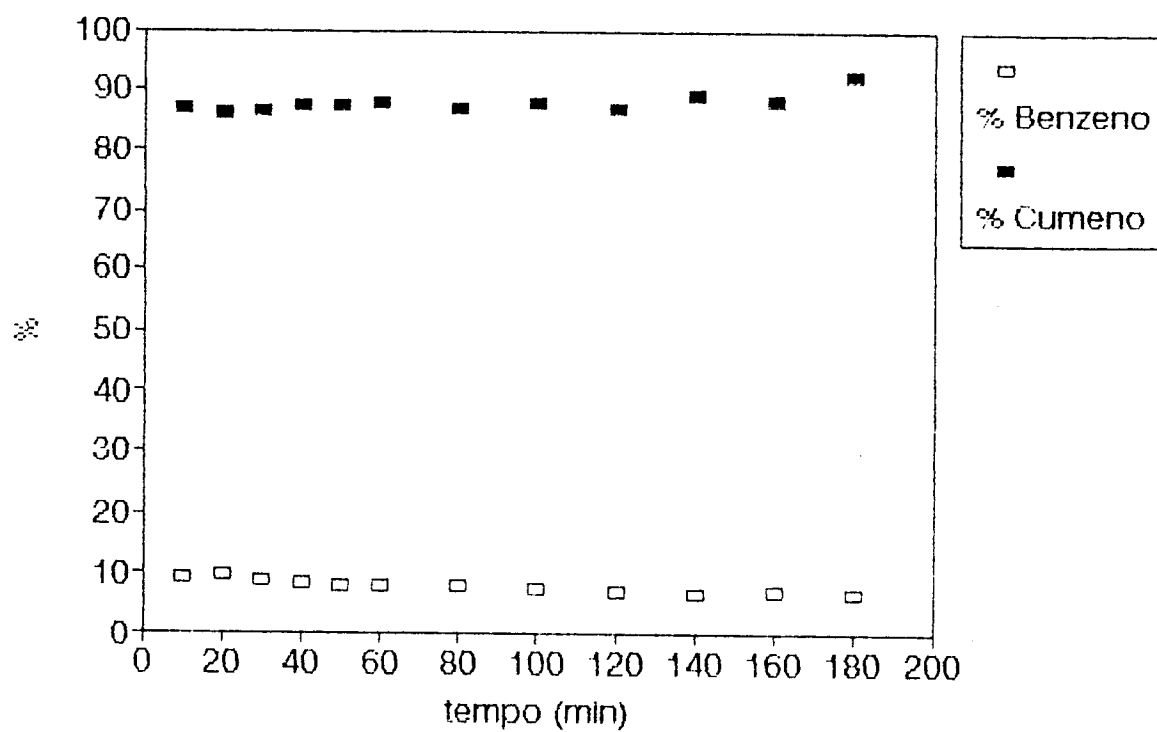
29.07.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	16.52	77.1
20	15.96	77.84
30	15.15	77.53
40	14.42	80.11
50	14.24	83.92
60	13.55	84.64
80	12.986	85.191
100	11.62	81.98
120	10.73	85.04
140	9.14	85.13
160	9.82	85.47
180	9.31	84.91

### Teste Catalitico - APHA2:2.e

30.07.92

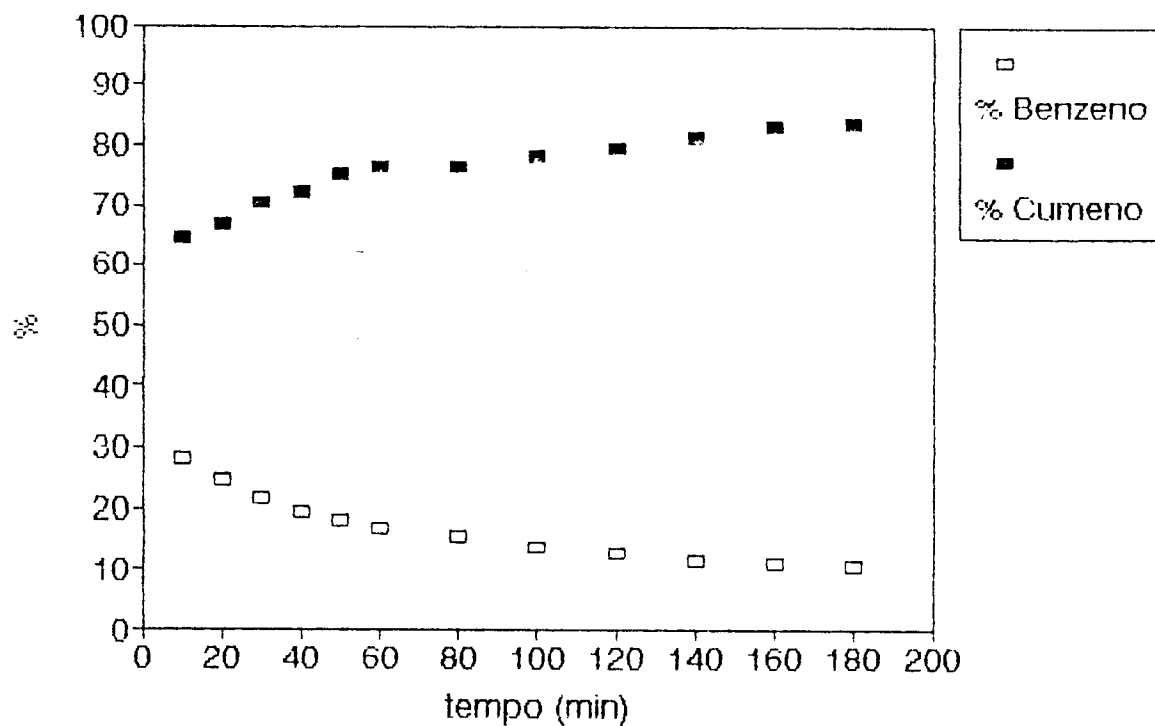


t (min)	%Benz	%Cume
10	9.17	87.16
20	9.55	86.17
30	8.97	86.72
40	8.53	87.38
50	8.22	87.31
60	7.977	87.77
80	7.885	86.82
100	7.44	87.83
120	7	87.15
140	6.76	88.946
160	7.117	88.07
180	6.697	91.986



### Teste Catalitico - APHA3:1

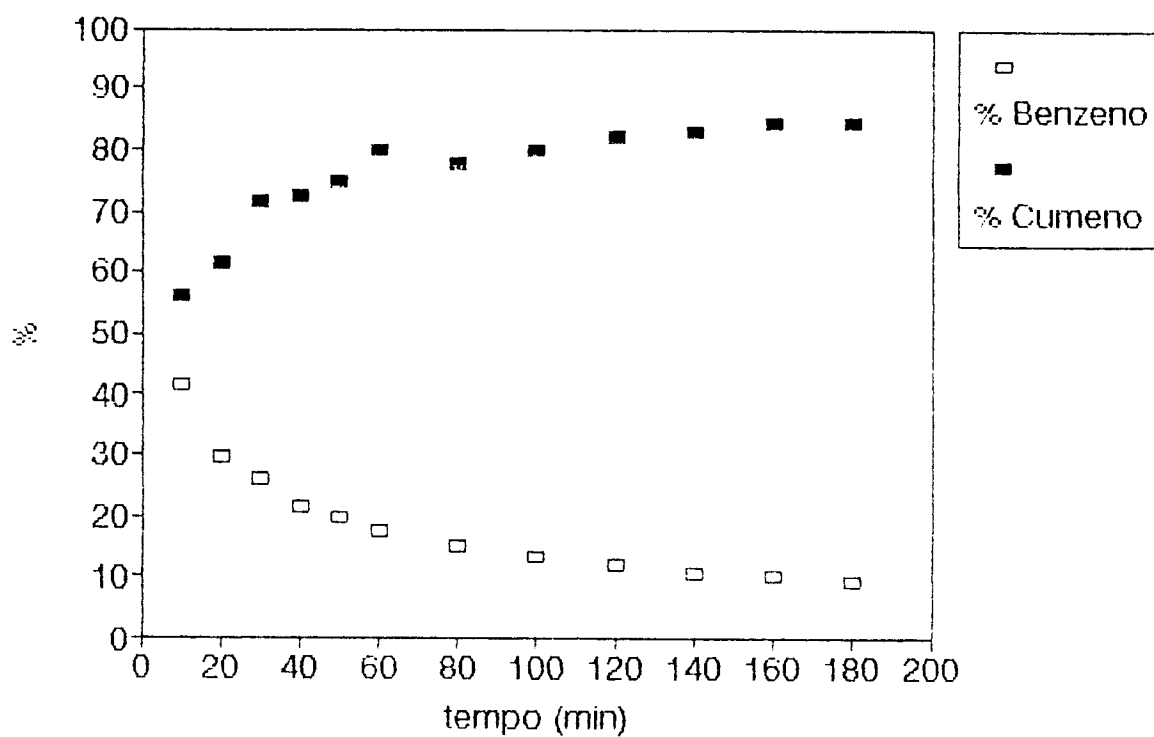
11.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	28.32	64.31
20	24.68	66.71
30	21.57	70.298
40	19.51	71.896
50	18	74.92
60	16.81	76.42
80	15.33	76.38
100	13.97	77.96
120	12.62	79.73
140	11.67	81.28
160	10.98	82.85
180	10.6	83.54

### Teste Catalitico - APHA3:2

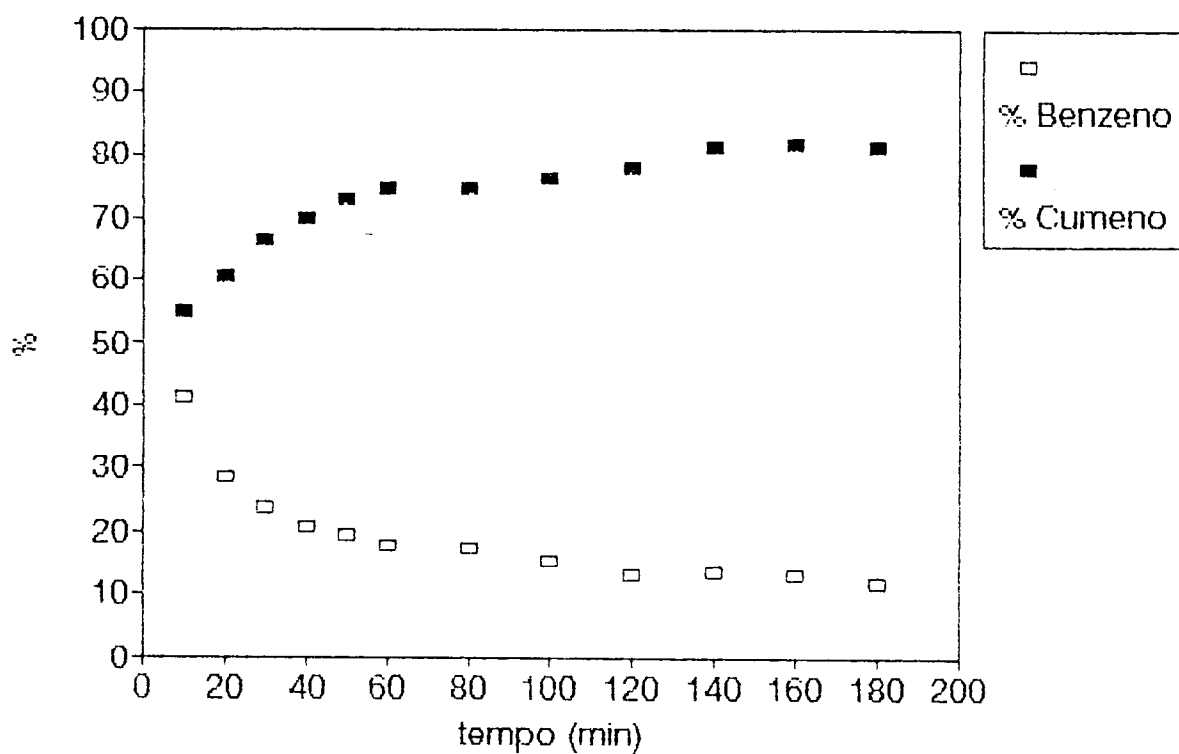
24.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	41.33	56.03
20	29.42	61.33
30	25.84	71.38
40	21.79	72.28
50	19.8	74.76
60	17.69	79.99
80	14.92	77.74
100	13.26	79.81
120	11.99	82.05
140	10.92	82.93
160	10.26	84.49
180	9.27	84.11

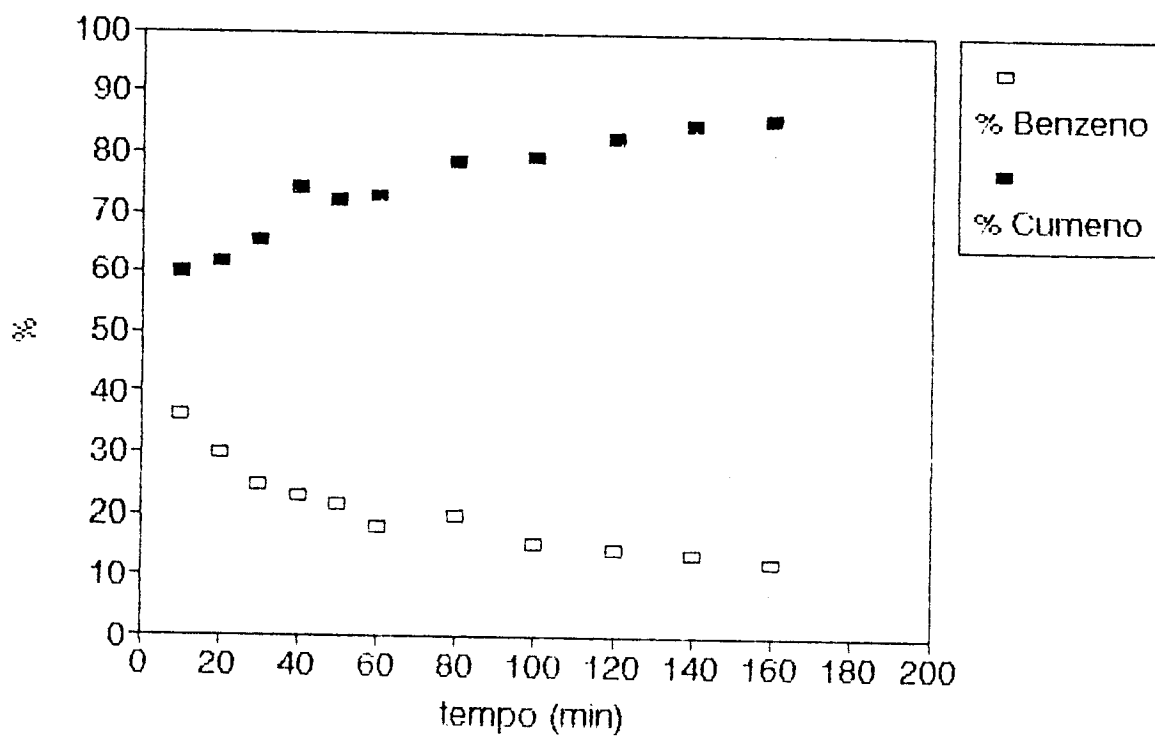
### Teste Catalitico - APHA3:3

14.07.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	41.345	54.997
20	28.55	60.56
30	23.68	66.44
40	20.61	69.81
50	19.39	72.59
60	17.688	74.6
80	17.414	74.54
100	15.32	76.17
120	13.17	78.07
140	13.53	81.38
160	13.2	81.89
180	11.64	81.46

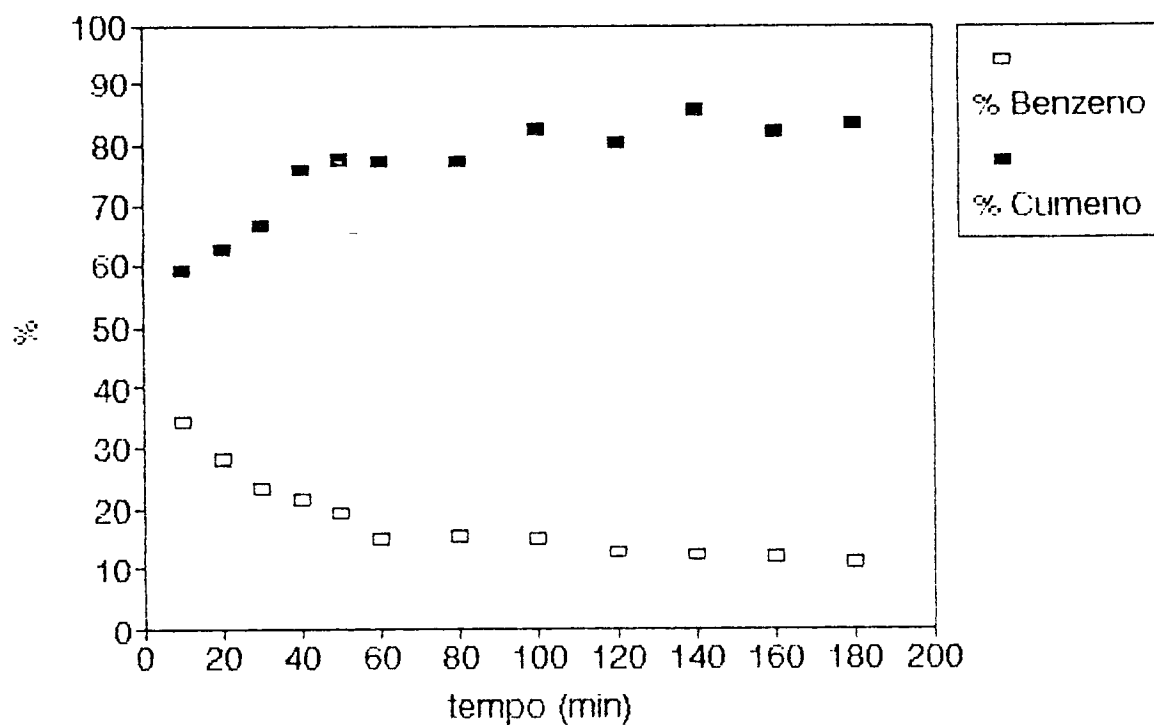
Teste Catalitico - APHA4:1  
25.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	36.13	59.92
20	30.24	61.72
30	24.66	65.38
40	22.78	74.19
50	21.54	72.04
60	18.35	72.66
80	19.67	78.64
100	15.69	79.33
120	14.85	82.64
140	13.54	84.64
160	12.37	85.34

### Teste Catalitico - APHA4:2

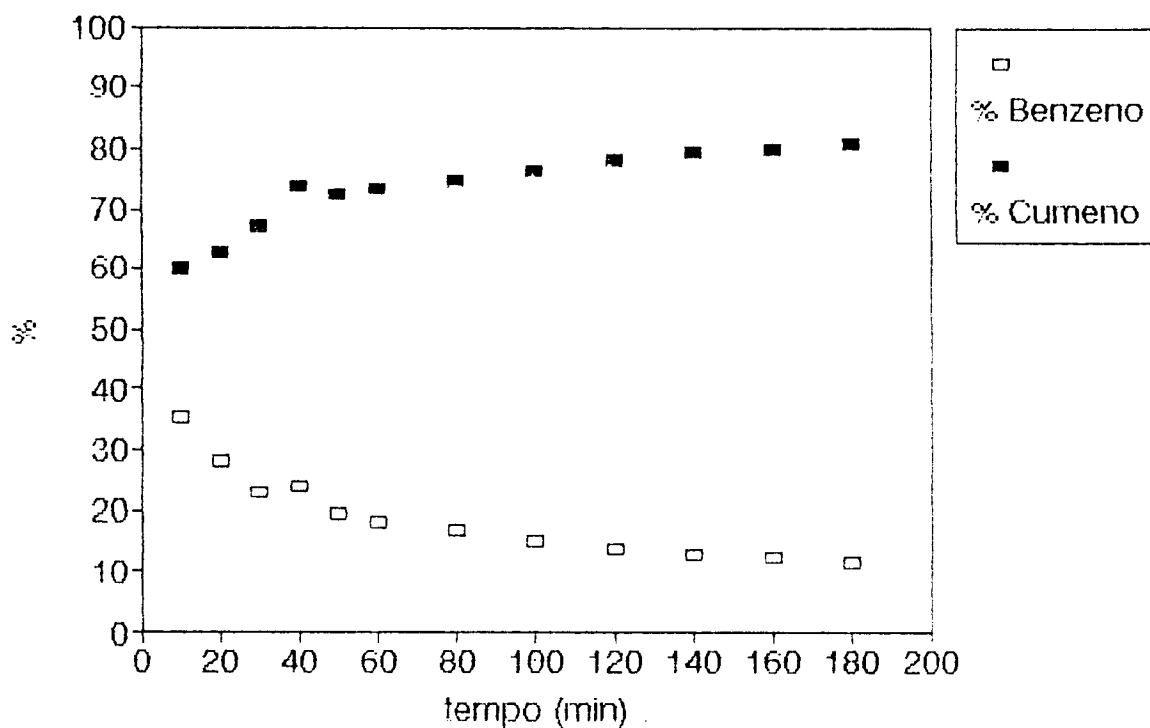
26.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	34.45	59.1
20	28.29	62.66
30	23.23	66.76
40	21.9	75.85
50	19.58	77.61
60	15.14	77.42
80	15.63	77.1
100	15.09	82.46
120	12.75	80.55
140	12.35	85.38
160	11.99	82.19
180	11.21	83.4

### Teste Catalitico - APHA4:3

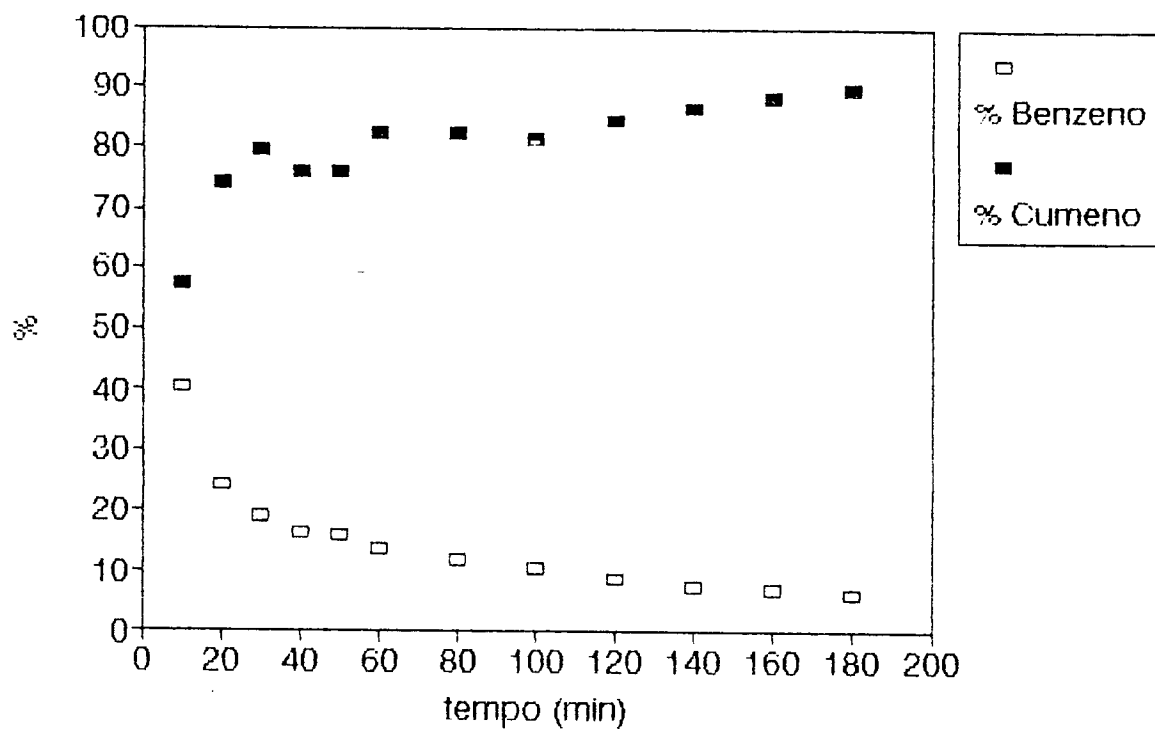
27.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	35.52	60.32
20	28.19	62.66
30	22.96	67.02
40	23.97	73.82
50	19.39	72.13
60	18.13	73.55
80	16.66	74.44
100	15.07	76.49
120	13.91	78.06
140	13	79.36
160	12.36	79.91
180	11.66	80.93

### Teste Catalitico - APHA5:1

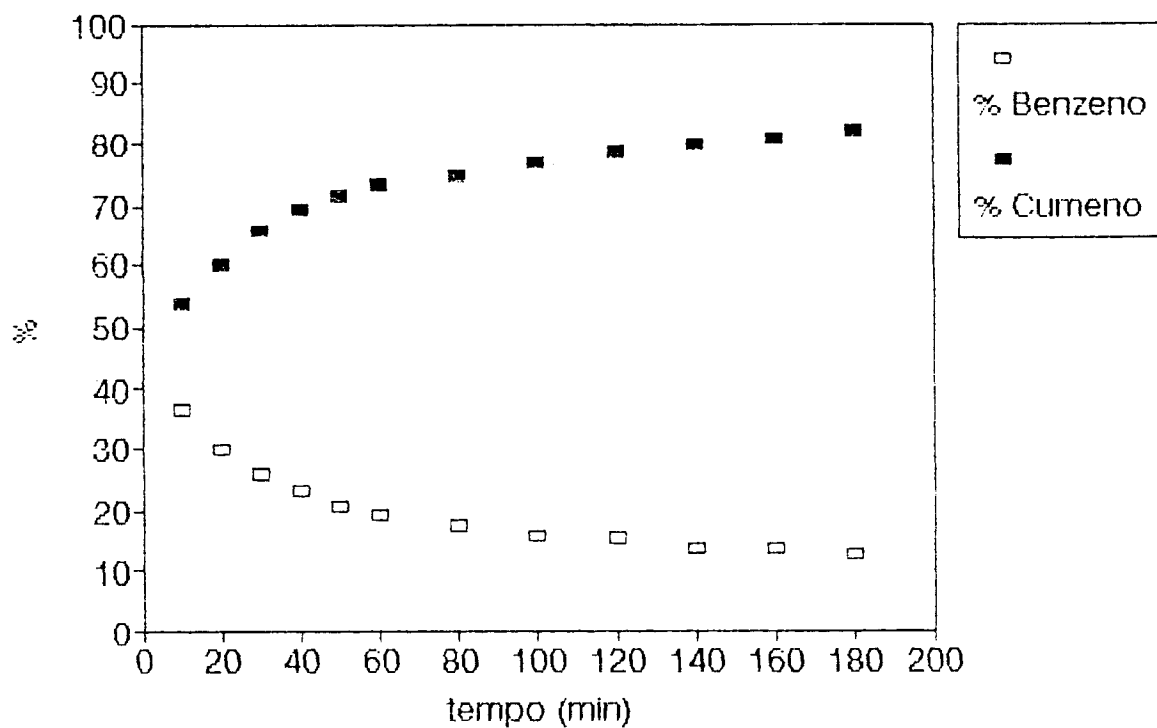
20.01.93



t(min)	%Benz	%Cume
10	40.67	57.32
20	24.29	74.2
30	18.88	79.67
40	16.3	75.64
50	15.74	75.81
60	13.52	81.96
80	12.16	81.86
100	10.61	81.3
120	9.04	84.25
140	7.76	86.59
160	7.09	88.42
180	6.17	89.64

### Teste Catalitico - APHA5:2

28.08.92

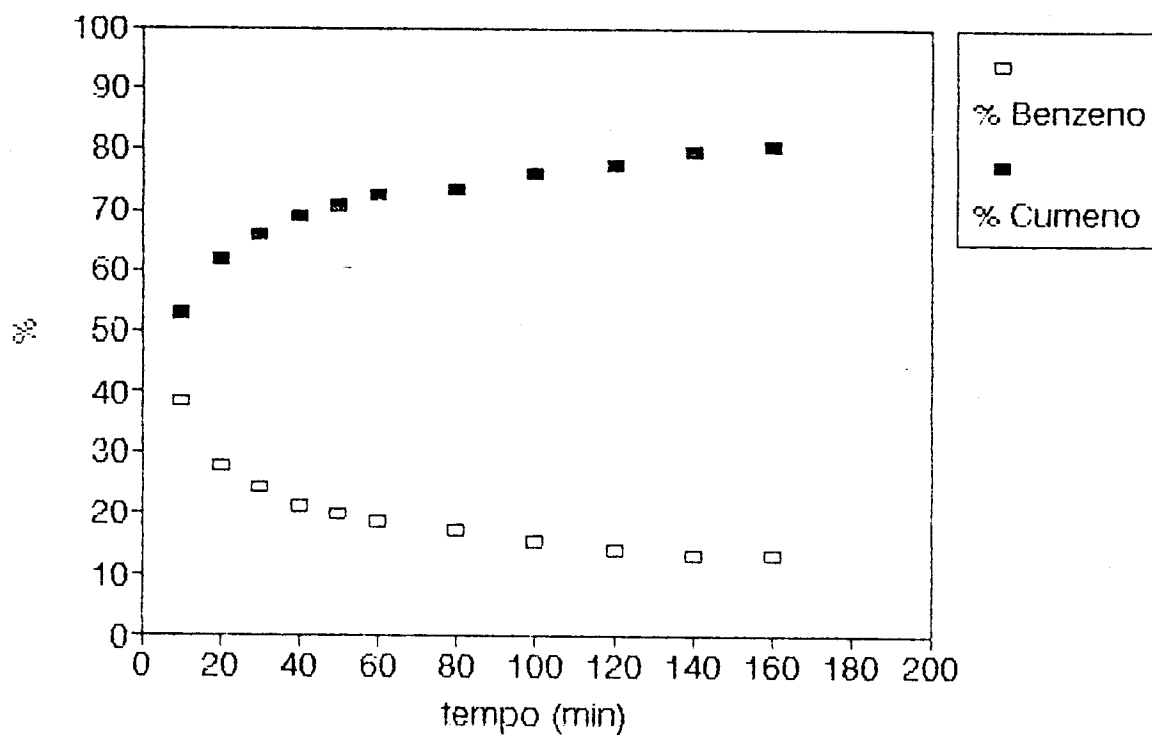


t (min)	%Benz	%Cume
10	36.86	53.88
20	29.92	60.19
30	26.06	65.77
40	23.42	69.04
50	20.89	71.64
60	19.52	73.15
80	17.85	74.66
100	15.87	76.73
120	15.48	78.67
140	13.56	79.98
160	13.45	80.97
180	12.68	82.06



### Teste Catalitico - APHA5:3

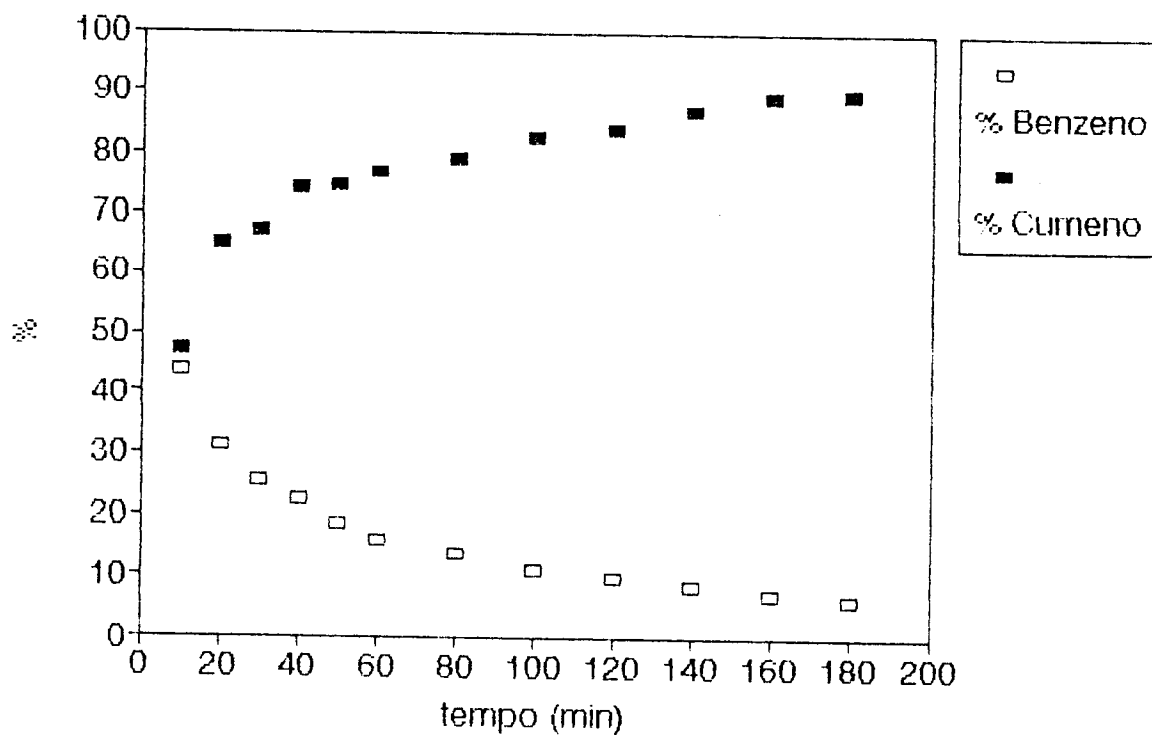
31.08.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	38.43	52.87
20	28.05	61.63
30	24.48	65.55
40	21.28	68.62
50	20.01	70.7
60	18.62	72.35
80	17.11	72.95
100	15.51	75.71
120	14.17	77.33
140	13.27	79.71
160	13.25	80.26

### Teste Catalitico - APHA6:1

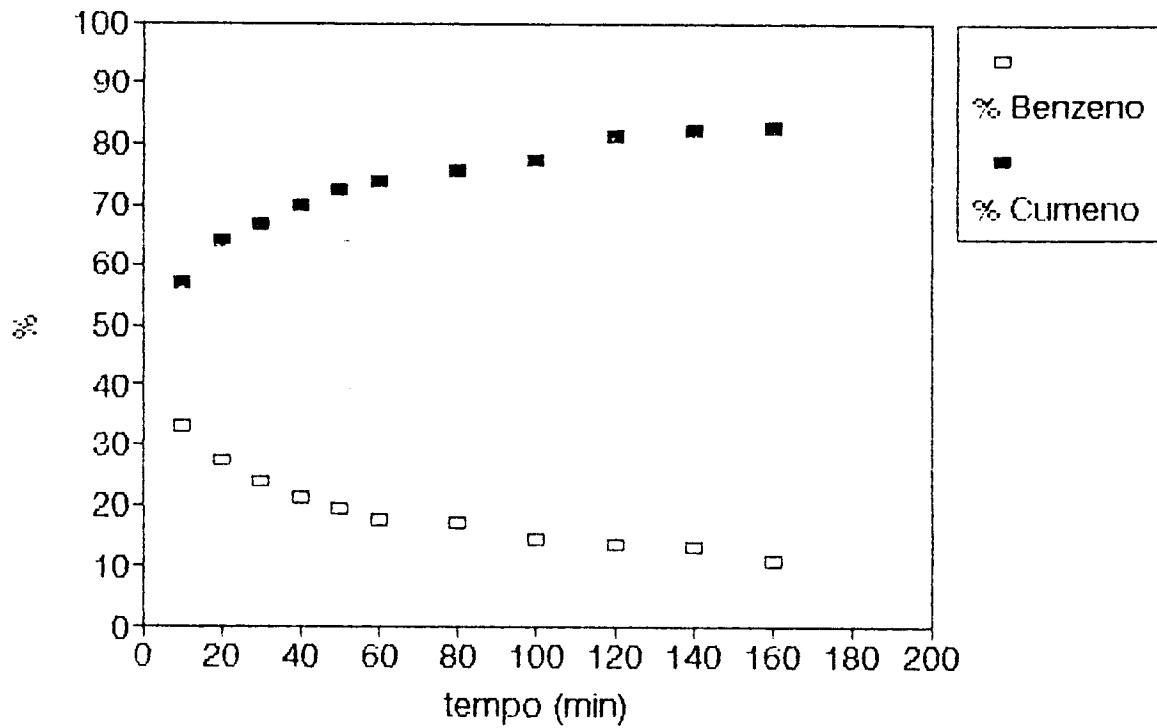
21.01.93



t (min)	%Benz	%Cume
10	43.93	47.45
20	31.24	65.07
30	25.48	67.23
40	22.65	74.26
50	18.53	74.49
60	15.91	76.66
80	13.52	78.87
100	11.23	82.57
120	9.59	83.75
140	8.33	86.99
160	7.15	88.94
180	6.31	89.37

### Teste Catalitico - APHA6:2

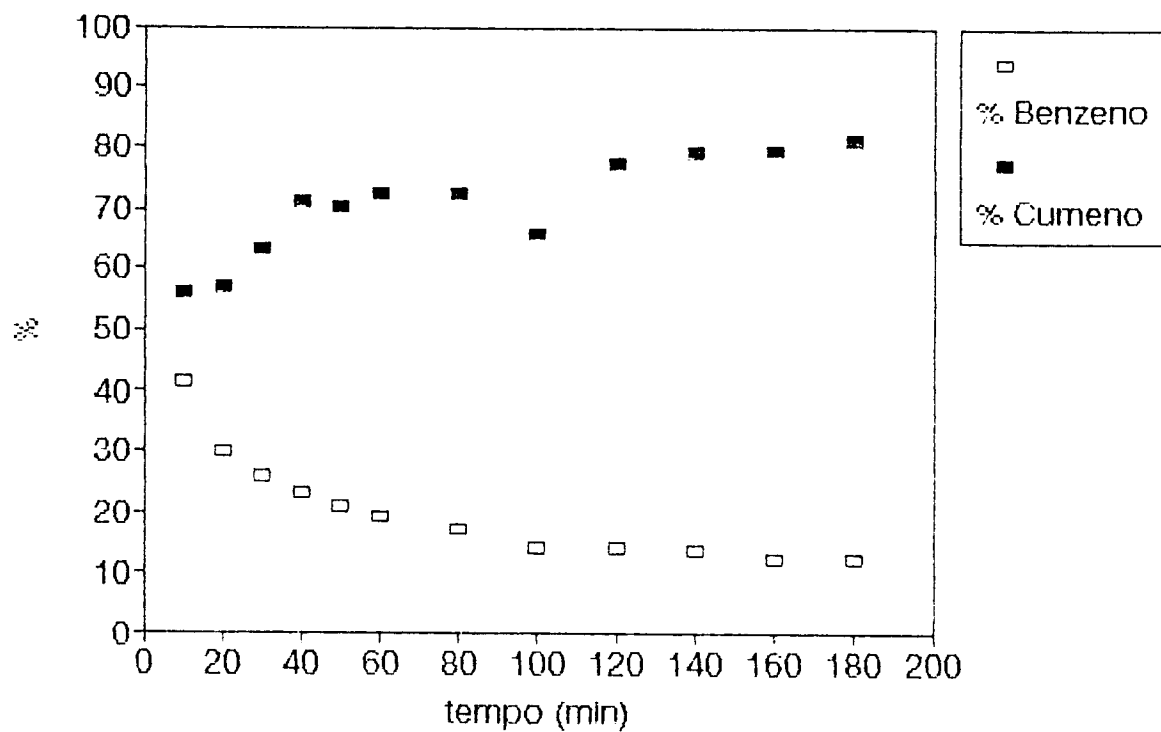
09.09.92



t (min)	%Benz	%cume
10	33.09	56.92
20	27.42	64
30	23.91	66.63
40	21.43	69.69
50	19.54	72.38
60	17.72	73.82
80	17.47	75.43
100	14.75	77.08
120	13.5	81.36
140	13.37	81.88
160	10.97	82.36

### Teste Catalitico - APHA6:3

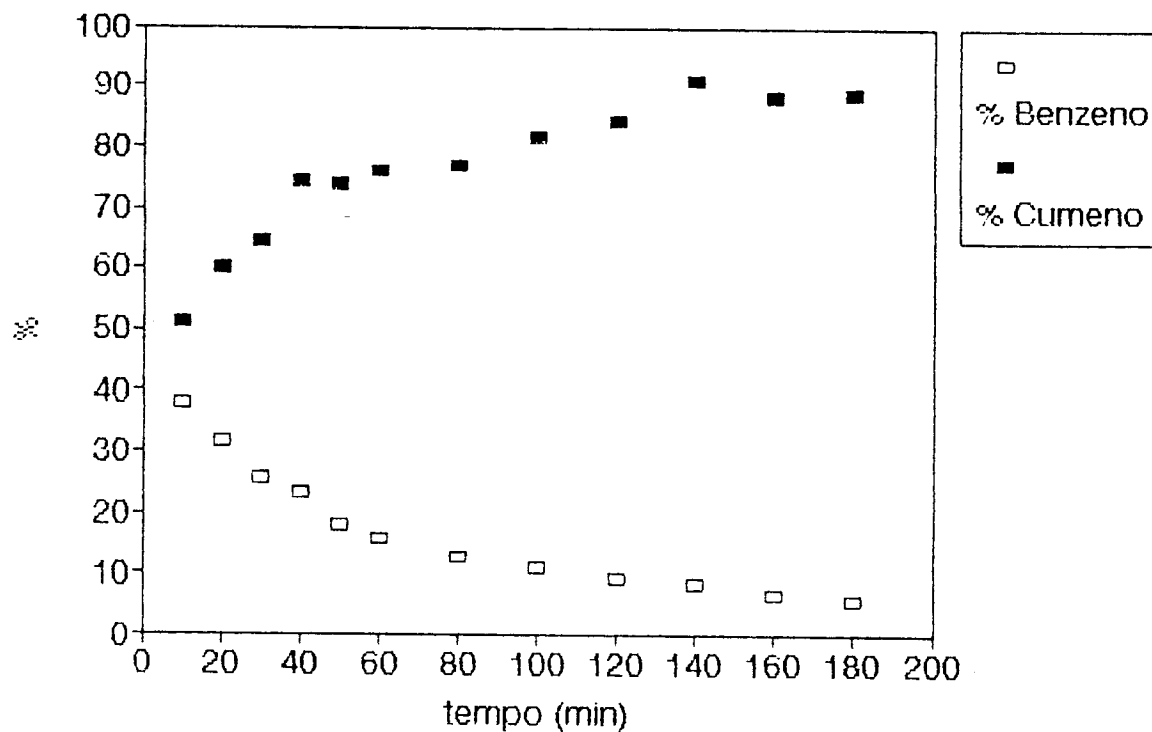
02.09.92



t (min)	%Benz	%cume
10	41.73	56.04
20	29.98	56.86
30	26.01	63.23
40	23.28	71.27
50	21.43	70.19
60	19.27	72.45
80	17.27	72.37
100	14.15	65.8
120	14.35	77.11
140	13.49	78.75
160	12.24	79.2
180	12.3	81.08

### Teste Catalitico - APHA7:1

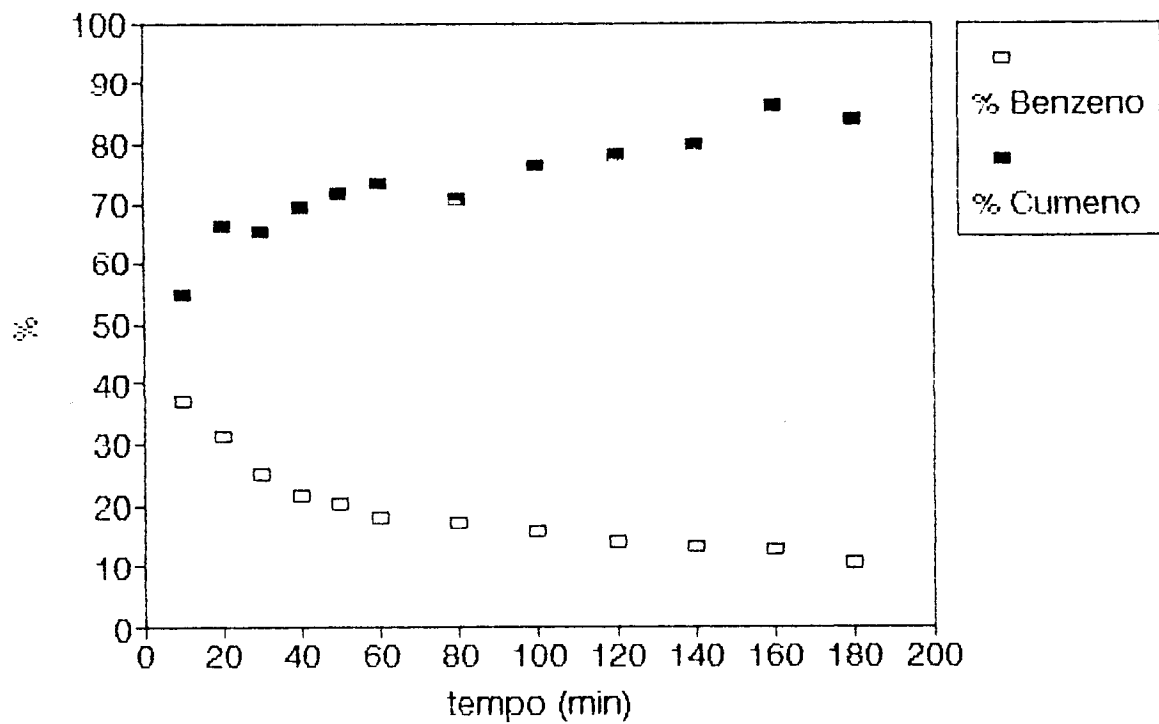
22.01.93



t (min)	%Benz	%Cume
10	37.96	51.13
20	31.66	59.72
30	25.49	64.373
40	23.23	73.99
50	18.22	73.68
60	15.74	76.02
80	13	76.84
100	10.988	81.47
120	9.16	84.2
140	8.62	90.71
160	6.78	88.15
180	5.82	88.52

### Teste Catalítico - APHA7:2

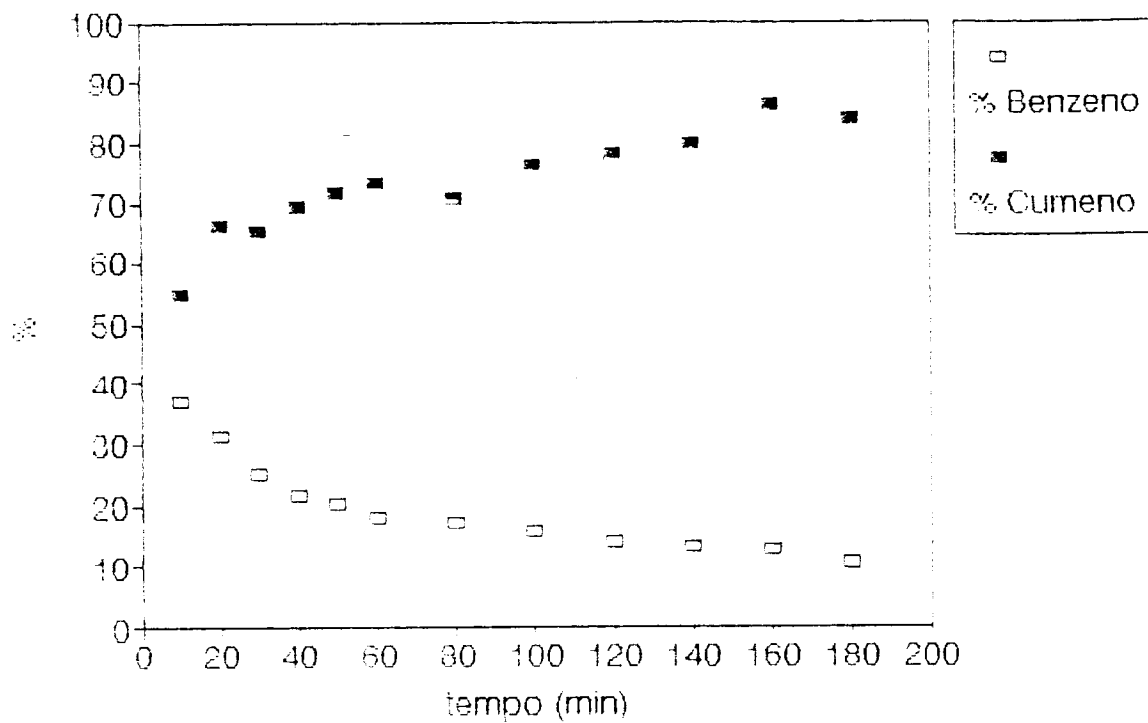
03.09.92



t (min)	%Benz	%cume
10	37.08	54.64
20	31.56	66.16
30	25.32	65.46
40	21.55	69.01
50	20.16	71.48
60	18.11	73.25
80	17.06	70.81
100	15.81	76.61
120	14.45	77.91
140	13.06	79.96
160	12.72	86.31
180	10.79	83.89

### Teste Catalitico - APHA7:2

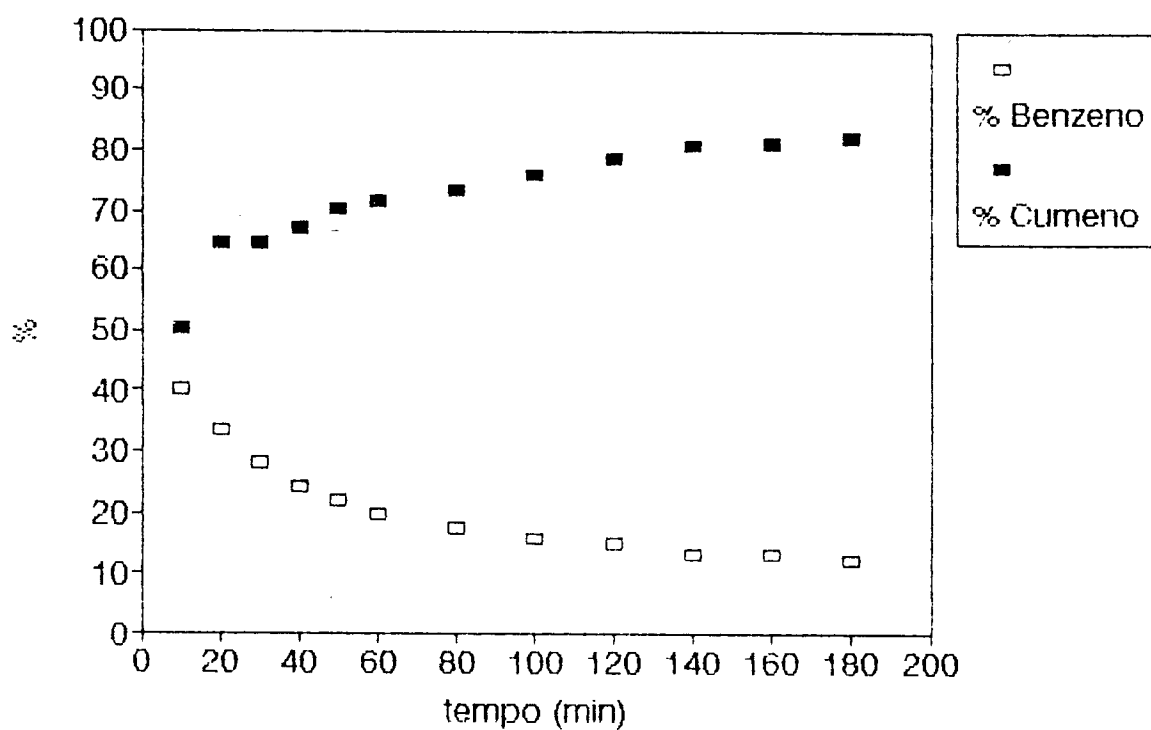
03.09.92



t (min)	%Benz	%cume
10	37.08	54.64
20	31.56	66.16
30	25.32	65.46
40	21.55	69.01
50	20.16	71.48
60	18.11	73.25
80	17.06	70.81
100	15.81	76.61
120	14.45	77.91
140	13.06	79.96
160	12.72	86.31
180	10.79	83.89

### Teste Catalitico - APHA7:3

04.09.92

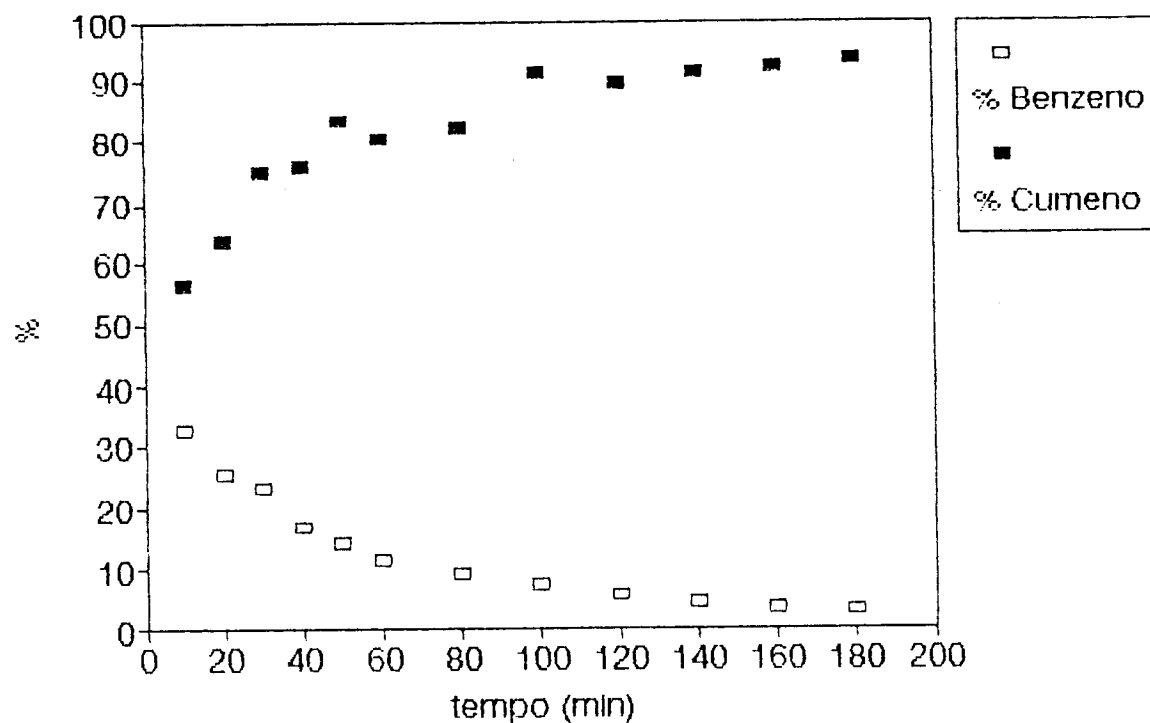


t (min)	% Benz	% Cum
10	40.14	50.39
20	33.39	64.29
30	28.43	64.62
40	24.41	67
50	21.97	70.15
60	19.89	71.5
80	17.7	73.52
100	15.84	75.73
120	15.16	78.496
140	13.23	80.97
160	13.12	81.09
180	12.24	82.16



### Teste Catalitico - APHA8:1

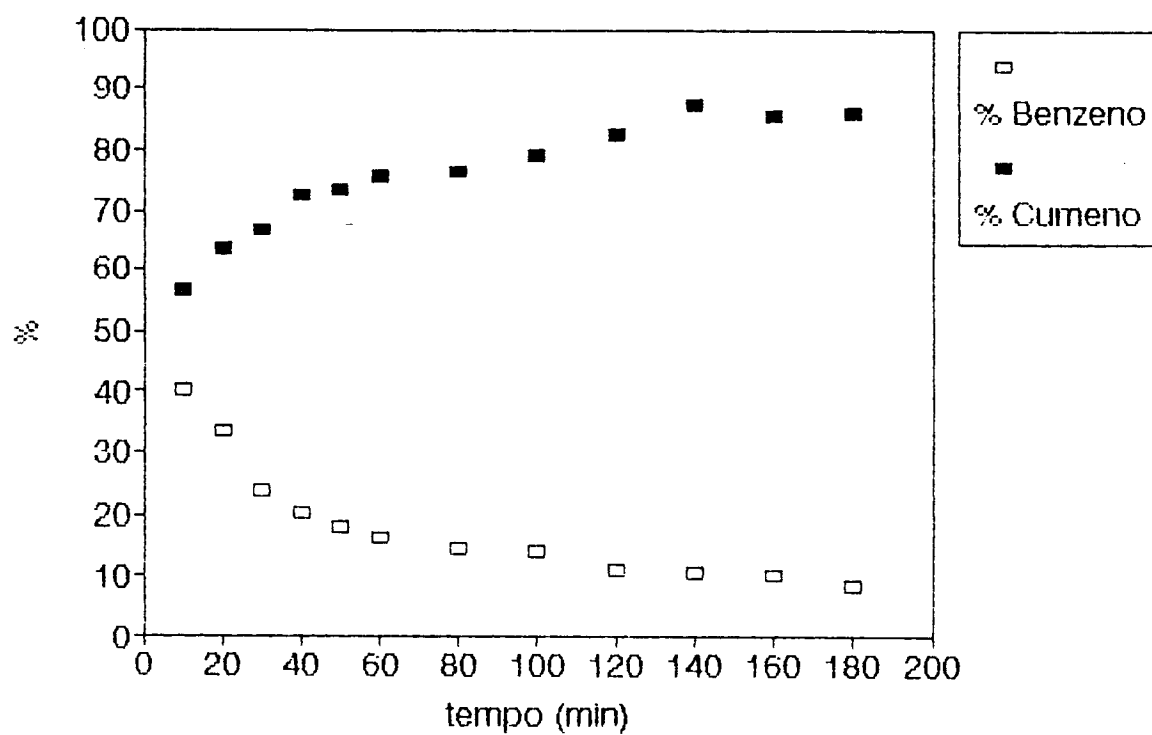
25.01.93



t (min)	%Benz	%Cume
10	32.575	56.428
20	25.6	63.47
30	23.37	74.98
40	16.64	75.82
50	14.17	83.62
60	11.62	80.4
80	9.37	81.91
100	7.51	91.43
120	5.74	89.65
140	4.64	91.2
160	3.5	91.97
180	2.91	93.72

### Teste Catalitico - APHA8:2

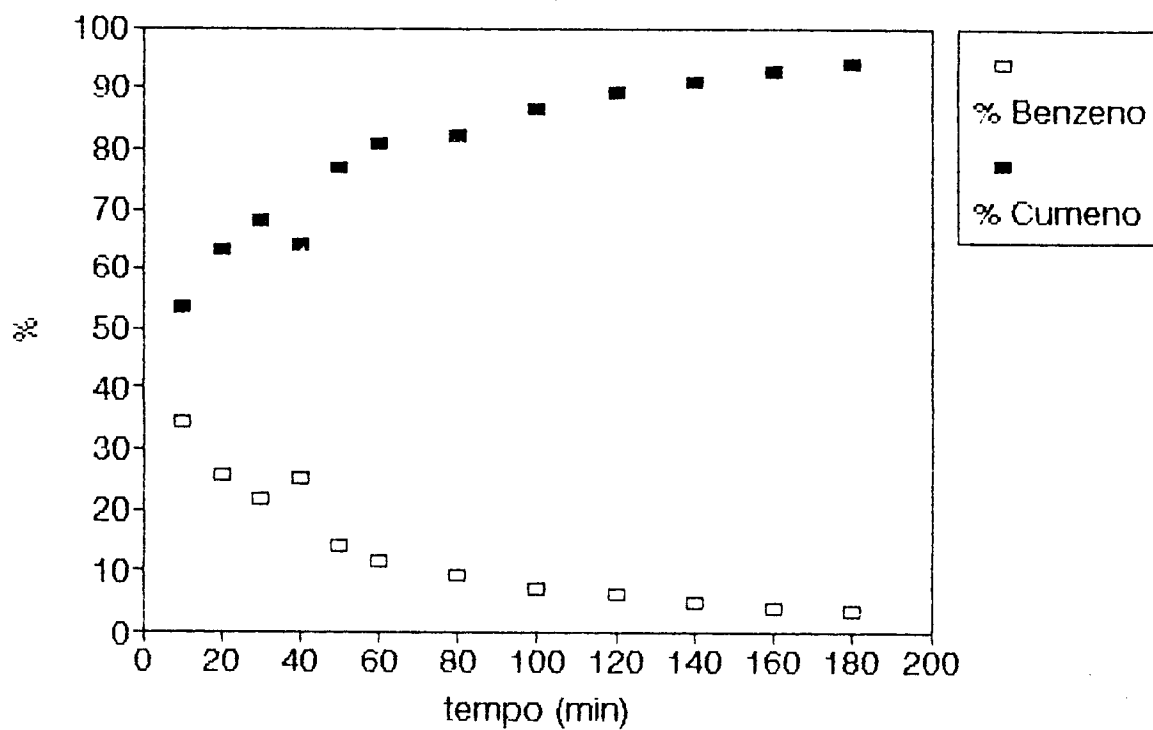
10.09.92



t (min)	%Benz	%Cume
10	40.42	56.69
20	33.28	63.56
30	23.83	66.47
40	20.45	72.19
50	17.98	73.45
60	16.19	75.25
80	14.72	76.57
100	14.056	78.95
120	11.3	82.29
140	10.65	87.46
160	10.27	85.4
180	8.38	85.78

### Teste Catalitico - APHA8:3

26.01.93



t (min)	% benz	% Cume
10	34.65	53.47
20	25.71	63.35
30	21.76	68.16
40	25.31	64.13
50	14.32	76.82
60	11.46	80.73
80	9.47	82.15
100	7.4	86.38
120	6.09	88.94
140	4.95	90.85
160	4.06	92.64
180	3.46	94.02