

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS OBTIDAS A PARTIR DE BENTONITAS DO ESTADO DA PARAÍBA VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.

¹Adriana. A. Silva; ¹M.D.Oliveira; ²Adriano. A. Silva; ³M. G. F. Rodrigues; ⁴V. F. J. Kozievitch; ⁴S. M. Toffoli; ⁴F. R. Valenzuela -Díaz

¹ UFCG/CCT/PPGEQ/ Bolsista ANP(PRH-25) Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58109-970 Campina Grande PB, Tel/fax: (83) 310 1183 e-mail: adriana_cg@pop.com.br;marina_do@ig.com.br

² UFCG/CCT/DEQ - e-mail : adriano_cg@pop.com.br

³ UFCG/CCT/DEQ - e-mail: meiry@deq.ufpb.br

⁴ Escola Politécnica da USP/LMPSol/PMT - email : frrvdiaz@usp.br

Palavras-chave: Pilarização, argila esmectítica, intercalação, Paraíba.

Área do Conhecimento: Engenharia química

Resumo - A estrutura cristalina peculiar dos argilominerais gera uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organo-metálicos. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial. As argilas pilarizadas são obtidas através de reações de troca catiônica. Na síntese de argilas pilarizadas ocorre uma interação entre as camadas relativamente largas da argila com, por exemplo, oligômeros de Al. Os oligômeros, positivamente carregados, são atraídos para a superfície das camadas da argila, negativamente carregadas, formando assim agregados que consistem de diversas unidades de camadas de argila. Logo, as características texturais da argila intercalada com oligômeros, quando seca e queimada, são um reflexo das interações das camadas com oligômeros quando em suspensão. Neste trabalho foi efetuada a verificação da ocorrência de intercalção e pilarização de amostras de argilas esmectíticas provenientes de Boa Vista-PB, através das seguintes caracterizações: difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio, espectrofotometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

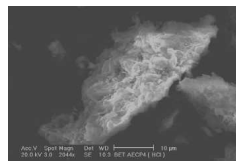
Abstract

This work is part of a series that studies the obtaining and characterization of pillared clays, seeking its use in the industry petrochemical. The peculiar crystalline structure of the argilominerais generates a capacity of reversible change for organic, inorganic and organo-metallic cations. The change for specific cations can generate active centers in the argilominerais, turning them catalysts for a great number of chemical reactions of industrial use. The pillared clays is obtained through reactions of change catiônica. In the synthesis of pillared clays it happens an interaction relatively among the layers wide of the clay with, for example, oligomers of Al. The oligomers, positively loaded, they are atraídos for the surface of the layers of the clay, negatively loaded, forming like this attachés that consist of several units of clay layers. Therefore, the characteristic texturais of the clay inserted with oligomers, when it evaporates and burned, they are a reflex of the interactions of the layers with oligomers when in suspension. In this work it was made the verification of the intercalation occurrence and pillarization of samples of clays coming smectitic of Boa Vista-PB, through the following characterizations: difração of ray-X, chemical analysis, and fisissorção of nitrogen.

Introdução

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, além do potencial que apresentam como materiais com propriedades catalíticas adequadas, principalmente quando modificadas, resultam num pólo de atração científica e industrial.

As bentonitas são argilas constituídas essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectíticas. São sólidos bidimensionais que possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções do espaço, formando lamelas^[1].



As argilas podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais, necessitando de tratamento posteriores, que atuam na região interlamelar, onde nessa região pode existir, também, cátions de compensação, passíveis de troca iônica, permitindo mudanças na estrutura interna da argila^[2].

As argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidades permanentes, obtidas através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos moleculares, a esse processo dá-se o nome de oligomerização (troca catiônica dos cátions naturais da argila pelos oligômeros preparados), onde há a simples introdução do agente pilarizante, que por troca iônica dá origem às argilas intercaladas^[3].

O aumento do preço do petróleo em 1973 proporcionou um estímulo para a procura de materiais catalíticos capazes de converter as grandes moléculas existentes nas frações pesadas de petróleo. As argilas pilarizadas podem ter poros maiores que os das zeólitas, e o fato de se pesquisar argilas para pilarização deve-se ao baixo custo dos processos que envolvem as argilas, em relação aos processos que envolvem zeólitas^[3]. Atualmente, as pesquisas com argilas vêm despertando interesses para sua utilização, com grandes vantagens, na produção de gasolina.

A presente pesquisa teve por finalidade submeter argilas bentonitas ao processo de pilarização e fazer sua caracterização, verificando sua composição química, aspectos estruturais e texturais através de Análise Química, Difração de Raios – X e Fisissorção de Nitrogênio (Método de BET), espectrofotometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Materiais e Métodos

Para este estudo, foi utilizada amostra de argilas esmectíticas (Chocolate Natural, Chocolate Comercial Sódica) brutas, policatiônicas, provenientes da jazida de Lajes, do Município de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba.

O método de pilarização utilizado nesse estudo foi descrito por Abreu⁽²⁾ o qual consiste basicamente em: Dispersão da argila sódica em água. Preparação do agente pilarizante com soluções de $Al(NO_2)_3$ e NaOH. Adição do agente pilarizante à dispersão de argila em água. Separação da argila intercalada por filtração.

Lavagem e secagem. O material obtido foi calcinado a 350°C por 3h obtendo-se o material denominado de Pilarizado.

As argilas pilarizadas foram submetidas aos seguintes ensaios de caracterização: difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio, espectrofotometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Resultados E Discussão

Difração de Raios-X

Os resultados obtidos das amostras de argilas esmectíticas chocolate: natural, natural/purificada com H_2O_2 /pilarizada ,comercial/purificada /comercial pilarizada quando submetidas à Difração de Raios – X estão apresentados nas figuras 1A, 1B, 1C e 1D:

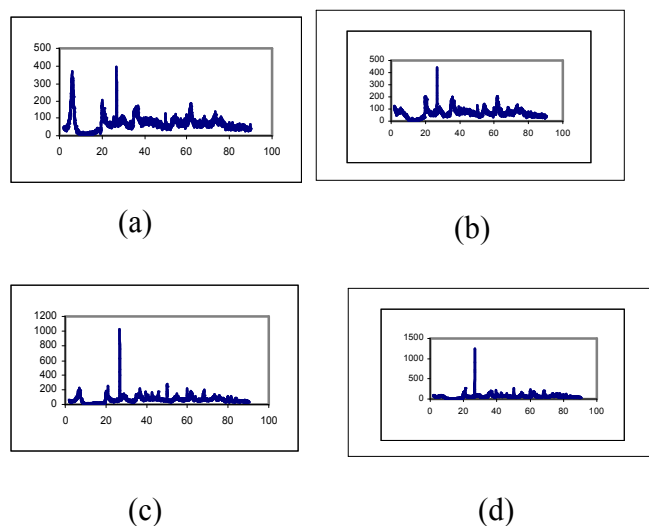


Figura 1 Difratoogramas de Raios-X: (A) argila esmectita natural; (B) argila esmectita natural purificada/pilarizada.(C)comercial,(D) comercial/purificada/ pilarizada

A figura 1A apresenta o Difratoograma de Raios – X obtido com a amostra esmectita chocolate natural. A amostra é constituída por uma mistura de argilomineral montmorilonita e quartzo. As amostras de argilas esmectíticas chocolate: natural/purificada com H_2O_2 /pilarizada é composta por esmectita e quartzo. Após os tratamentos (figura 1B) observou-se uma destruição parcial do pico característico da montmorilonita, sugerindo que o tratamento influenciou na modificação da estrutura.

Na figura 3c está apresentado o Difratoograma de Raios – X obtido com a amostra esmectita chocolate comercial, como recebida. A

amostra é constituída por uma mistura de argilomineral montmorilonita e quartzo. Na figuras 3d observa-se que, após os tratamentos houve uma destruição total do pico característico da montmorilonita, sugerindo que o tratamento influenciou na modificação da estrutura. Comportamento semelhante foi citado anteriormente das amostras de argila natural, ressaltando que nessas amostras (que passaram pelo tratamento) a destruição do pico característico da montmorilonita foi parcial.

Fisissorção de Nitrogênio – (Método de BET)

Na tabela 01 estão apresentados os resultados de avaliação textural obtidos com as amostras: esmectita chocolate natural, natural/purificada/pilarizada

Tabela 01 – Fisissorção de Nitrogênio. Área específica dos materiais natural antes e após a pilarização

AMOSTRA	ÁREA ESPECÍFICA(m ² / g)
AEN	105,3
AENPP	(a) 114,3

Através da análise da tabela 01, observa-se um aumento na área específica com relação à amostra de partida (argila natural), tanto da argila purificada/pilarizada, sugerindo que ao realizar um tratamento da argila natural com a solução oligomérica, ocorre uma incorporação de Al e um aumento no espaçamento basal; onde o processo de purificação com H₂O₂.

Espectrofotometria de Infravermelho

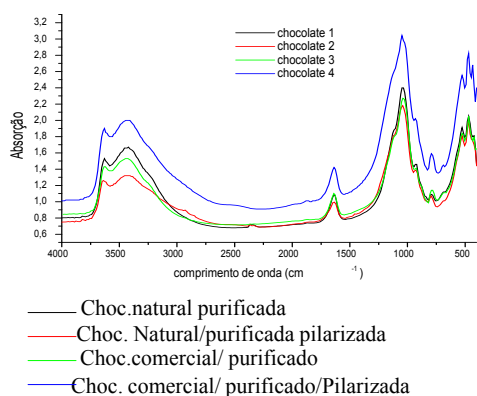


Figura 3: Espectrofotometria de Infravermelho das amostras de argilas: Chocolate.natural purificada, Chocolate.

Natural/purificada pilarizada, Chocolate comercial/ purificado, Chocolate comercial/ purificado/Pilarizada

Através do espectro de infravermelho das amostras da argila chocolate foram observadas as seguintes absorções: a banda compreendida entre 4750 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ é característica da presença de umidade no KBr, usado na moldagem da amostra; a aproximadamente 1640 cm⁻¹ temos o pico característico de água adsorvida; a 1060 cm⁻¹ pico característico das ligações Si – O – Si e os picos compreendidos entre 1000 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ característicos de ligações R – OH. A diferença nas absorções entre as amostras pode ser atribuída a quantidade de material utilizado na preparação das pastilhas de cada amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das argilas esmectíticas chocolate:natural/purificada /pilarizada , comercial/purificada /comercial pilarizada estão apresentadas nas figuras 4a, 4b , 4ce 4d:

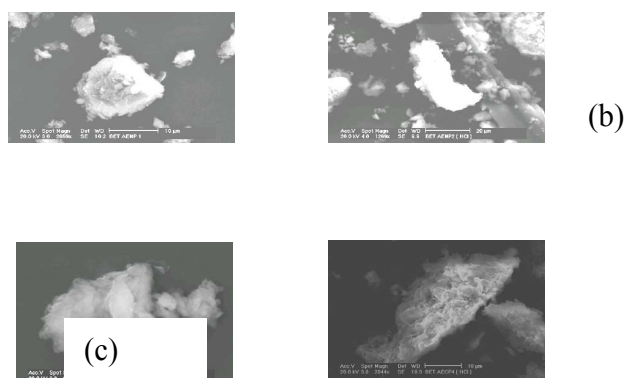


Figura 4–Micrografia da argila esmectita chocolate : (A) natural ,(B) purificada/ pilarizada, (C) comercial ,(D) comercial/purificada / pilarizada.

A análise de MEV da argila esmectítica chocolate natural revelou partículas muito finas de tamanhos diferentes variando entre 5 e 20µm. Após os tratamentos de purificação/pilarização/a, é possível verificar agregados de partículas não uniformes sugerindo que os referidos tratamentos influenciaram na morfologia. Verifica-se também agregados de partículas.

Energia Dispersiva (EDs)

Os coi
argila (

— Choc.natural purificada
— Choc. Natural/purificada pilarizada
— Choc.comercial/ purificado
— Choc. comercial/ purificado/Pilarizada

H₂O₂/pilarizada estão representados nas figuras 5a e 5b: Já Os componentes presentes nas amostras de argila esmectita comercial e comercial/purificada/pilarizada estão representados nas figuras 5c e 5d:

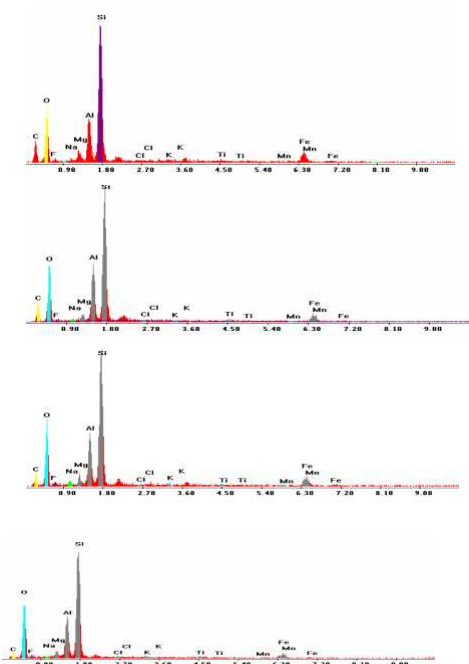


Figura 5– Análise química por EDS – MEV obtida sobre a amostra da argila esmectita chocolate : (A) natural ,(B) purificada/ pilarizada, (C) comercial ,(D) comercial/purificada/ pilarizada

A análise química por EDS (figuras 5a e5b) realizada sobre partículas das respectivas amostras, indica que há sódio, magnésio, potássio, titânio, manganês e ferro, além do silício e alumínio na estrutura.

Conclusão

Os resultados de caracterização das amostras esmectíticas chocolate natural e comercial levaram a concluir que:

Os resultados de caracterização através de Difração de Raios – X sugerem que a estrutura foi afetada parcialmente após o processo de pilarização, tanto para a amostra de argila natural quanto comercial;Os dados do processo de pilarização sugerem que há um efeito positivo nas propriedades texturais das amostras de argila natural;

A partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que os tratamentos (purificação com H₂O₂, pilarização) influenciaram na morfologia cristalina;

A análise química por EDS – MEV das amostras esmectíticas chocolate natural e comercial indicaram suas composições químicas.

Agradecimentos:

Os autores agradecem a ANP/ PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências:

- [1] PERGHER, S. B. C. – Materiais lamelares pilarizados: Preparação e propriedades . Quím. Nova vol. 22 n. 5: São Paulo,1998;
- [2] LUNA, Fernando J., et al Argilas pilarizadas – uma introdução. Quím. Nova vol. 22 n. 1: São Paulo,1999;
- [3] PERGHER, S. B. C. – Preparação e propriedades de uma argila paranaense pilarizada com polihidroxicações de alumínio. Tese de mestrado, Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá, (1999);