

GLÊDES CABRAL DE ALBUQUERQUE

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO, PILARIZAÇÃO DA ARGILA
BENTONITA DE CUBATI E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR
*HZSM-5/EVT***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

2002

GLÊDES CABRAL DE ALBUQUERQUE

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO, PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA DE
CUBATI E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR HZSM-5/BT**

Dissertação aprovada como requisito à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal da Paraíba

Orientadores: Prof^a Dr^a. Maria Cláudia Silva (IN
MEMORIAM)

Prof^a Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB

Fevereiro- 2002



A845e Albuquerque, Gledes Cabral de
Estudo da ativacao, pilarizacao da argila bentonita de
Cubati e desativacao do catalisador HZSM-5/BT / Gledes
Cabral de Albuquerque. - Campina Grande, 2002.
57 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

1. Argila e Zeolita - Processo Catalitico 2. Zeolita
HZSM-5 3. Argila Bentonita 4. Dissertacao I. Silva, Maria
Claudia II. Rodrigues, Meiry Glauca Freire III.
Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV.
Título


CDU 662.32+549.67:66.097(043)

GLÊDES CABRAL DE ALBUQUERQUE

ESTUDO DA ATIVAÇÃO, PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA DE
CUBATI E DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR HZSM-5/EVT

Aprovado em 25/02/02

Banca Examinadora:



Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora



Prof^a. Dr^a. Cláudia Maria de Oliveira Raposo (DMG/UFPB)
Examinadora



Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya Urbina (Pesquisadora/ANP)
Examinadora

DEDICATÓRIA

Aos meus pais **GENTIL HOMEM
CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE E
MARIA DALVA CAVALCANTI DE
ALBUQUERQUE** pelo apoio
incondicional e amor eterno.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pelo que Ele É.

As professoras orientadoras: Prof.^a Dr.^a Maria Cláudia Silva (IN MEMORIAN) e Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação.

A UFPB pela acolhida durante este trabalho.

A APG pela estrutura e organização.

A Prof.^a Djane de Fátima Oliveira pela delicadeza em ajudar-me.

A Escola Politécnica da Universidade de São Paulo na pessoa do Prof. Dr. Samuel M. Toffoli, pelas análises em DRX.

Aos meus colegas, Adriana, Adriano, Alfredina, Andréa, Eveline, Jonnas, Yvson, Renata, Romualdo, Rucilana e Valdisa pela convivência.

À Maria Áurea, Suelândia e Valquíria pela amizade.

A Rubem pelo companheirismo.

As secretárias do Curso de Pós-Graduação em engenharia Química Maria José e Maricé pelo desempenho de suas funções.

Ao Sr. João Fernandes de Sousa pelo exemplo de ser excelente funcionário público.

Ao Prof. Dr. Swarnakar pelo respeito e por estar disposto a compartilhar dos seus conhecimentos.

Aos milhões de brasileiros que pagam seus impostos e nos proporcionam as bolsas de estudo. Obrigada.

A CAPES pelas condições de apoio financeiro.

RESUMO

As argilas são utilizadas como catalisadores em várias aplicações industriais em especial na indústria petroquímica. Todavia faz-se necessário submetê-las a tratamentos químicos a fim de aumentar sua atividade catalítica. A variação da superfície específica de um material submetido a um tratamento ácido tem o objetivo de desenvolver sua capacidade adsorvente. Este trabalho foi realizado em três etapas respectivamente: Para a 1ª etapa foi realizada uma ativação ácida da bentonita de Cubati com HCl (3,0M) e, em seguida foram realizadas caracterizações utilizando várias técnicas: fluorescência de Raios-X (FRX); difração de Raios-X (DRX); análise térmica diferencial (ATD); adsorção física de nitrogênio (Método de BET). Foi possível observar que o tratamento ácido provocou modificações na estrutura dos argilominerais. Na 2ª etapa foi testada a intercalação de oligômeros de alumínio (polihidroxicações) entre as camadas dos argilominerais esmectíticos presentes na bentonita de Cubati. A verificação da ocorrência da intercalação foi realizada através de análises químicas (FRX); análise térmica gravimétrica e diferencial (ATG/ATD). Foi também avaliada a pilarização da bentonita de Cubati com polihidroxicações de alumínio. Para esta finalidade foi medida a distância basal das camadas 2:1 através de difração de Raios-X. A 3ª etapa foi realizada com o objetivo de verificar a desativação do sistema composto por um sólido de acidez moderada como a esmectita tratada e outro de poro médio e acidez forte como a zeólita HZSM-5, pelo coque formado durante a transformação do meta-xileno a 350°C. Foram utilizadas as amostras (HZSM-5, 25%HZSM-5, 50%HZSM-5, BT) durante transformação da meta-xileno por 30 minutos num reator de leito fixo, que foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio e análise do teor em carbono. Através das medidas de capacidade de adsorção destes materiais obteve-se isotermas do tipo I, segundo a classificação de BET. Os resultados indicam que a presença da bentonita, após a reação, diminui a área específica e aumenta a porcentagem de carbono total.

Palavras-Chave: Bentonita, tratamento químico, caracterização, pilarização e desativação.

ABSTRACT

Clays are used as catalysts on several applications in the industry, in particular the petrochemical industry. One must expose them to chemical treatments in order to increase their catalytic activity. The variation of the specific surface of a material by an acid treatment aims to improve its capacity adsorbent. This work was carried out in three stages. In the first stage it was performed an activation acid of bentonite the Cubati city with HCl (3,0M) followed by characterizations employing several techniques : X-Ray Fluorescence (FRX) ; X-Ray Diffraction (DRX) ; Thermo Diferencial Analysis (ATD) ; Nitrogen Adsorption – BET Methond. It was noticed that the acid treatment modified the structure of the clay minerals. It was tested in the second stage the intercalation of the aluminium oligomers polyhidroxication within the layers of clay minerals smectite present in the bentonite the Cubati city. The intercalation was verified by chemical analysis (FRX) ; Thermo gravimetry analysis and Diferencial Thermal analysis (ATG/ATD). It was also assessed the pilarization of the bentonite the Cubati city wity polyhidroxiction the aluminium. To this end the basal distance of the layers 2 :1 was measured by X-Ray Diffraction. The third stage aimed to verify the system decativation composed by one solid with moderate acidity, such as the treaty smectite and another with medium porosity and high acidity, such as zeolite HZSM-5, by the coke formed during the m-xylene transformation at 350°C. The samples (HZSM-5, 25% HZSM-5, 50% HZSM-5, BT) were employed along the m-xylene transformation for 30 minutes in a reactor of fixe bed which were. The samples were characterized by nitrogen adsorption and coke analysis. From the measurements of capacity of adsorption one could find the isotherms of the type one, according to the BET classification. The results indicate that the presence of clay reduces the specific area and increases the percentage of total coke after the reaction.

Keywords : Bentonite, chemical treatment, characterization, pilarization and decativation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de argila	04
Figura 2.2 – Unidades estruturais dos minerais argilosos	08
Figura 2.4 – Esquema de uma argila (2:1) expandida e intercalada	12
Figura 2.4.2 – Esquema da estrutura do íon Keggin (Al_{13})	15
Figura 2.6 – Esquema do sistema utilizado na reação de transformação do meta-xileno	30
Figura 4.1a – Difratoograma da bentonita de Cubati natural	33
Figura 4.1b - Difratoograma da bentonita de Cubati após a ativação ácida com HCl (3,0 M)	34
Figura 4.1c – Análise térmica diferencial da bentonita de Cubati antes e após a ativação ácida com HCl (3,0 M)	35
Figura 4.1d – Isotermas de adsorção para a bentonita de Cubati antes e após a ativação ácida com HCl (3,0 M)	37
Figura 4.2 – Curvas termogravimétricas da bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio e lavada com água deionizada e álcool	39
Figura 4.2a - Curvas termodiferenciais da bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio e lavada com água deionizada e álcool	40
Figura 4.3 – Difratoogramas das bentonitas	42
Figura 4.4 – Isotermas de adsorção de N_2 sobre as amostras do catalisador desativado	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2 – Materiais utilizados	23
Tabela 3.3 – Valores médios de pH das soluções	27
Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas. Composição química da bentonita antes e após o tratamento com solução de ácido clorídrico (3,0 M)	34
Tabela 4.2 – Adsorção física de Nitrogênio. Área específica dos materiais, antes e após a ativação com HCl (3,0 M)	36
Tabela 4.3 – Resultados das análises químicas. Composição química da bentonita de Cubati antes e após a intercalação do polihidroxidação com lavagem de água e álcool (% em massa)	38
Tabela 4.4 – Resultados da identificação por DRX da bentonita de Cubati submetida ao processo de pilarização	42
Tabela 4.5 – Transformação do meta-xileno sobre diversos catalisadores, à 350 °C. Conversão (X) global após 30 minutos de reação do meta-xileno para os diversos catalisadores	44
Tabela 4.6 – Porcentagem do coque formado sobre diferentes materiais desativados	45
Tabela 4.7 – Propriedades texturais dos materiais antes e após a reação – Isomerização do meta-xileno – 350 °C – 30 minutos de reação	46

SUMÁRIO

1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	03
2.1 Argilas	03
2.1.1 Classificação	03
2.1.2 Tipos de argila	04
2.1.3 Aplicações industriais das argilas	06
2.2 Argilas montmoriloníticas	06
2.2.1. Aplicações industriais das argilas montmoriloníticas	09
2.3 Ativação ácida das argilas	10
2.3.1 Aplicações industriais das argilas ativadas	10
2.3.2 Argilas pilarizadas	11
2.4. Agente pilarizante	14
2.4.1 Óxidos de alumínio	15
2.4.2 Aplicações industriais das argilas intercaladas e pirlizadas	16
2.5 Zeólitas	16
2.5.1 Estruturas zeolíticas	16
2.5.2 Aplicações industriais das zeólitas	17
2.5.3 Propriedades físicas das zeólitas	18
2.6 Desativação de catalisadores por coqueificação	18
2.6.1 Formação do coque	19
2.6.2 Caracterização do coque	21
3. Materiais e Métodos	22
3.1 Introdução	22
3.2 Materiais	22
3.3 Métodos	23
3.3.1 Ativação ácida da bentonita de Cubati com HCl (3,0 M)	23
3.3.1.1 Preparação das amostras	23
3.3.2 Intercalação e pilarização da argila bentonita de Cubati	24

3.2.2.1 Intercalação	24
3.2.2.2 Solução de oligômeros de alumínio (agente pilarizante)	24
3.2.2.3 Suspensão	25
3.2.2.4 Lavagem e secagem	25
3.3 Pilarização	25
3.3.1 Desativação dos catalisadores bentonita/ HZSM-5 durante a isomerização do meta-xileno	26
3.3.2 Preparação dos catalisadores para desativação	26
3.3.3 Avaliação catalítica – Isomerização do meta-xileno	27
3.4 Caracterização	27
3.4.1 Análises Químicas (FRX)	27
3.4.2 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)	27
3.4.3 Análise Textural – Método de B.E.T	28
3.4.4 Análise do teor de carbono	28
3.4.5 Difração de raios-X	29
3.5 Avaliação catalítica	29
3.5.1 Sistema de avaliação catalítica	29
4. Resultados e Discussão	31
4.1 Ativação ácida da bentonita de Cubati com HCl (3,0 M)	31
4.1.1 Análise química	31
4.1.2 Difração de raios-X	32
4.1.3 Análise térmica diferencial	34
4.1.4 Análise textural – Método de B.E.T	36
4.2 Intercalação e pilarização da bentonita de Cubati	38
4.2.1 Análises químicas	38
4.2.2 Análise térmica gravimétrica e Análise térmica diferencial	39
4.2.3 Difração de raios-X	41
4.3 Desativação dos catalisadores bentonita/ HZSM-5 durante a transformação do meta-xileno	43
4.3.1 Avaliação catalítica – transformação do meta-xileno	43
4.3.2 Análise do teor de carbono	44

4.3.3 Análise textural – Método de B.E.T	45
5. Conclusões	49
6. Sugestões	51
7. Referências Bibliográficas	52

SIMBOLOGIA

- A° - ângstroms, 10^{-6} cm
- ACH – produto comercial do cloridrato de alumínio
- AlO₄ – Aluminatos
- ATD – análise térmica diferencial
- ATG – análise térmica gravimétrica
- AlCl₃ – cloreto de alumínio
- Al(NO₃)₃ – Nitrato de alumínio
- Al₂O₃ – óxido de alumínio
- Al⁺³ – íon de alumínio de valência +3 (cátion)
- BCN – Bentonita de Cubati natural
- BCT – Bentonita de Cubati tratada
- B.E.T – Brunauer, Emmet e Teller
- °C – graus Celsius – unidade de temperatura
- %C – teor de carbono
- %CTOT – porcentagem coque total
- %CRES – porcentagem coque residual
- DRX - difração de raios-X
- BN – Bentonita natural de Boa vista
- BT – – Bentonita natural tratada de Boa vista
- FRX – fluorescência de raios-X
- Fe₂O₃ – óxido de ferro
- H⁺ - íon de hidrogênio de valência +1 (cátion)
- HCl – ácido clorídrico
- H₂SO₄ – ácido sulfúrico
- HZSM-5 – forma ácida da zeólita
- K₂O – óxido de potássio
- M – molaridade, unidade de concentração – molar

Mg^{+2} – íon de magnésio de valência +2 (cátion)

MgO – óxido de magnésio

Mn_2O_3 – óxido de manganês

N_2 – nitrogênio

NaOH – hidróxido de sódio

Na_2O - óxido de sódio

nm – nanômetro, (10^{-9})

OH – hidroxila

PILCs – pillared clays, argilas pilarizadas

pH – potencial hidrogeniônico

P_2O_5 – óxido de fósforo

Si^{4+} - íon de silício de valência +4 (cátion)

SiO_4 – silicatos

SiO_2 – óxido de silício

SO_3 – óxido de enxôfre

t – tempo de reação

T – temperatura de operação

TiO_2 – óxido de titânio

v - volume

1- Introdução

Importantes e diversificadas são as aplicações tecnológicas e industriais das bentonitas, as quais são materiais amplamente utilizados na indústria por serem encontrados em abundância na natureza e pelo seu baixo custo. Muitas de suas numerosas aplicações estão associadas a sua capacidade adsorvente. Suas propriedades podem ser modificadas por tratamento térmico e/ou químicos. As argilas apresentam a vantagem de poder ser tratada por ácidos inorgânicos (H_2SO_4 , HCl) tornando-se argilas ativadas [RODRIGUES, LABORDE et al. 1999].

O processo de pilarização consiste da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da pilarização que é a intercalação dos cátions oligoméricos no espaço interlaminar por troca iônica e sua desidroxilação por tratamentos térmicos, formando assim os pilares entre as lamina da argila. Desde a aparição destes novos materiais, argilas pilarizadas, com propriedades de peneiras moleculares, têm sido submetidos a estudos tendendo a modificar suas propriedades texturais e estruturais com o objetivo de utiliza-las em adsorção e catálise [PONCELET *apud* STERTE, 1988].

Muitos processos petroquímicos de refinação do petróleo, como o craqueamento catalítico do gasóleo, reforma catalítica da nafta, desidrogenação do etilbenzeno, etc., são acompanhados pela formação de depósitos carbonáceos de alto peso molecular (coque), que é fortemente adsorvido na superfície bloqueando os sítios ativos do catalisador. Este coque causa uma diminuição na atividade do catalisador, refletida na queda de conversão dos produtos de interesse. Para manter as taxas de produção dentro dos limites desejados, o catalisador tem que ser regenerado, continuamente [HENRIQUES, 1998].

O Brasil possui depósitos de bentonita policatiônica na Paraíba, Paraná, São Paulo, Minas gerais, Piauí e Bahia. No nordeste brasileiro, na Província Estrutural da Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000 Km^2 , estendendo-se do estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, são registradas importantes ocorrências de

argilas esmectíticas terciárias da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravos, Lages e Juá, município de Boa Vista, estão localizados a 60 Km do município de Campina Grande no estado da Paraíba. A Paraíba tem sido o principal produtor deste material, onde hoje atuam seis empresas operando cerca de doze minas. Em 1995, a quantidade produzida nesse estado representou aproximadamente 87,3% do total da produção brasileira, sendo a parcela correspondente aos 12,7% restantes produzidas no estado de São Paulo, onde duas mineradoras detêm três concessões de lavra em atividade [SUMÁRIO MINERAL, 1996].

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam com propriedades catalíticas, como adsorventes e como descorante de óleo, principalmente quando modificadas, resultam em atração científica e industrial. O desenvolvimento deste trabalho deve-se aos fatos expostos, e tem como objetivos as seguintes etapas: 1) Realizar uma ativação ácida com HCl (3,0 M) sobre a bentonita, oriunda de Cubati, Paraíba. Os sólidos foram caracterizados por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de B.E.T); 2) Preparar a solução hidroxialumínica de concentração 0,2 M objetivando verificar a intercalação destes cátions na argila bentonita de Cubati através dos métodos de caracterização por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG); 3) Verificação da desativação do sistema (HZSM-5, 25%HZSM-5/BT, 50%HZSM-5/BT, BT) pelo coque formado durante a transformação da meta-xileno à 350°C. As amostras foram caracterizadas por Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET) e análise do teor em carbono.

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1- Argilas

Segundo CLARCK (1992), a argila é um material proveniente da decomposição, durante milhões de anos, das rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestres. Designação comum a silicatos de alumínio hidratados, que constituem os minerais ditos argilosos. Sedimento clássico predominantemente constituído por fragmentos inferiores a dois micra de diâmetro, e que, conforme o mineral argiloso existente, pode ser plástico. Atualmente, são conhecidas como:

- Argila Gorda: aquela em que predomina a alumina, e que por isso é mais plástica, razão pela qual os produtos cerâmicos que dela se obtêm estão geralmente mais sujeitos a deformações.
- Argila Magra: aquela em que predomina a sílica, e que fornece produtos cerâmicos mais porosos e quebradiços.

2.1.1- Classificação

A argila se classifica em dois tipos: Argilas Primárias e Argilas Secundárias ou Sedimentares. As primeiras são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, são pouco plásticas porém de grande pureza e possuem alto nível de fusão (CLARCK. K, 1992). Argilas secundárias ou sedimentares são aquelas, transportadas para distante da rocha mãe, pela água, e pelo vento e incluindo ainda o degelo. A água especialmente tritura a argila em partículas de diferentes tamanhos, fazendo com que as mais pesadas se depositem primeiro, as outras vão se depositando de acordo com seu peso pelo decorrer do caminho, sendo que as mais leves se depositam onde a água pára. As secundárias são mais finas e plásticas que as primárias, podendo no entanto, conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas [CLARCK. K, 1992].

2.1.2 -Tipos de Argila

Há uma grande variedade de materiais possíveis de classificação neste grupo, quase todos possuem composição semelhante, mas há pequenas variações (ver Figura 2.1). As argilas derivam em geral de rochas base do tipo cristalina e eruptiva como os feldspatos, granitos e basaltos que em um processo longo e lento de decomposição por efeito de agentes geológicos como vento, chuvas, temperaturas frias e quentes e a erosão pelas partículas de areia que carregadas pelo vento causam a fragmentação da rocha maciça em grãos de vários tamanhos (NORTHON, 1976).

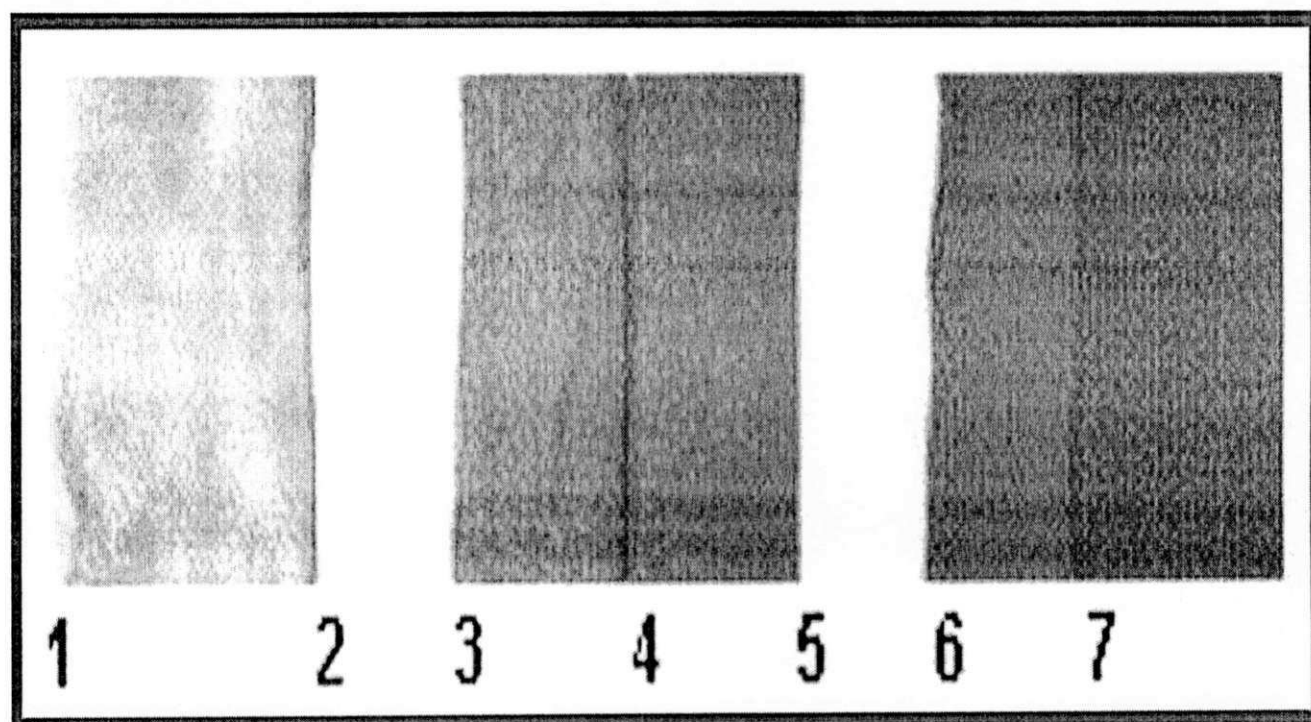


Figura 2.1 – Tipos de argilas. Fonte: COOLBEK, 1989.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------|
| 1 - Argilas para grés | 5 - Bentonita |
| 2 - Caulim ou argila da china. | 6 - Argila natural |
| 3 - Argila refratária | 7 - Argilas vermelhas |
| 4 - Argila de bola | |

- Argilas para grés: Argila de grão fino, plástica, sedimentária e refratária - que suporta altas temperaturas. Vitrificam entre 1250 - 1300°C. Nelas o feldspato atua como material ligante (fundente). Após a queima sua coloração é variável, vai do vermelho escuro ao rosado e até mesmo acinzentado do claro ao escuro [CLARCK K, 1992].
- Caulim ou argila da china: Argila primária, utilizada na fabricação de massas para porcelanas. É de coloração branca e funde a 1800°C - pouco plástica, deve ser moldada em moldes ou formas pois com a mão é impossível [CLARCK K, 1992].
- Argila refratária: Argila que adquire este nome em função de sua qualidade de resistência ao calor. Suas características físicas variam, umas são muito plásticas finas, outras não. Apresentam geralmente alguma proporção de ferro e se encontram associadas com os depósitos de carvão. São utilizadas nas massas cerâmicas dando maior plasticidade e resistência em altas temperaturas, bastante utilizadas na produção de placas refratárias que atuam como isolantes e revestimentos para fornos [CLARCK K, 1992].
- Argilas de bola (Ball Clay): São argilas secundárias muito plásticas, de cor azulada ou negra, apresenta alto grau de contração tanto na secagem quanto na queima. Sua grande plasticidade impede que seja trabalhada sozinha, fica pegajosa com a água. É adicionada em massas cerâmicas para proporcionar maior plasticidade e tenacidade à massa. Vitrifica aos 1300°C [CLARCK K, 1992].
- Bentonita: Argila vulcânica muito plástica, contém mais sílica do que alumínio, se origina das cinzas vulcânicas. Apresenta uma aparência e tato gorduroso, pode aumentar entre 10 e 15 vezes seu volume ao entrar em contato com a água. Adicionada a argilas para aumentar sua plasticidade. Funde por volta de 1200°C. É uma argila coloidal composta principalmente por montmorilonita que incha em contato com umidade. A bentonita é a base essencial da maioria das lamas de perfuração e transfere para a lama propriedades tais como a tixotropia (fenômeno que viscosidade diminui quando são agitados), apresentam certos líquidos cuja

formadora de gel que não é corrosivo, não abrasivo e lubrificante [CLARCK K, 1992].

- Argila natural: É uma argila que foi extraída e limpa, e que pode ser utilizada em seu estado natural, sem a necessidade de adicionar outras substâncias [CLARCK K, 1992].
- Argilas vermelhas: São plásticas com alto teor de ferro resistem a temperaturas de até 1100°C porém fundem em uma temperatura maior e podem ser utilizadas com vidrados para grés (arenito). Sua coloração é avermelhada escuro; quando úmida chegando quase ao marrom [CLARCK K, 1992].

2.1.3 - Aplicações industriais das argilas

As argilas industriais são vastamente utilizadas na fabricação de massas para porcelanas, na produção de placas refratárias que atuam como isolantes e revestimentos de fornos e como base essencial na maioria das lamas de perfuração usadas em poços de petróleo, como é o caso da argila denominada de bentonita.

2.2 - Argilas Montmoriloníticas

A bentonita é predominantemente constituída por montmorilonita. É uma argila coloidal composta principalmente por montmorilonita que incha em contato com umidade. A argila é um silicato de alumínio hidratado coloidal, composto por alumínio (óxido de alumínio), sílica (óxido de silício) e água [CHAGAS, 1996].

Uma partícula de argila é formada por uma molécula de alumínio - que contém dois átomos de alumínio e três de oxigênio, duas moléculas de sílica - que contém um átomo de silício e dois de oxigênio, e duas moléculas de água - com dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio [SEDIN, 1965].

Os minerais deste grupo (família 2:1) têm uma estrutura em forma de grade e possuem duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica que estão unidas entre si através de oxigênio que são comuns às folhas. Os minerais deste grupo

são especialmente abundantes nas argilas derivadas de cinzas vulcânicas intemperizadas¹ (bentonita). Suas características técnicas mais relevantes citadas na literatura [CLARCK, 1992. COOLBEK J, 1989. LEACH B, 1981. NORTHON F. H, 1976] são:

- alta plasticidade,
- medianamente retraídas;
- muito instáveis
- quando submetidas a fortes rachaduras se encontram em processo de secagem.

Sua estrutura lamelar é composta por duas camadas de silício tetraédrico e uma camada de alumínio octaédrico de poros médios. Estas lâminas individuais podem apresentar substituições isomorfas (fenômeno apresentado por substâncias diferentes que cristalizam no mesmo sistema com a mesma disposição e orientação dos átomos, das moléculas ou dos íons) em suas camadas. Principalmente na camada octaédrica, Al^{+3} por Mg^{2+} e, menos freqüentemente Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica, nas quais é conferida a estrutura uma carga negativa permanente que é contrabalançada por cátions alojados no espaço entre camadas [SEDIN,1965. GRIM, 1968].

Unidades Estruturais Esmectíticas - Montmorilonitas

As argilas esmectíticas (montmorilonitas, constituída pela família 2:1) brasileiras estudadas são geralmente policatiônicas, nas quais os cátions predominantes, em geral, são o cálcio e o magnésio.

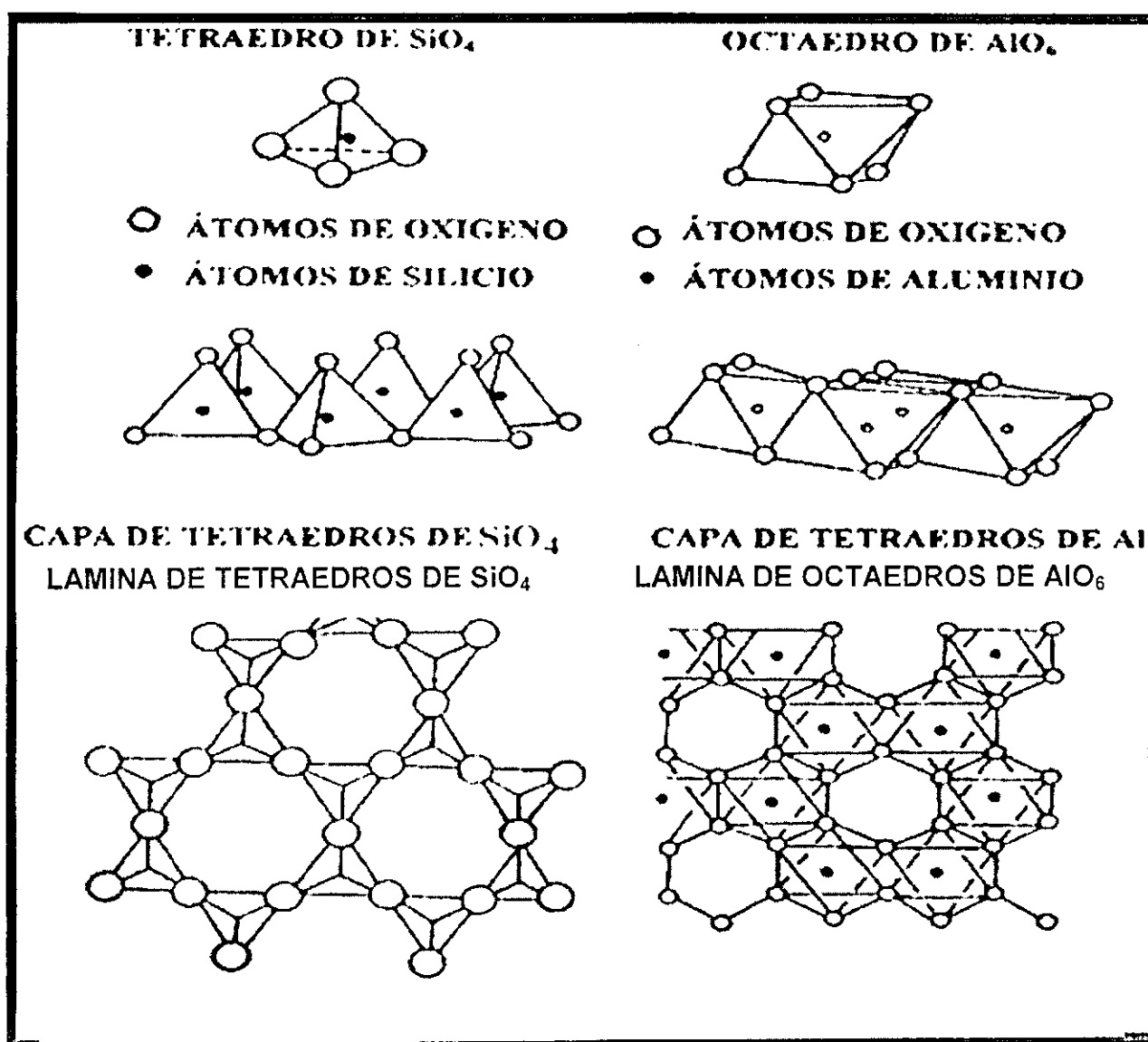


Figura 2.2 – Unidades estruturais dos minerais argilosos. Fonte: PERGHER (1993).

A única argila brasileira que contém quantidade apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista no estado da Paraíba. Neste município, são encontradas as maiores reservas brasileiras destas argilas (CARVALHO *et al* 1992). A fórmula teórica do grupo da montmorilonita é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n =água interlaminar), porém os

argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido às substituições isomórficas no reticulado cristalino e a presença dos cátions trocáveis (GRIM, 1968).

2.2.1 - Aplicações Industriais das argilas montmoriloníticas

As argilas esmectíticas segundo VOLZONE (1997), são amplamente usadas em aplicações tecnológicas e industriais, como por exemplo, podemos citar:

a) Para usos em larga escala:

- Como aditivos para cimentos, concretos e argamassa (engenharia civil).
- Como agente descorante, após ativação de óleos vegetais, animais e minerais.
- No espessamento de tintas.
- Em cerâmicas e esmaltes.
- Em papel.
- Para prevenir aglomeração de polpa de ceras e resinas etc (PERGHER 1993. KLOPROGGE *et al.* 1997. ZIELKE *et al.* 1988. PEREIRA *et al.* 2000. ZURITA 1996. TZOU 1988. CHENG *et al.* 1996. STERTE 1988).
- Como areia de moldes em fundição.
- Na peletização de minerais.
- Na perfuração de poços de petróleo.
- Adsorção de impurezas em azeite.
- Clarificação de vinhos.
- Pesticidas.
- Catálise e como adsorventes.

b) Para usos em menor escala:

- Cosméticos
- Pinturas
- Adesivos

- Detergentes
- Agente emulsionante e sabões.

2.3 - Ativação Ácida de Argilas

O processo de ativação é o tratamento físico ou químico aplicado a certos tipos de argilas para desenvolver a capacidade para adsorver impurezas em óleos (vegetais, animais e petróleo). De acordo com Gregg, o termo atividade denota (superfície) reatividade , química e físico-química para aumentar a área superficial do sólido. A preparação de um sólido ativo ou a ativação de um sólido é realizada para uma variedade de objetivos: para uso como adsorvente de gases ou para substâncias em solução; para uso como catalisadores; ou ainda para obter uma alta velocidade de reação ou dissolução em algum processo químico industrial ou reações químicas.

2.3.1- Aplicações industriais de argilas ativadas

As bentonitas são materiais amplamente utilizados na indústria. Muitas de suas numerosas aplicações estão relacionadas à sua capacidade adsorvente, ou seja, fixação de moléculas de uma substância (o adsorvato, substância adsorvida) na superfície de outra substância (o adsorvente). Esta propriedade pode ser melhorada por tratamento térmico ou químico[RODRIGUES e LABORDE, 1999].

Diversos estudiosos (SYCHEV et al. *apud* SINGH (1991), BARTLEY (1988), FIGUEIRAS et al. (1989), TORRES et al. (1992), SHABTAJ (1984), STERTE (1991), BURCK (1988), BRECK (1984), têm observado que a atividade catalítica dos produtos resultantes cresce com o aumento da concentração ácida até um certo limite, o que indica que estes materiais chegam a atingir uma transformação ótima em sua composição química e estrutural, a atividade máxima.

Segundo ALVAREZ (1962) e Colaboradores aumentando-se a concentração do ácido aumenta-se a intensidade do ataque do material argiloso, favorecendo o aumento da extração dos óxidos de alumínio e magnésio, que constituem uma das camadas que formam as lâminas elementares da montmorilonita e outros minerais.

Em 1986, VALENZUELA, SOUZA SANTOS e MENDIORIZ et al. (1993) observaram a destruição da camada octaédrica (2 a 18%) provocada pelo ataque ácido (HCl) em temperatura ambiente e em temperatura de ebulição, o ataque ácido destruiu a referida camada em 23 a 35%.

Do ponto de vista estrutural, após tratamento químico (HCl, com concentrações variando de 0,5 a 3,0 M), os resultados de difração de raios-X demonstrarem que à medida que ocorreu um aumento da concentração do ácido, o pico ($2\theta = 8,70$) característico da montmorilonita tendeu a diminuir até desaparecer [RODRIGUES 1999].

SILVA (1998) estudou o tratamento do ácido clorídrico (HCl) na argila esmectita vermelha e concluiu que o ataque ácido alterou parcialmente a estrutura da montmorilonita. Porém, a argila tratada apresentou melhores resultados catalíticos do que a argila no seu estado natural. RODRIGUES em 1999, ao realizar um ataque ácido com HCl (3,0M) na caulinita de Allhandra-PB verificou que este tratamento proporcionou um aumento na área específica da amostra e conseqüentemente um melhor desempenho nas propriedades catalíticas..

2.3.2 - Argilas Pilarizadas

O processo de pilarização consiste da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da pilarização propriamente dita que é a troca de cátions naturais da argila pelos oligômeros (espécies em solução) preparados (PERGHER, 1993; SUN GIDA et al, 1987). A literatura sobre argilas pilarizadas e suas aplicações é vasta. De acordo com VOLZONE (1997), as etapas para o processo de pilarização podem ser divididas em quatro: A primeira é a preparação da solução com os agentes intercalantes, a segunda é a preparação da suspensão da argila, a terceira etapa é a intercalação ou formação do OH-cátion-argila, que é a relação cátion/argila e por último, a obtenção dos pilares por tratamento térmico. BURCK (1988) editou uma série de trabalhos cobrindo a história, preparação e propriedades destes compostos. Segundo SOUZA SANTOS e VIEIRA COELHO (1988) bem como PERGHER (1993) que também apresentaram revisões e referências sobre o assunto.

Segundo SOUZA SANTOS e VIEIRA COELHO (1988) e PIRES (2001), as variáveis envolvidas no processo de pilarização de uma forma geral são: as propriedades do

argilomineral como composição e localização de carga na camada; as condições do processo de troca catiônica ou de pilarização propriamente dita; as condições de preparação da solução oligomérica e os tratamentos posteriores como as lavagens (com água deionizada e álcool) e a forma de secagem.

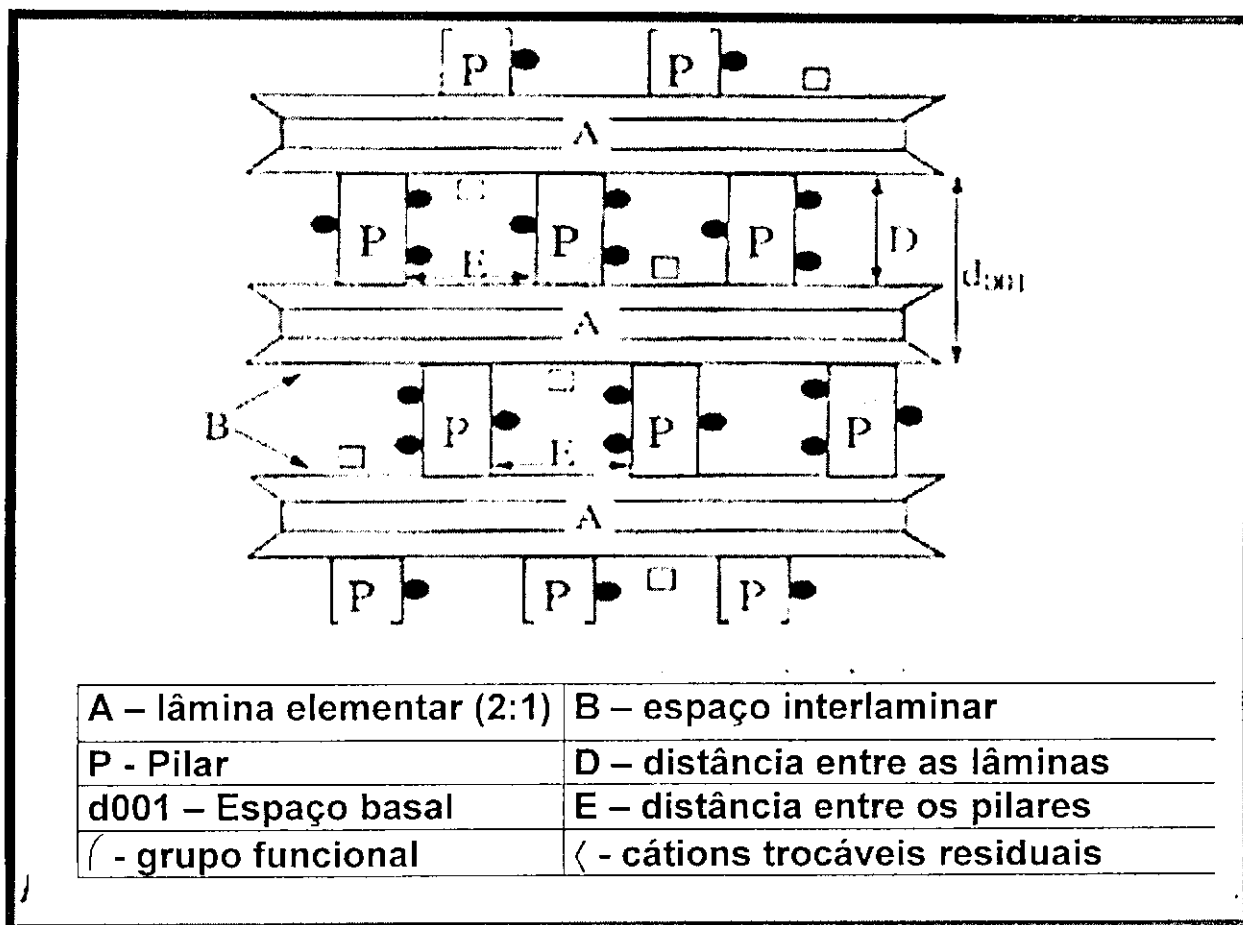


Figura 2.4 – Esquema de uma argila (2:1) expandida e intercalada.

Fonte: PERGHER (1993).

Diferentes espécies de esmectitas, que por suas propriedades de troca iônica e expansibilidade podem dar origem a PILCs, resultam da substituição isomórfica dos átomos de alumínio e silício por átomos de menor valência, com a criação de cargas negativas nas camadas as quais são contrabalançadas por cátions interlaminares. Das esmectitas, pela sua abundância, a mais usada é a montmorilonita. Esta, tal como a hectorita, a qual não tem alumínio, apresenta fundamentalmente substituições isomórficas

na camada octaédrica e, conseqüentemente, tem a carga elétrica mais localizada no interior das camadas. Pelo contrário na beidelita e na saponita as cargas negativas localizam-se fundamentalmente nas folhas tetraédricas, ou seja, no exterior das camadas [MOTT 1988 e PIRES 2000].

O espaçamento entre lâminas empacotadas face a face é conhecido como espaçamento basal e varia com o tipo de cátion trocável e a presença de outras moléculas no espaço interlaminar de uma determinada argila (MORTHAND, 1997). A temperaturas elevadas, estas moléculas são expelidas, ou seja, os cátions trocáveis são colocados para fora com a conseqüente redução do espaçamento basal, inviabilizando o acesso de outras moléculas ao espaço (Figura 2.4). A substituição dos cátions trocáveis da argila por outros de tamanho maior impede o fechamento total do espaço interlamelar (B) [PERGHER 1993].

Cátions apropriados para este processo de substituição originam-se de íons metálicos hidrolizáveis e oligomerizáveis em soluções aquosas, dos quais alumínio tem sido o mais utilizado. A intercalação dos cátions oligoméricos no espaço interlaminar por troca iônica e sua desidroxilação por tratamentos térmicos, conduz à formação de pilares entre as lâminas da argila, e é conhecida por pilarização. O material resultante é chamado de pilarizado (Figura 2.4) (PONCELET *apud* STERTE (1988), BRECK *et al.* (1992), SILVA e GARLA (1991)).

Produzem-se argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos como de polihidroxicátions que por aquecimento posterior geram compostos estáveis. A preparação do agente pilarizante pode ser realizada por síntese interna ou externa. Na síntese interna o agente pilarizante é preparado no espaço interlaminar da argila, a formação da estrutura laminar é gradual e pode ser considerada como um processo natural simulado. Na síntese externa o agente pilarizante é preparado separadamente, e com a continuação, esses cátions são trocados com os que estão presentes na argila [VOLZONE 1997].

A reação de troca é rápida, por isso, é possível utilizar ambas as sínteses, externa e interna. Para produzir argilas pilarizadas, a síntese externa é a mais adequada, pois é a que tem grande versatilidade e admite a preparação do agente pilarizante em um sistema puro, sobre condições controladas [PERGHER 1993].

Na literatura aparecem argilas pilarizadas com hidróxidos e compostos organometálicos de íons dos mais diversos elementos químicos (Al [LAHAV 1978, OCCELLI 1983, SHABTAJ 1984, TORARZ 1985, PLEE *et al.* 1985, SINGH 1991, SUZUKI 1988, FIGUEIRAS *et al.* 1990, LEYVA *et al.* 1990, MALLA 1990, PESQUERA *et al.* 1991, STERTE 1996, BAGSHAW 1993, MENDIOROZ *et al.* 1993, TRILLO *et al.* 1993, CHEVALIER *et al.* 1994, GIL 1995, MOKAIA 1995, PINNAVAIA 1983, TICHIT 1990, AUER 1993, YAMANAKA 1978, BRINDLEY 1977], Fe [STERTE 1988], Ni [SUN GIDA *et al.* 1987], Ti [TRILLO *et al.* 1993, AUER 1993, ADMAIA 1993, BERNIER 1991, LIN 1993, CASTILLO 1993, TZOU 1988], Cr [YAMANAKA 1978, BARTLEY 1988, FIGUEIRAS 1990], Bi, Zr [TRILLO *et al.* 1993, PINNAVAIA 1986, YAMANAKA 1978, BRINDLEY 1977, TORRES 1991 e outros, STERTE 1986, BATHIA 1989], U, Mn, V, Nb) originando, depois de uma calcinação, óxidos estáveis do cátion correspondente.

Os materiais intercalados e pilarizados em outros estudos realizados e registrados na bibliografia deste trabalho apresentam espaçamentos basais que variam de 16.4 a 28.4 Å. As áreas BET calculadas através de análises de adsorção de N₂ de 200 a 500 m²/g. Os resultados de estudos anteriores são variados, mostrando que as condições de preparação influenciam no resultado do produto final.

2.4 - Agentes pilarizantes

Uma grande variedade de cátions polinucleares tem sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas. Os parâmetros mais importantes que afetam a formação das propriedades destes cátions polinucleares são (BURCK, 1988):

- A concentração do íon metálico.
- A basicidade em grau de hidrólise ($r = OH/M$).
- Temperatura de preparação.
- Tempo e temperatura de envelhecimento.
- Método de preparação.

2.4.1 - Óxidos de alumínio

Segundo PINNAVAIA (1984), dois tipos de pilares reativos a base de alumínio podem ser utilizados na pilarização de argilas. O primeiro consiste numa solução conhecida como cloridrato de alumínio (ACH) que é um produto comercial preparado por reação de AlCl_3 aquoso com Al metal, enquanto que o segundo é uma solução a base de AlCl_3 hidrolizado preparado à uma relação molar OH/Al entre 1.0 e 2.5 [TICHIT *et al* 1990]. A forma exata destas espécies não é conhecida. Sabe-se que a espécie existente em maior quantidade é a do íon de Keggin (TICHIT 1990, JOHANSSON 1960, PLEE *et al* 1997) $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{+7}$.

A Figura 2.4.2 (esquema do íon keggin [TICHIT 1990, MING-YUAN 1988, AUER 1993] ilustra a estrutura deste íon onde um Al ocupa uma posição central no tetraedro com 4 oxigênios (AlO_4) e os doze restantes ocupam posições octaédricas definidas por grupos OH e moléculas de H_2O . O tamanho deste cátion é compatível com a distância de 8 a 10Å , usualmente observada nos produtos pilarizados) [AUER 1993].

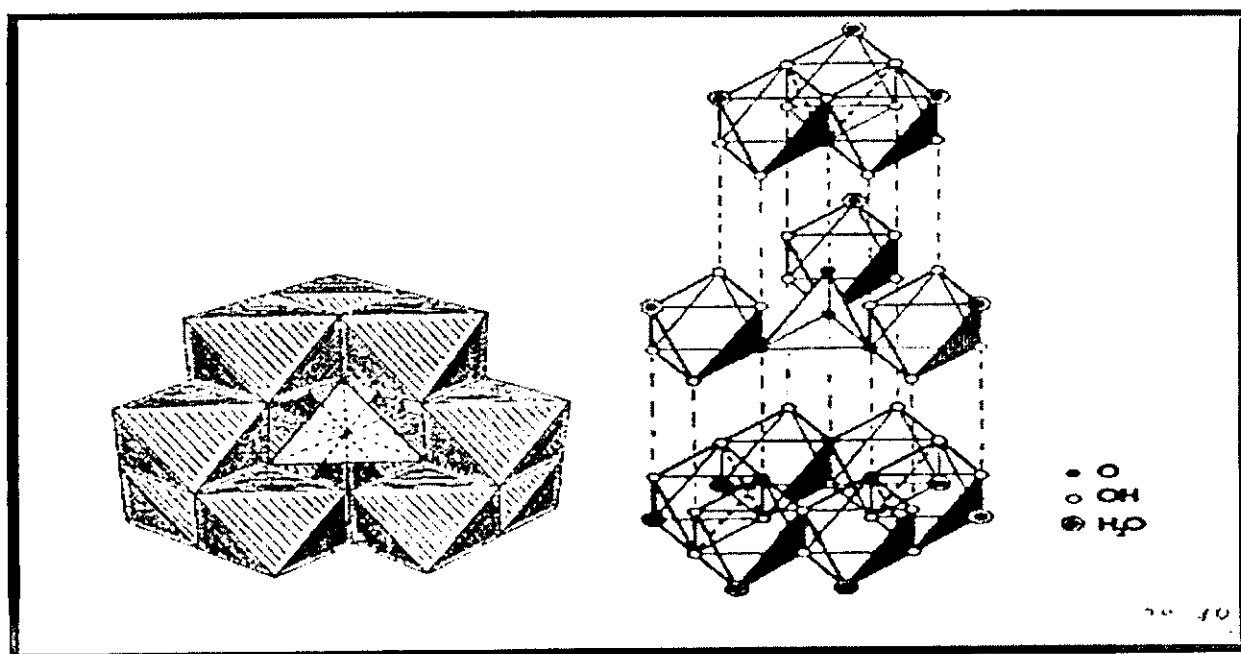


Figura 2.4.2 – Esquema da estrutura do íon Keggin (Al_{13}).

Fonte: H. AUER, 1993.

2.4.2 - Aplicações Industriais das Argilas Intercaladas e Pilarizadas

Segundo VOLZONE (1997), as PILCs têm suas aplicações em processos catalíticos de natureza ácida. Os estudos de adsorção estão relacionados com aplicações em separação de gases tem sido iniciado a cerca de 10 anos. As características ácidas da esmectita para o seu uso em catálise se obtêm por:

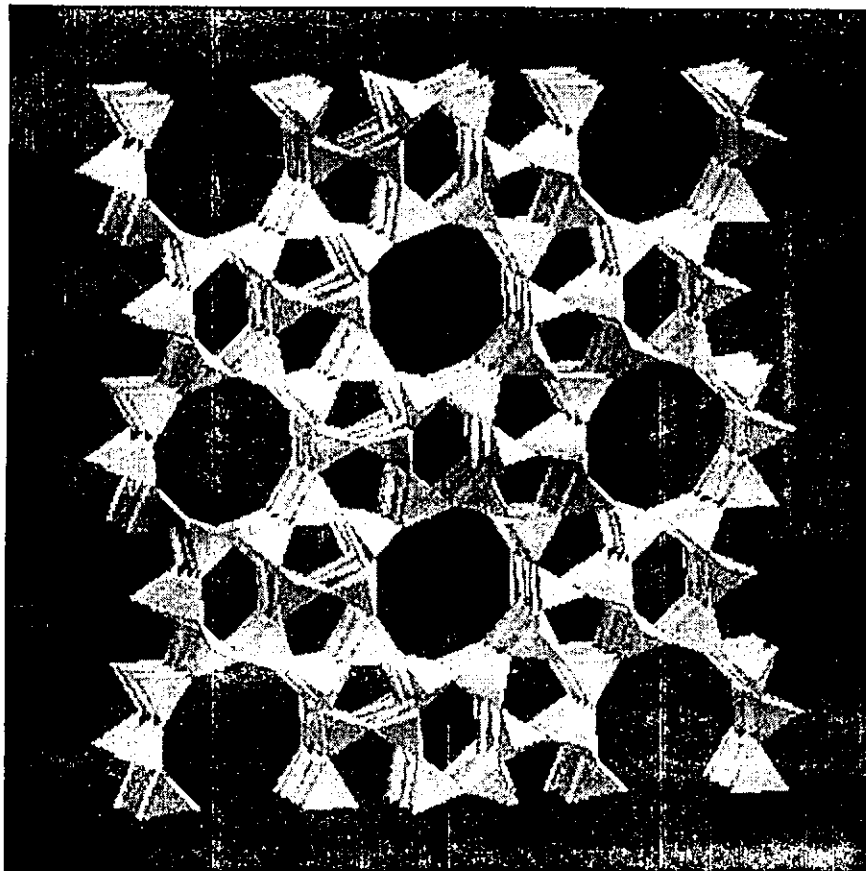
- Tratamento de troca com diferentes cátions;
- Tratamento de ativação ácida; e
- Por intercalação de pilares (PILCs).

2.5 - Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos construídos pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 ($T=Si$ ou Al) unidos entre si através de átomos de oxigênio (BRECK D.W,1984, GIANETTO G.P 1990).

2.5.1 - Estruturas zeolíticas

Nas zeólitas a unidade estrutural básica ou unidade primária de construção é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente de Si e Al. É difícil a construção de uma estrutura espacial contínua através de uma simples combinação de tetraedros SiO_4 e AlO_4 . No caso da zeólita HZSM-5 a combinação das lâminas ocorre de forma tal que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas [SATTERFIELD 1990].



A Figura 2.6 - Estrutura da zeólita ZSM-5 ou MFI

A Figura 2.6 mostra que a estrutura resultante é tridimensional de simetria ortorrômbica e apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam, com aberturas formadas por dez átomos de oxigênio.

2.5.2 - Aplicações Industriais das zeólitas

- Como adsorventes

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros (por isso o nome peneiras moleculares) isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação [Gianetto G.P, 1990].

- Como trocadores iônicos

Silicoaluminatos muito rico em alumínio tais como as zeólitas A e X são usadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza da água doméstica e industrial e para purificação de águas. Esta capacidade de intercâmbio nas últimos tempos se tem aproveitado para utilizar certas zeólitas como suporte de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos [Gianetto G.P, 1990].

- Como catalisadores e suporte de catalisadores

Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. O emprego de catalisadores convencionais, espécies químicas que aceleram a velocidade da reação e não são consumidos no processo, por zeólitas em numerosos processos é devido a melhorias na atividade e seletividade. Estas melhorias estão relacionadas com a acidez e a estrutura cristalina que pelo tamanho de seus poros exercem uma seletividade geométrica ou de forma tanto em produtos de reações como nos estados de transição (SERVIN R, 2001).

2.5.3 - Propriedades físicas das zeólitas

Segundo BRECK (1984), as propriedades físicas mais importantes das zeólitas são:

- Alto grau de hidratação
- Baixa densidade e um grande volume de vazios quando se desidrata
- Estabilidade de sua estrutura cristalina
- Propriedades de troca de cátions
- Apresenta canais uniformes classificados nos canais hidratados
- Possui grande habilidade de absorver gases e vapores
- Propriedades catalíticas.

2.6 - Desativação de Catalisadores

Muitos processos petroquímicos de refinação do petróleo, como o craqueamento catalítico do gasóleo, reforma catalítica da nafta, desidrogenação do etilbenzeno, etc., são acompanhados pela formação de depósitos carbonáceos, que são fortemente adsorvidos

na superfície e bloqueiam os sítios ativos do catalisador. Este coque causa uma diminuição na atividade do catalisador, que é refletido por uma queda na conversão dos produtos de interesse. Para manter as taxas de produção dentro dos limites desejados, o catalisador tem que ser regenerado, continuamente. Em torno de 1940, foram desenvolvidas técnicas como operações com leito fluidizado, com a finalidade de regeneração contínua do catalisador (FROMENT, 1990).

Se a desativação for rápida, causada por uma deposição e bloqueamento físico da superfície, o processo é comumente chamado de incrustação e a remoção desse sólido é denominada regeneração. A deposição de carbono durante o processo de quebra catalítica é um exemplo comum de incrustação.

Caso a superfície do catalisador seja lentamente modificada por adsorção química nos locais ativos de materiais cuja remoção é difícil, o processo é freqüentemente denominado envenenamento. A restauração da atividade, quando possível, é chamada de reativação. Se a adsorção é reversível, uma mudança nas condições de operação pode ser suficiente para reativar o catalisador. Caso ela seja irreversível, tem-se um envenenamento permanente. Isso pode exigir um tratamento químico da superfície ou uma reposição completa do catalisador gasto (GUINET et al, 1989).

Existem muitos exemplos de reações nas quais os catalisadores perdem sua atividade com o decorrer do tempo de reação por deposição sobre sua superfície, de uma camada com filme de altos polímeros (coque). É o caso dos catalisadores de craqueamento, do ácido fosfórico na polimerização dos butenos, do cobre na desidrogenação. Geralmente estes filmes são eliminados por combustão controlada (regeneração) (CIOLA, 1981).

2.6.1 - Formação do Coque

Todas as reações de combinações orgânicas em catalisadores sólidos são acompanhadas pela formação de subprodutos pesados que são depositados na superfície do catalisador e provocam a desativação (BARBIER, 1986).

Na maioria dos processos industriais, a formação de subprodutos pesados que permanecem nos poros ou formam um depósito na superfície externa, é o principal responsável pela desativação da zeólita. Estes subprodutos são definidos como "coque"

que são compostos aromáticos pesados, polinucleares, responsável pela desativação da maioria dos catalisadores.

A formação do coque e sua composição dependem de vários parâmetros, tais como: tipo de estrutura (porosa), sítios ativos, natureza dos reagentes, temperatura, pressão, etc.

Nas reações catalisadas por zeólitas, a deposição do coque ocorre dentro dos poros e/ou na superfície externa. Entretanto, caso o tamanho dos intermediários e estados de transição envolvidos na formação das moléculas de coque estejam próximos ao tamanho disponível junto aos sítios ácidos (cavidades, interseção de canais), impedimentos estéricos poderão limitar a formação destes intermediários (seletividade de forma). Essa limitação não ocorre só por causa do tamanho relativo dos intermediários e cavidades, mas também por suas formas, causando assim, obstruções que limitariam a formação do coque, explicando a razão da produção do coque no craqueamento catalítico é menor sobre zeólitas de menor tamanho de poros (GUISNET et al, 1989).

A estrutura porosa tem uma finalidade marcante no efeito da desativação por coque. As zeólitas, por terem uma estrutura porosa perfeitamente definida, são os sólidos ideais para o estudo do bloqueio dos poros pelo coque e, em particular, para estabelecer a relação entre as características da estrutura porosa e o efeito da desativação das moléculas de coque. Um ponto marcante é que os compostos responsáveis pela desativação das zeólitas (coque) podem estar situados dentro dos microporos e/ou na superfície externa. O efeito desativador do coque é mais pronunciado quando a desativação é devido ao bloqueio dos poros do que devido à cobertura do sítio (BIBBY, 1986).

ROLLMAN e WALSH (1987), mostrou que a formação do coque acontece de forma seletiva: a tendência do coque é uma propriedade intrínseca da estrutura do poro da zeólita. Assim quanto menor o tamanho do poro menor será o rendimento do coque no craqueamento de hidrocarbonetos (ROLLMAN, 1977).

MORIN (1997), estudou a influência do coque depositado sobre a seletividade da transformação do meta-xileno a 623 K. Para este estudo foram utilizadas zeólitas comerciais faujasitas com razões Si/Al entre 4 e 100. Todas as amostras desativaram rapidamente por formação de coque.

2.6.2 - Caracterização do Coque

Até recentemente a caracterização do coque estava freqüentemente limitada à medida da relação atômica H/C. Para isto, foi mostrado que os subprodutos pesados responsáveis pela desativação da zeólita (coque), nem sempre são poliaromáticos. Além disto, o valor da razão H/C é freqüentemente ambíguo no caso de catalisadores zeolíticos. O coque formado no interior e exterior dos poros, com diferentes composições podem coexistir na mesma zeólita, e o seu significado depende das características da zeólita (estrutura de poro, acidez) e das condições operacionais (temperatura, tempo de reação).

O princípio básico para o conhecimento do modo de desativação através do coque, é de estabelecer a composição do coque. Porém, não é fácil determinar a sua composição porque o coque é uma mistura complexa, difícil de separar da zeólita. Geralmente, são utilizados métodos de caracterização "in situ" mas eles fornecem apenas informações sobre a natureza do coque (identidade química) e não permite obter a distribuição dos componentes do coque (GUISNET, 1989).

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

Este capítulo está subdividido em duas partes. Em materiais mencionaremos os componentes utilizados no trabalho experimental. Em métodos descreveremos a ativação e intercalação de pilares em uma bentonita oriunda de Cubati, desativação de catalisadores Bentonita/HZSM-5 ensaios de caracterização realizados e as condições empregadas.

3.2 - Materiais

Para a etapa de ativação e intercalação de pilares foi utilizada uma bentonita, oriunda do município de Cubati que dista 65 Km de Campina Grande no estado da Paraíba. Na etapa da desativação foi utilizada uma bentonita proveniente do município de Boa Vista, Paraíba.

A Tabela 3.2 lista todos os equipamentos, reagentes químicos e materiais de laboratório usados neste trabalho.

Tabela 3.2 – Materiais utilizados

Equipamentos	Reagentes químicos	Materiais utilizados no laboratório
Agitador-aquecedor (QUIMIS)	HCl (MERCK)	Balão Volumétrico
Balança analítica digital (GEHAKA)	AlCl ₃ (LABSYNTH)	Becker
Bomba a vácuo – (QUIMIS)	NaOH em lentilhas (VETEC)	Espátula
Deionizador (PERMUTION)	Água deionizada	Pisseta
	Álcool Etilico 95% (VETEC)	Proveta
	Al(NO ₃) ₃ anidro (VETEC)	Pipeta
	-	Papel filtro (FRAMEX)
	Meta-xileno (MERCK 99%)	Papel medidor de pH (MERCK)
	-	Gás nitrogênio (WHITE MARTINS)

3.3 - Métodos

3.3.1 - Ativação ácida da Bentonita de Cubati com HCl (3,0M)

3.3.1.1 - Preparação das Amostras

Inicialmente foi preparada solução de ácido clorídrico (HCl) a 3 M e adicionada a bentonita (50g), que foi homogeneizada no agitador, com temperatura de aproximadamente 70°C por 30min. A solução filtrada e lavada com água deionizada tem o valor do seu pH medido em torno de aproximadamente 7,0.

A amostra lavada foi colocada na estufa por cerca de 12 horas na T de 130° C, e depois do resfriamento foi triturada e moída. Em seguida, submetida a Análises química e Análise textural.

- **Caracterização**

- a) Análises Químicas (FRX)
- b) Análise Textural – Método de B.E.T.

3.2.2-Intercalação e Pilarização com polihidroxicações de alumínio da bentonita de Cubati

3.2.2.1- Intercalação

Foi adicionado o agente pilarizante (solução hidroxialumínica) devidamente envelhecido à suspensão da bentonita, colocado novamente sob agitação mecânica à 25°C de temperatura ambiente por duas horas. Seguindo com a preparação, a suspensão da bentonita foi filtrada. O material foi lavado com água deionizada.

3.2.2.2 - Solução de oligômeros de alumínio (agente pilarizante)

A solução de NaOH a 0,2 M foi adicionada à solução de AlCl₃ (0,2 M) com taxa de 10 ml/min, sob agitação mecânica à temperatura ambiente (25°C), com um valor de pH igual a 4. A mistura foi envelhecida por 144 h, sob agitação mecânica e em 25°C. Após esse período o valor de pH estava próximo de 5.

3.2.2.3 - Suspensão

A bentonita de Cubati foi transferida para um balão volumétrico; adicionada a ela 750 ml de água deionizada, obtendo-se então uma concentração de suspensão de 1 g de argila seca em 10 ml de água, que foi mantida sob agitação mecânica à temperatura ambiente (25° C).

3.2.2.4- Lavagem e Secagem

O material lavado foi dividido em duas partes: a primeira foi lavada com mais 375 ml de água deionizada e a segunda parte com 375 ml de álcool etílico. Ambas as partes foram secas por liofilização (processo de secagem e de eliminação de substâncias voláteis realizados à temperatura 25° C e sob pressão atmosférica).

Depois de seco o material foi moído e peneirado (USS malha nº 200) e acondicionado em sacos plásticos, etiquetados e enviados para caracterização através do método de fluorescência de raios-X, análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial. A metodologia utilizada para intercalação da bentonita está ilustrada por fluxograma, através da Figura 3.2.

- **Caracterização**

a) Análises Químicas (FRX)

b) Análise Termogravimétrica e Termo Diferencial (ATG/ATD)

3.3 - Pilarização

Inicialmente a argila foi submetida a uma troca iônica por sódio. Com a argila previamente sódica foi preparada em um recipiente fechado, uma dispersão de 2 g de

argila /1L de água destilada, a qual permaneceu em repouso por 7 dias. A mesma era agitada diariamente visando facilitar a dispersão das partículas.

Após o período de repouso, iniciou-se a preparação do agente pilarizante, o qual foi preparado pela adição das soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ anidro 0,2 M e NaOH a 0,5 M, agitados aproximadamente por 5 min e levados a uma estufa a 130°C , para maturar, durante duas horas. Terminado o tempo de maturação do agente pilarizante, o mesmo foi colocado aos poucos (gota a gota - com o auxílio de uma bureta) à dispersão de argila/água, a qual encontrava-se sob agitação mecânica constante. A dispersão então, sofreu um processo de intercalação de íons, no qual foi verificado visualmente pelo estado de floculação apresentado pela argila. Deixou-se em repouso por 12h.

Após 12 horas, aproximadamente, a argila foi filtrada utilizando uma bomba à vácuo e a lavada com 5 litros de água destilada. Em seguida foi colocada para secar em estufa a 110°C por 24 h.

- **Caracterização**

- a) Difração de Raios-X (DRX)

3.3.1-Desativação dos catalisadores Bentonita/HZSM-5 durante a isomerização da meta-xileno.

3.3.2 - Preparação dos catalisadores para desativação

A argila bentonita de Boa-Vista tratada com HCl foi preparada seguindo procedimentos descritos por SILVA, 1998, e a zeólita HZSM-5 utilizada foi fornecida pela Zeolyst. Foram preparadas duas misturas do sistema catalítico 25% BT/HZSM-5, 50% BT/HZSM-5 e os materiais puros HZSM-5 e BT, totalizando 4 amostras.

3.3.3 - Avaliação catalítica – Isomerização do meta-xileno

Na reação de isomerização do meta-xileno, utilizou-se 200 mg do catalizador que foi levado ao aquecimento no forno elétrico à 350°C com velocidade de aquecimento de 5°C/min e tempo de reação de 30min. O reagente utilizado foi o meta-xileno com um fluxo de alimentação de 8 ml/h e fluxo de N₂ de 100 ml/min.

- **Caracterização**

- a) Análise do teor de carbono
- b) Análise textural – Método de B.E.T.

3.4 - Caracterização

3.4.1 Análises Químicas (FRX)

Análise da composição das argilas, ou seja o quanto dos teores de Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃, K₂O, SO₃, MgO, Mn₂O₃, TiO₂, P₂O₅, e Na₂O, estão presentes na amostra, 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.

3.4.2- Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

A análise térmica diferencial é um método que consiste no aquecimento, à velocidade constante, de uma argila com a substância termicamente inerte (geralmente

o coríndon ou óxido de alumínio-alfa), registrando as diferenças de temperatura entre o padrão (inerte) e a argila em estudo (ABC), em função da temperatura.

Quando transformações endotérmicas e exotérmicas ocorrem, elas são registradas como picos (deflexões em sentidos opostos) nos termogramas.

A análise termogravimétrica determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. A curva resultante fornece informações sobre estabilidade térmica, composição da amostra inicial e composto intermediários que porventura se formem no decorrer da análise.

O equipamento utilizado foi BP3000-engenharia que operou sob atmosfera ambiente.

3.4.3 -Análise Textural – método de B. E.T

As áreas superficiais das amostras foram determinadas utilizando-se um ASAP 2000 da micrometrics. As condições de pré-tratamento foram de 1 hora sob vácuo à 90°C, seguido de 4 horas sob vácuo à 350°C. As condições de análise foram de 2 horas e 25 minutos, o tempo de equilíbrio de 4 segundos, utilizando uma massa de catalisador de 0,1 g e o absorvato N₂.

3.4.4 - Análise do teor de carbono

Após a desativação, as amostras foram recuperadas para análise do teor de carbono. O teor em carbono dos catalisadores coqueificados foram analisados por combustão total a 1293 K sob fluxo de hélio e oxigênio com um analisador Thermoquest NA2100. O CO₂ produzido pela combustão é quantificado em linha por cromatografia (condutividade térmica) em fase vapor, permitindo determinar a quantidade de carbono (C).

3.4.5 - Difração de Raios – X (DRX)

Foi utilizado o método do pó para as amostras natural e ativada com HCl (3,0 M). As amostras foram colocadas no aparelho de DRX na forma de pó e sem orientação preferencial. Para as amostras submetidas ao processo de pilarização foi utilizado o método de lâmina orientada, onde amostras são colocadas no aparelho de DRX com orientação preferencial do plano basal. O equipamento utilizado é da marca Phillips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV e corrente de 40 mA.

3.5 - Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica objetiva analisar as propriedades catalíticas relacionadas a atividade do sólido no decorrer da reação. Para avaliar a atividade das amostras, foi utilizada a reação de transformação do meta-xileno.

3.5.1 - Sistema de Avaliação Catalítica

Os experimentos de atividade catalítica foram realizados num micro reator do tipo tubular, com leito fixo de vidro pyrex e cerca de 50 cm de comprimento. O reator era provido de uma placa porosa de vidro sinterizado, soldada nas paredes do interior do reator. Na figura 3.3.1 apresenta-se um esquema do sistema utilizado na reação de transformação do meta-xileno.

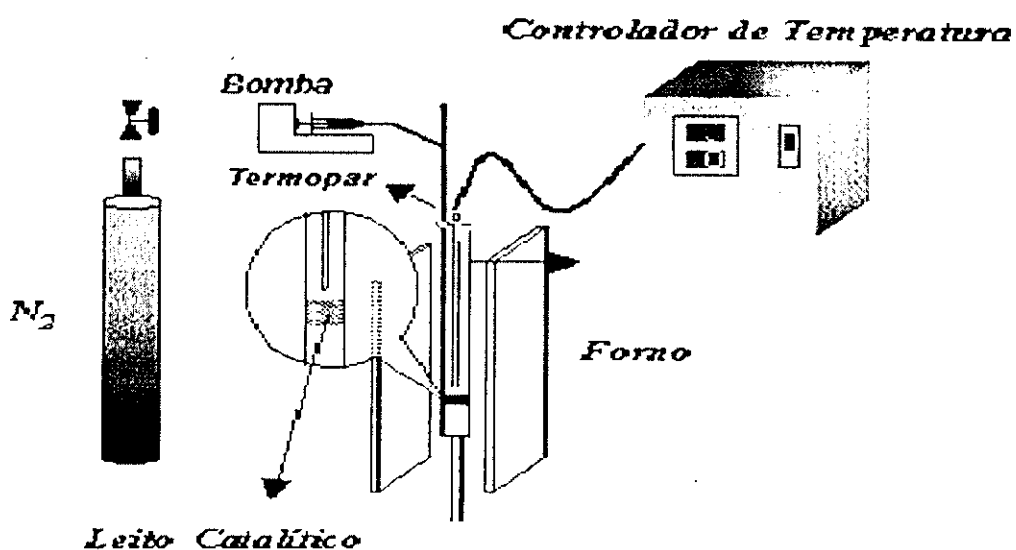


Figura 3.1 – Esquema do sistema utilizado na reação de transformação do meta-xileno.

A alimentação do reagente líquido foi feita diretamente no reator através de bomba dosadora peristáltica. O reagente era armazenado numa seringa de 10 ml, na saída da seringa o reagente era rapidamente vaporizado antes de atingir o leito catalítico. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio puro e o fluxo foi regulado através de um fluxímetro.

O microreator encontrava-se inserido verticalmente no centro do poço coaxial do forno elétrico modelo FE50RP. O aquecimento e o controle da temperatura no leito catalítico foi feito por meio de um termopar tipo K (Chromel-alumel) que foi colocado dentro da bainha do reator (até a altura da placa porosa) e ligado a um controlador de temperatura onde, programou-se o tempo, temperatura e velocidade de aquecimento da reação.

O sistema de amostragem dos produtos da reação era composto de um condensador mantido a temperaturas relativamente baixas onde ocorreu a condensação dos produtos da reação.

CAPÍTULO IV

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos durante toda etapa experimental. A fim de facilitar o entendimento, este capítulo será subdividido em três partes respectivamente: 4.1 Ativação ácida da bentonita de Cubati com HCl (3,0 M); 4.2 Intercalação e Pilarização com polihidroxicações de alumínio e caracterização da Bentonita de Cubati ; 4.3 Desativação dos catalisadores bentonita/zeólita HZSM-5 durante a isomerização do meta-xileno.

Para a 1ª. parte do trabalho foi realizado um tratamento químico com ácido clorídrico (3M) sobre a bentonita de Cubati e, em seguida realizadas caracterizações utilizando para isto várias técnicas: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Análise térmica diferencial e Adsorção física de nitrogênio (Método de B.E.T).

Na 2ª. parte do estudo foi realizada uma intercalação e pilarização da bentonita de Cubati. Na intercalação, as amostras foram caracterizadas através de Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise térmica diferencial (ATD) e Análise térmica gravimétrica (ATG). As amostras foram submetidas a uma diálise com H₂O₂ antes de serem pilarizadas como sugere a literatura estudada. Em seguida foram caracterizadas através da Difração de Raios-X (DRX).

Na 3ª. parte foi utilizado um sistema composto por uma bentonita oriunda de Boa-Vista e uma zeólita comercial do tipo (HZSM-5) durante a transformação do meta-xileno por 30 minutos num reator de leito fixo. As amostras desativadas foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio e análise do teor em carbono.

4.1- Ativação ácida da Bentonita de Cubati com HCl (3,0 M)

4.1.1 - Análise química

Os resultados das análises químicas estão apresentados na Tabela 4.1 A análise por Fluorescência de Raios-X foi utilizada para determinar a composição química das amostras: bentonita natural (BCN), bentonita ativada com HCl (3,0 M) (BCT).

Tabela 4.1 - Resultados das análises químicas. Composição química da bentonita antes e após o tratamento com solução de ácido clorídrico (3,0 M). %massa

MATERIAIS	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	MnO	TiO ₂
BCN	0,37	24,91	52,85	2,50	3,64	0,40	0,02	1,71	N.D	1,11
BCT	0,13	39,22	49,18	0,03	0,36	0,62	0,10	0,17	0,01	0,15

O tratamento ácido modificou a composição estrutural da bentonita como pode-se observar através das mudanças ocorridas nas análises química da tabela 4.1. Os cátions trocáveis Na⁺ e Ca²⁺ devem ter sido removidas pelo tratamento ácido.

É observado uma diminuição no teor de Fe, Mg, Ti que são elementos encontrados, sobretudo, no espaço interlamelar ou formando parte da estrutura da camada central.

4.1.2 - Difração de Raios-X

Para a identificação mineralógica foi realizada uma difração de raios-X pelo método do pó para identificar os argilominerais presentes nas amostras e os resultados são encontrados na Figura 4.1a.

A bentonita natural é então constituída por uma mistura da montmorilonita (2θ=8,70), cristobalita (2θ=12,49), caulinita (2θ=14,32) e quartzo (2θ=24,98). Qualitativamente o resultado de difração de raios-X da amostra natural mostra que o grupo da montmorilonita (2θ = 8,70) é a fase predominante sobre as outras.

Com o tratamento ácido identifica-se através do difratograma, ver Figura 4.1b, a diminuição da intensidade do pico característico do grupo da montmorilonita. O que sugere uma destruição apenas parcial da estrutura da montmorilonita na direção da sobreposição das camadas e a não destruição da estrutura de outras fases presentes.

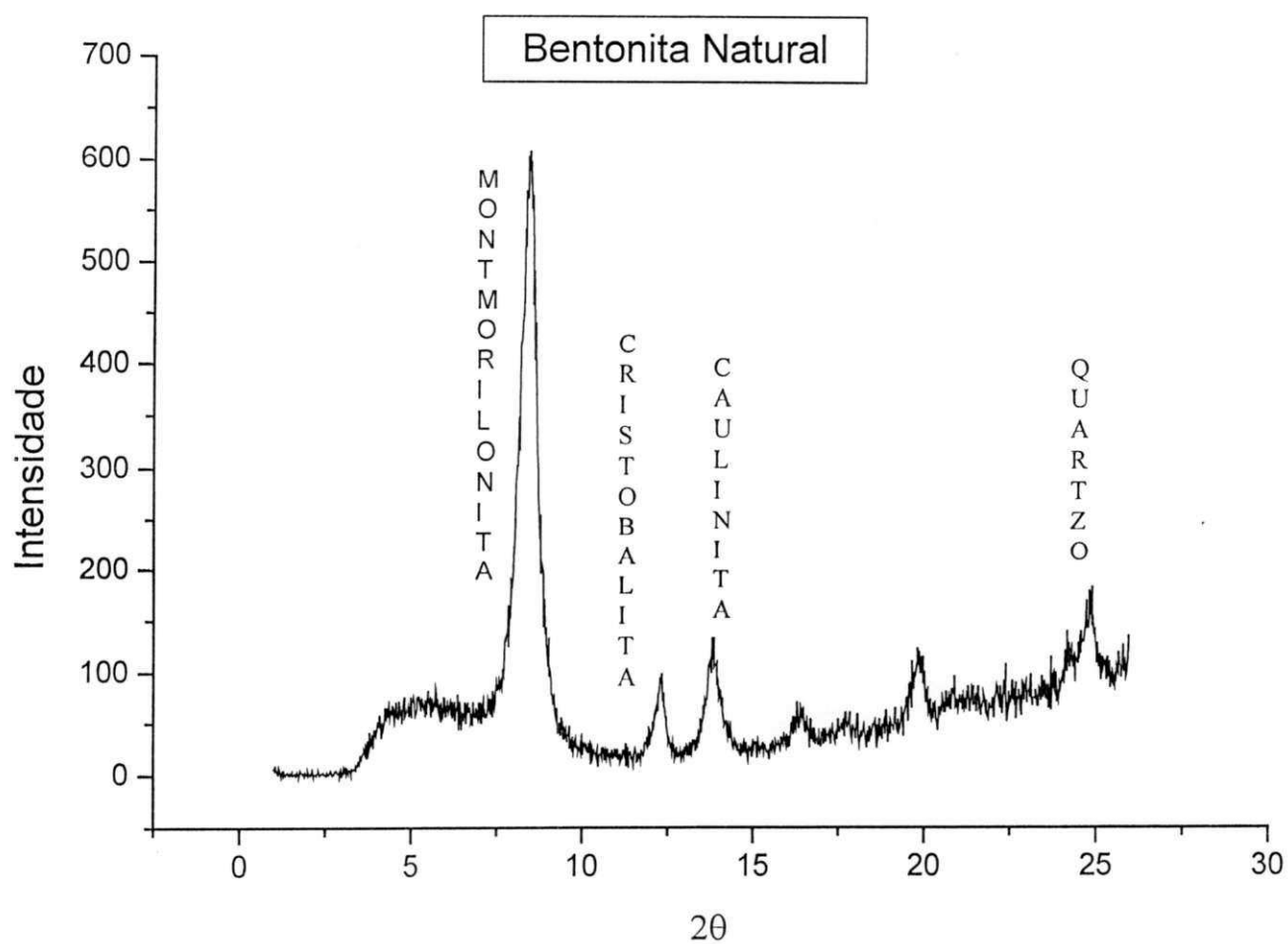


Figura 4.1a – Difratoograma da bentonita de Cubati natural.

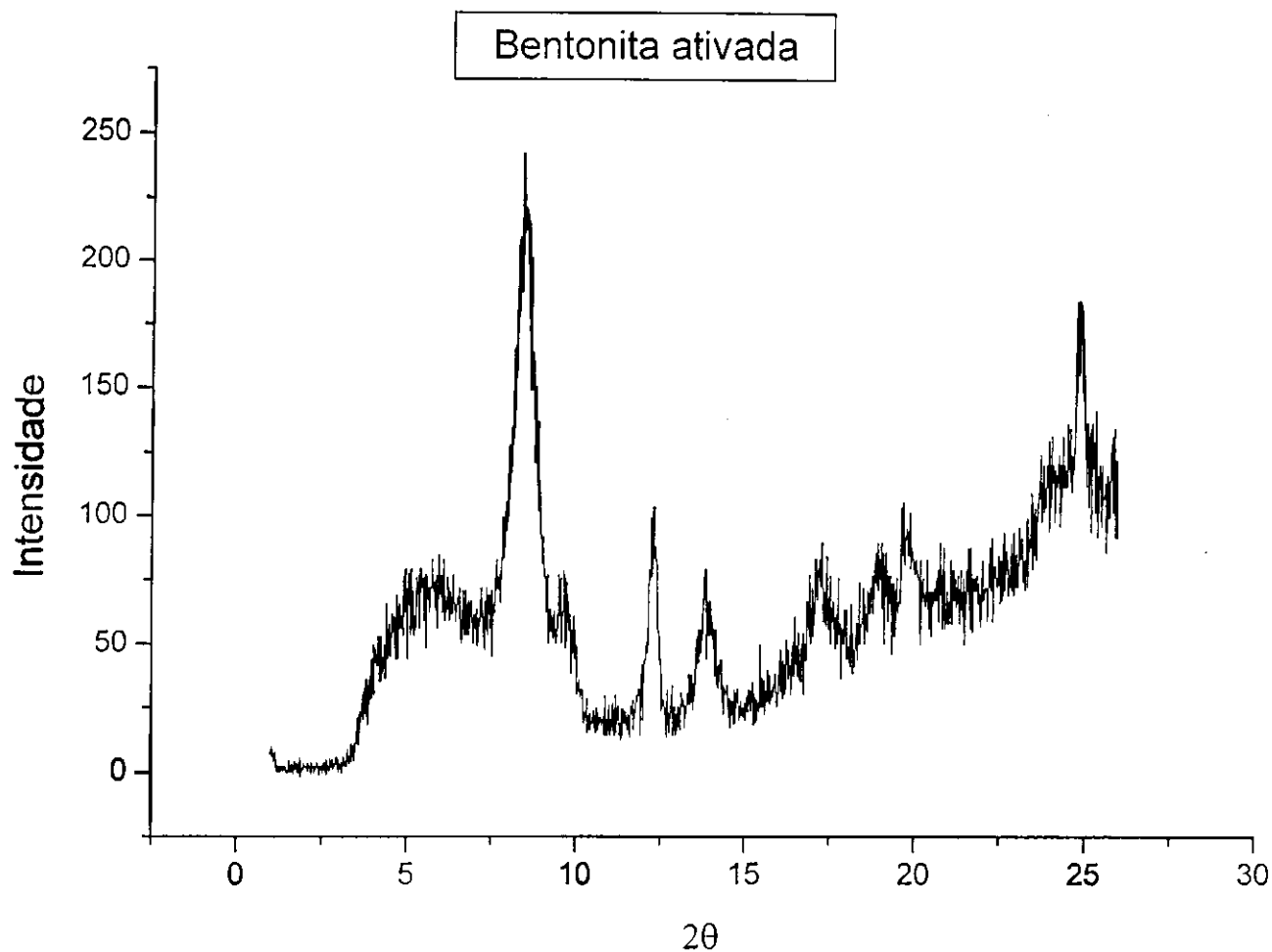


Figura 4.1b – Difractogramas da bentonita de Cubati após a ativação ácida com HCl (3,0 M)

4.1.3 - Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial foi realizada para as bentonitas na forma original e ativadas com HCl (3,0 M). Os resultados estão representados na Figura 4.1c.

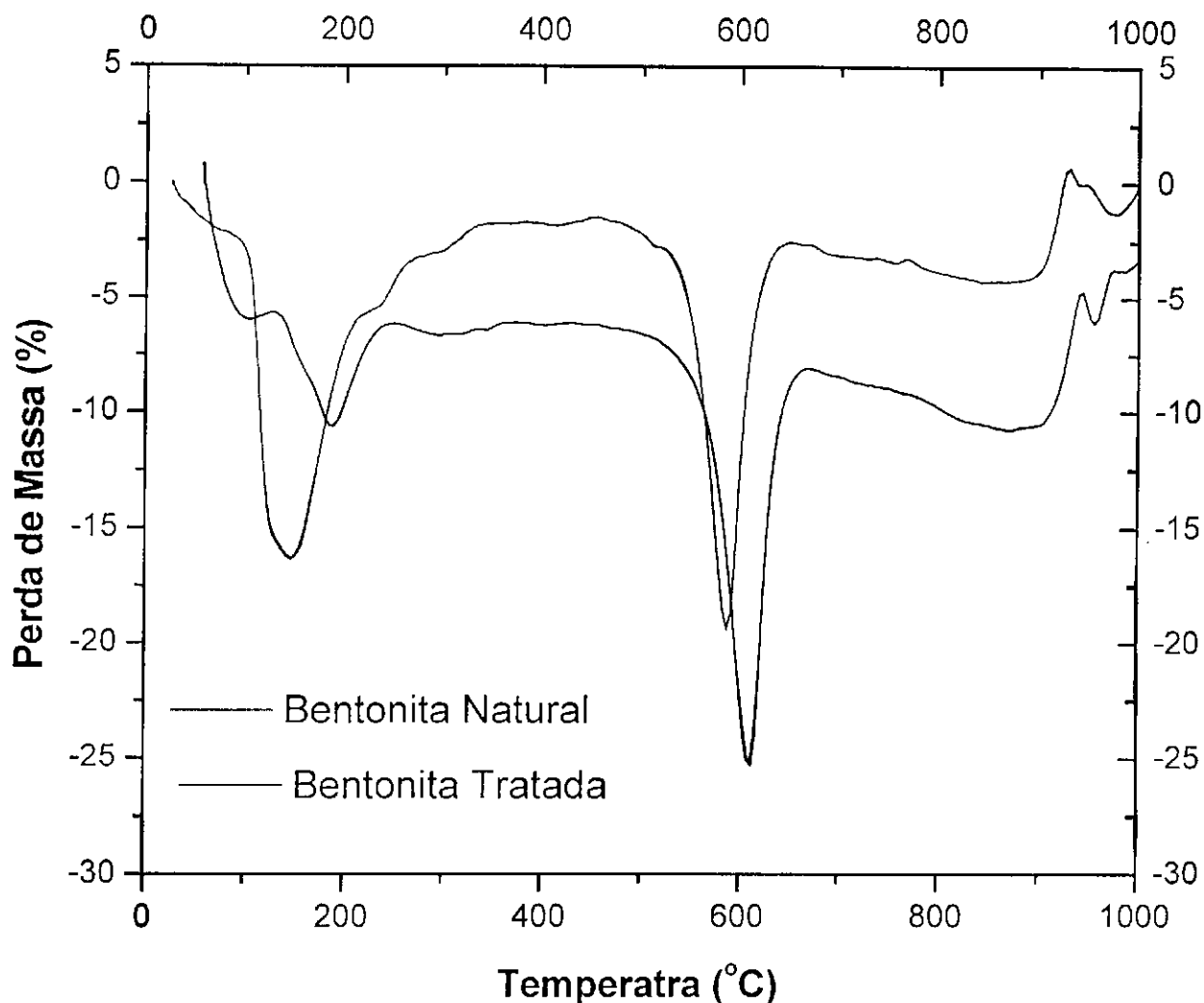


Figura 4.1c. – Curvas de Análise térmica diferencial da bentonita de Cubati antes e após a ativação ácida com HCl (3,0 M).

Para as amostras estudadas observa-se a existência de picos térmicos significativos. Todas as amostras apresentam o primeiro pico endotérmico na faixa de 165 °C a 230 °C, indicando a perda de massa adsorvida. Na faixa de 580 °C a 615 °C ocorre um pico endotérmico onde há perda de hidroxilas estruturais. Acima de 800 °C, há um pico duplo, endo-exotérmico, cujos máximos estão a 890 °C e 920 °C, respectivamente. O primeiro

pico é o da destruição parcial do reticulado cristalino e o pico exotérmico é pouco ativo e foi encontrado a uma temperatura de 920 °C.

É interessante observar que na bentonita ativada com HCl (3,0 M) o primeiro pico (190°C) menos intenso, e que o segundo pico endotérmico (600°C) é mais intenso, concordando com os resultados de difração de Raios-X, onde é possível verificar o desaparecimento da montmorilonita ($2\theta = 8,70$) e uma maior intensidade da caulinita ($2\theta = 14,32$).

4.1.4 - Análise textural – Método de B.E.T

O acompanhamento das modificações nas propriedades texturais ocasionadas pelo tratamento ácido efetuado nas argilas bentoníticas foi obtido analisando os resultados conforme método descrito na seção de procedimento experimental. Segundo GREGG (1982) o fundamento do método consiste na fisissorção de moléculas gasosas pela superfície de um determinado sólido, onde é escolhido um gás cujas moléculas são suficientemente pequenas para penetrar nos poros do sólido. O nitrogênio é usado justamente porque ele pode ser fisissorvido em praticamente toda a superfície do catalisador.

Tabela 4.2 – Adsorção física de nitrogênio. Área específica dos materiais, antes e após a ativação com HCl (3,0 M).

AMOSTRA	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)
BCN	48,5
BCT	53,9

A partir das análises realizadas através da fisissorção de nitrogênio (método de B.E.T) verifica-se que a área específica da bentonita aumentou de 48,5 para 53,9 m²/g após o tratamento ácido, o que está de acordo com a literatura (VOLZONE *et al* 1986). Com esse aumento de 11,9% na área específica do material fica comprovado que o ataque ácido alterou a estrutura da argila; melhorando suas propriedades catalíticas.

Na Figura 4.1d apresentam-se as isotermas de adsorção de N_2 das argilas natural e ativada com solução de ácido clorídrico (3,0 M).

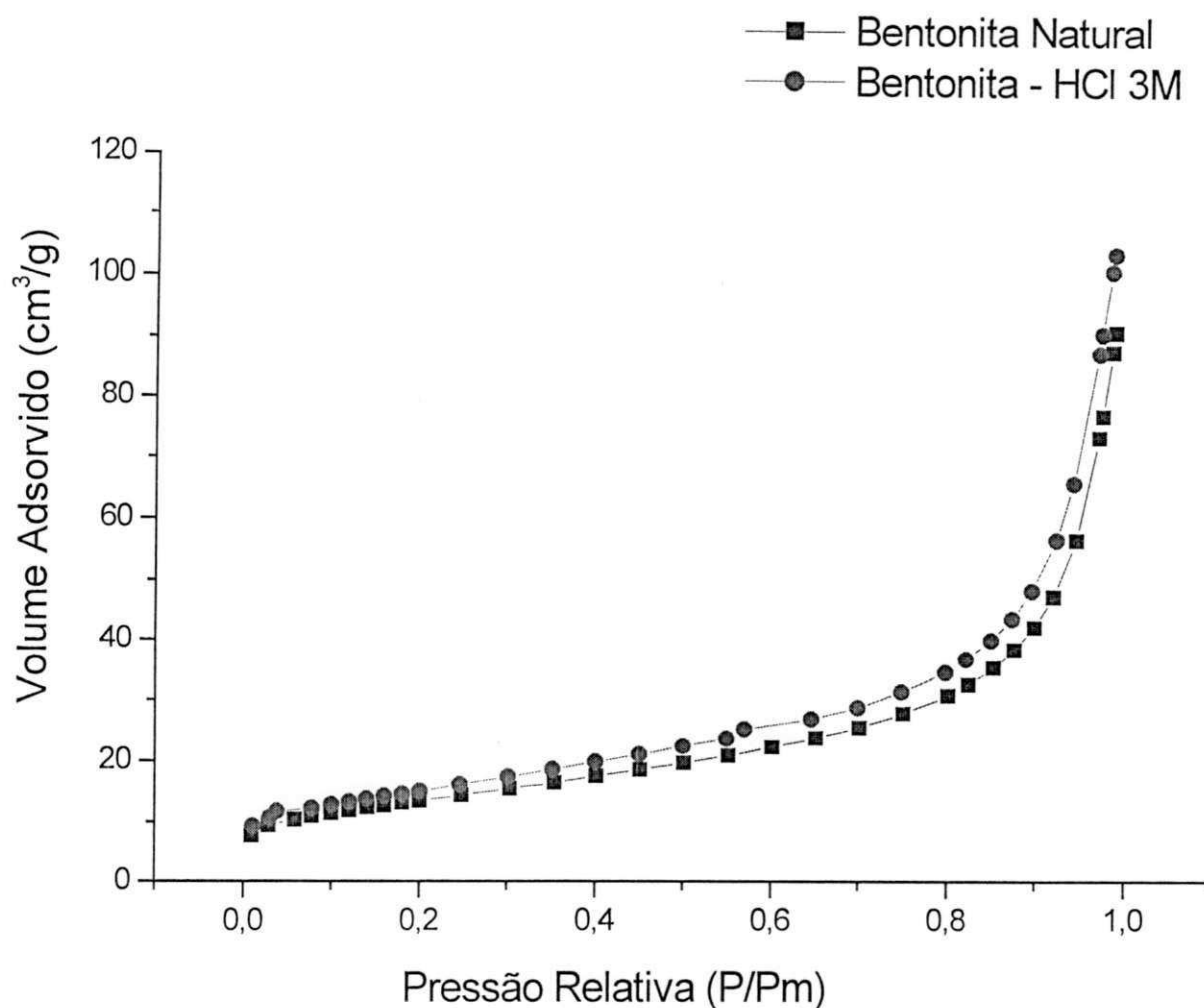


Figura 4.1d – Isotermas de adsorção para a bentonita de Cubati antes e após a ativação ácida com HCl (3,0 M).

As isotermas de adsorção para as amostras da argila natural e ativada com HCl (3,0 M) pertencem, segundo a classificação de BET, ao tipo III e são características da adsorção em multicamadas, Figura 4.1d. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material), em sólidos

macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação.

4.2 - Intercalação e Pilarização da bentonita de Cubati

Intercalação da bentonita de Cubati

4.2.1 - Análises Químicas

Os resultados das análises químicas estão apresentados na Tabela 4.3. A análise por Fluorescência de Raios-X foi utilizada para determinar a composição química da bentonita natural (BCN), bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio e lavagem adicional de álcool (BIAL) e bentonita intercalada com lavagem adicional de água deionizada (BIAG).

Tabela 4.3 - Resultados das análises químicas. Composição química da bentonita de Cubati antes e após a intercalação do polihidroxicação de alumínio com lavagem de água ou álcool (% em massa).

MATERIAIS	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O
BCN	24,91	52,85	2,50	3,64	0,40	0,02	1,71	N.D	1,11	0,37
BIAL	25,05	52,44	2,71	3,49	0,39	0,03	1,61	0,01	1,09	0,09
BIAG	24,92	52,37	2,60	3,49	0,38	0,03	1,59	0,01	1,10	0,09

Analisando os valores apresentados na Tabela 4.3 é possível verificar que a quantidade de sílica presente na bentonita natural é praticamente a mesma que nas demais bentonitas (intercalada e lavada com água e com álcool).

Este comportamento indica que a sílica não é alterada com o processo de intercalação, o que está de acordo com PERGHER (1993).

As amostras intercaladas revelam que o teor de alumínio praticamente não sofreu nenhuma modificação bem como o de magnésio. Este fato, provavelmente, significa que não ocorreu uma troca de cátions de alumínio e magnésio nas camadas do material neste procedimento experimental de intercalação de íons [PEREIRA E, 2001].

4.2.2 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial - ATG/ATD

Nesta seção foi analisada a informação obtida sobre a transformação das espécies intercaladas pelas técnicas de análises termogravimétrica e análise térmica diferencial.

As curvas foram obtidas para as argilas intercaladas com solução hidroxialumínica e lavagem adicional de água ou álcool estão ilustradas na Figura 4.2.

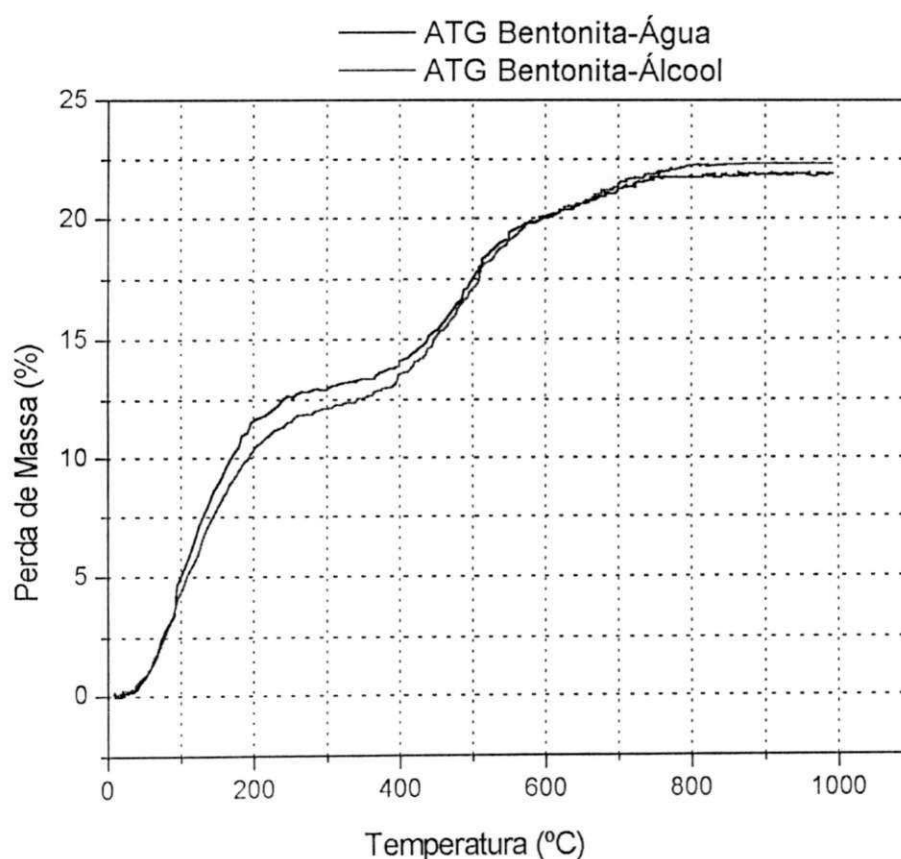


Figura 4.2 – Curvas termogravimétricas da bentonita intercalada com polihidroxicátions de alumínio e lavado com água deionizada e álcool.

Na Figura 4.2 são mostradas as curvas termogravimétricas que representam o comportamento térmico em estudo. Os resultados de ATG das amostras evidenciam uma perda de massa correspondente a perda de água nas camadas interlamelares, onde não ocorreu uma troca por polihidroxicações de alumínio (SOUZA SANTOS). Foi possível observar que na temperatura de 1000 °C, a perda total de massa para a bentonita intercalada e lavada com água é de 22%. Enquanto para a bentonita intercalada e lavada com álcool, a perda total de massa é de 22,5%.

A Figura 4.2a apresenta as curvas de análise Térmica diferencial (ATD) da bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio com lavagem adicional de água deionizada ou álcool.

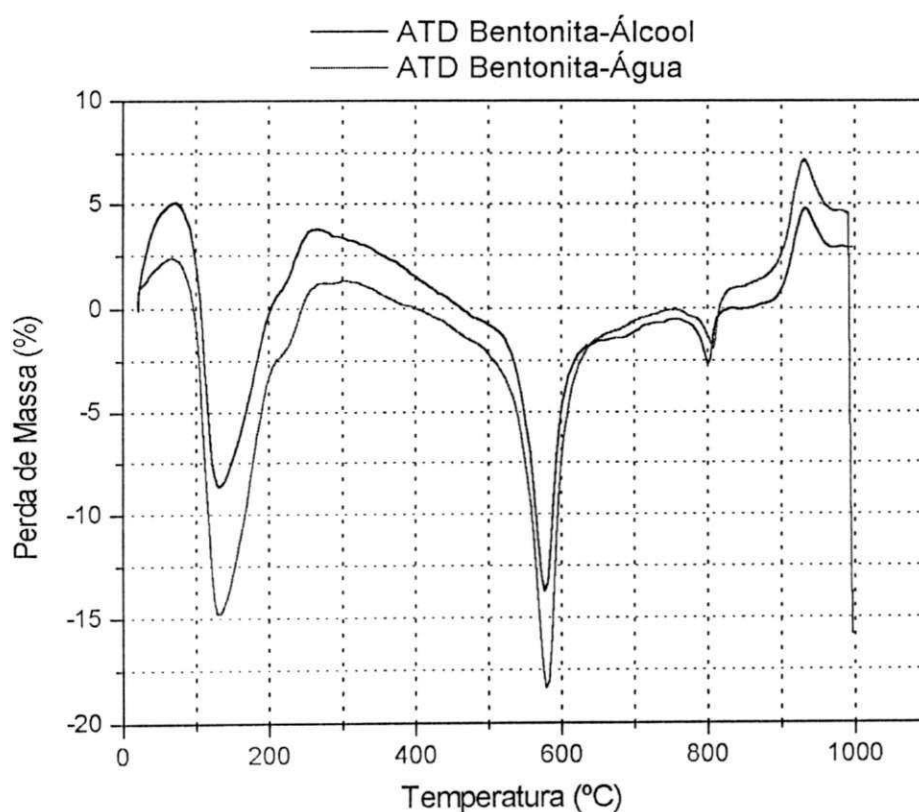


Figura 4.2a – Curvas de análise térmica diferencial da bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio com lavagem adicional de água deionizada ou álcool.

No termograma, referente bentonita intercalada com polihidroxicações de alumínio com lavagem adicional de água, observa-se a presença de um pico endotérmico por volta de 130°C, referente a perda de água absorvida, um pico endotérmico por volta de 590°C referente a perda de hidroxilas. Pode-se observar que a estrutura cristalina é preservada após a perda de hidroxilas até 800 °C.

Acima de 800 °C, há um pico amplo endo-exotérmico, cujos máximos estão a cerca de 900°C e 950°C, respectivamente, o primeiro pico é o da destruição do reticulado cristalino e o segundo é o da formação de quartzo-alfa. (SOUZA SANTOS)

Segundo SOUZA SANTOS a curva de ATD, Figura 4.2a, é característica de uma bentonita natural, ou seja, de uma bentonita que não foi submetida a nenhum tipo de processo. Este resultado concorda com a análise química, mostrando que não foi possível realizar o processo de intercalação da bentonita utilizando a solução de polihidroxicações de alumínio.

As transformações térmicas da bentonita de Cubati submetidas ao processo de intercalação com lavagem de álcool podem ser ilustradas na Figura 4.2a, demonstrando um comportamento semelhante aos resultados da bentonita intercalada e lavada com água.

Pilarização da bentonita de Cubati

4.2.3 - Difração de Raios -X

A tabela 4.4. ilustra os resultados das distâncias basais d_{001} , obtidos através da difração de raios-x, para a bentonita, na sua forma sódica (d_{001} – sódica), na forma intercalada (d_{001} – intercalada) e quando pilarizadas (d_{001} – pilarizada).

Tabela 4.4 – Resultados da identificação por DRX da bentonita de Cubati submetida ao processo de pilarização.

MATERIAL	(d001) A
Bentonita sódica	14,8
Bentonita intercalada	15,8
Bentonita purificada e pilarizada	14,6

A Figura 4. 3 apresenta o difratogramas da bentonita na forma sódica, da bentonita na forma sódica tratada e a bentonita na forma pilarizada.

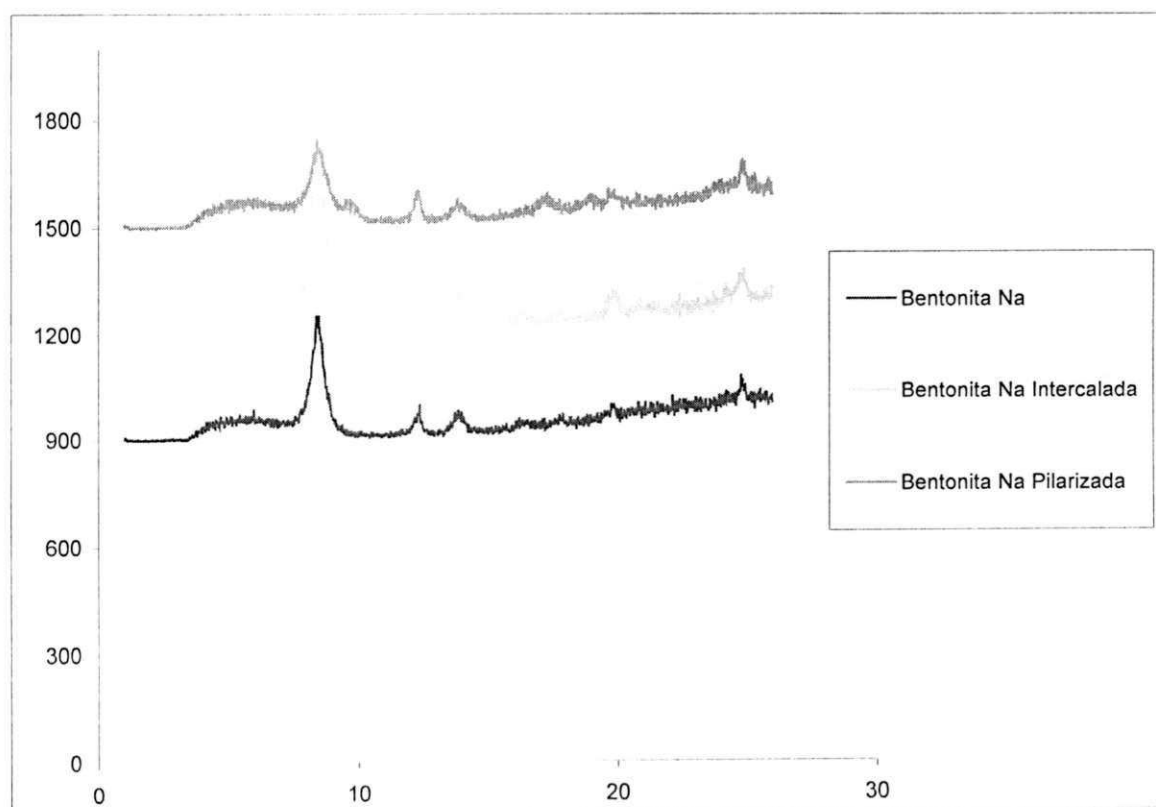


Figura 4.3 – Difratogramas da bentonita.

Conforme a análise dos difratogramas para a bentonitas é possível observar que as mesmas possuem preponderantemente o argilo mineral esmecetítico com pequenos teores de quartzo e feldspato.

Conforme a análise dos difratogramas para a bentonita , é possível observar os valores de espaçamento basal d_{001} quando sódica (14,8 Å), valor usual para bentonita úmida. A bentonita intercalada com um valor de 15,8 Å e para bentonita pirlizada 14,6 Å . Esses valores são da mesma ordem dos encontrados na literatura (Abreu, 1997).

Os valores das distâncias basais apresentados acima evidenciam que houve a intercalação do complexo alumínio, isto é, a partir dos resultados da distância basal da amostra quando sódica, observa-se um aumento do valor da distância basal d_{001} após a intercalação(tabela 4.4).

É possível verificar que ocorreu uma contração do espaçamento basal da argila intercalada ao comparar com a argila pirlizada. Este fato, provavelmente, ocorreu por causa da desidroxilação do agente pilarizante durante o aquecimento a 350°C. O não colapso das distâncias interlamelares d_{001} , para valores micáceos, em torno de 10 Å evidencia a efetiva intercalação do oligômero e a possível pilarização após o aquecimento.

4.3 - Desativação dos catalisadores bentonita/HZSM-5 durante a transformação do meta-xileno.

4.3.1- Avaliação catalítica – Transformação do meta-xileno

A Transformação do meta-xileno foi realizada num micro reator tubular de leito fixo, à 350°C, sobre 200 mg de catalisador. A pressão utilizada foi atmosférica e o fluxo de reagente igual a 8 ml.h⁻¹ e o tempo de reação de 30 minutos. Os catalisadores (HZSM-5, 25%BT/HZSM-5, 50%BT/HZSM-5 e 100%BT) foram ativados sob um fluxo de nitrogênio de 3600 ml.h⁻¹ durante 2 horas.

O meta-xileno foi selecionado como reagente para os testes de avaliação catalítica, tendo sua reação de transformação sido utilizada para avaliar as atividades dos catalisadores. Na tabela 4.5. estão apresentadas as conversões globais, após 30 minutos

de reação, do meta-xileno. Na Tabela 4.5 estão apresentadas as conversões do meta-xileno. Esta atividade foi calculada após 30 minutos de reação, já existia coque presente, o que está confirmado com as análises do teor em carbono, coque residual, apresentados na Tabela 4.6. Como a zeólita possui sítios ácidos fortes, conseqüentemente o meta-xileno vai se converter em maior quantidade do que para os demais materiais (25% BT/HZSM-5, 50% BT/HZSM-5 e BT).

Tabela 4.5 – Transformação do meta-xileno sobre diversos catalisadores, à 350°C. Conversão (X) global após 30 minutos de reação do meta-xileno para os diversos catalisadores.

CATALISADOR	X (%)
HZSM-5	28,05
25% BT/HZSM-5	21,12
50% BT/HZSM-5	19,45
BT	17,79

Os testes de avaliação catalítica realizados durante a isomerização do meta-xileno mostraram que todos os catalisadores são ativos para a referida reação.

4.3.2 - Análise do teor de carbono

Na tabela 4.6. estão apresentados os resultados do teor de carbono.

A porcentagem do coque depositado sobre os catalisadores varia com as condições de reação e também pela presença da argila.

Tabela 4.6 – Porcentagem do coque formado (%) sobre diferentes materiais desativados.

MATERIAL	%CTOT	%CRES.
HZSM-5	0,77	0,31
25% BT/ HZSM-5	1,84	1,04
50% BT/ HZSM-5	2,00	1,36
BT	2,61	1,81

Onde,

Ctot = coque total

Cres = coque residual

Analisando os resultados da Tabela 4.6, verifica-se que ocorreu uma variação nas taxas de formação do coque. A porcentagem de coque residual é calculada pela diferença do coque que já estava presente durante a ativação e o coque formado durante a reação de transformação do meta-xileno.

Verifica-se um aumento expressivo nos valores da porcentagem do coque residual entre a zeólita pura e a mistura mecânica dos dois materiais.

Como as argilas esmectíticas possuem distância interlamelar maior do que os poros da zeólita HZSM-5, é provável que as moléculas do coque além de se formarem dentro dos poros puderam se difundir sem maiores dificuldades, contribuindo desta forma para uma maior quantidade de teor em carbono.

Os resultados da Tabela 4.6 demonstram que a porcentagem do carbono depende do aumento de teor da argila. Ao comparar o resultado do teor de carbono obtido para a isomerização do meta-xileno sobre a zeólita pura é possível verificar que o mesmo é inferior aos resultados para isomerização do meta-xileno sobre a zeólita misturada com a argila, evidenciando desta forma uma desativação menos elevada.

4.3.3 - Análise textural – Método de B.E.T

O acompanhamento das modificações nas propriedades texturais ocasionadas pela desativação, através da transformação do meta-xileno, foi obtido analisando os resultados de área específica, descritos no procedimento experimental, fornecido pelo

método de B.E.T. Na Tabela 4.7 são mostrados os valores de áreas B.E.T bentonita tratada/HZSM-5 antes e após a reação.

Tabela 4.7 – Propriedades texturais dos materiais antes e após a reação - Isomerização do meta-xileno - 350°C - 30 minutos de reação

MATERIAL	ANTES DA REAÇÃO ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)	APOÓS A REAÇÃO ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)
HZSM-5	408,5	321,1
25% BT/HZSM-5	-	197,9
50% BT/ HZSM-5	-	73,2
BT	137,5	45,5

Ao comparar a zeólita HZSM-5 antes e após a reação de isomerização a 350 °C, observa-se que o valor da área específica diminui em torno de 21%. Tal fato pode ter ocorrido, provavelmente porque durante a reação, além de obter-se produtos desejados ocorreu a formação dos indesejados (coque). Segundo FROMMENT (1990), tais produtos indesejados são compostos carbonáceos pesados. O coque formado pode bloquear os poros das zeólitas impedindo a entrada do meta-xileno, concordando com os resultados da conversão do meta-xileno. Devido à presença destes compostos, possivelmente ocorreu uma menor adsorção de N₂.

Comportamento semelhante de maior intensidade pode ser verificado para a argila bentonita tratada (BT) antes e após a reação. Entretanto observa-se que o valor da área diminui em torno de 67%. Provavelmente dois fatores podem ter influenciado este comportamento: i) bloqueamento dos poros e ii) influência da temperatura de reação.

Comparando-se os dados da Tabela 4.6, identifica-se uma diminuição mais significativa de área específica da zeólita HZSM-5 com relação à argila. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da zeólita HZSM-5 ter menos capacidade de

formação de compostos carbonáceos e, portanto, a capacidade de adsorção do N_2 relativa à zeólita é menos afetada do que sobre a bentonita. Possivelmente este fato, também, possa ser justificado pela influência da temperatura de reação.

Analisando ainda, os valores apresentados nesta Tabela 4.7, verifica-se que a área específica dos materiais, HZSM-5, 25% BT/ HZSM-5, 50% BT/ HZSM-5, BT, após a reação diminui à medida que o teor de bentonita tratada aumenta. Isto pode ser uma indicação de que houve uma maior formação de compostos carbonáceos na presença da argila, uma vez que a argila em questão possui espaçamento basal maior do que a zeólita HZSM-5. É possível também observar que à medida que o teor de argila aumenta, a capacidade de adsorção do N_2 está sendo mais afetada.

A Figura 4.4 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 , a -196°C , das amostras desativadas durante a reação de Isomerização do meta-xileno durante 30 minutos a 350°C , determinadas através das medidas de capacidade de adsorção.

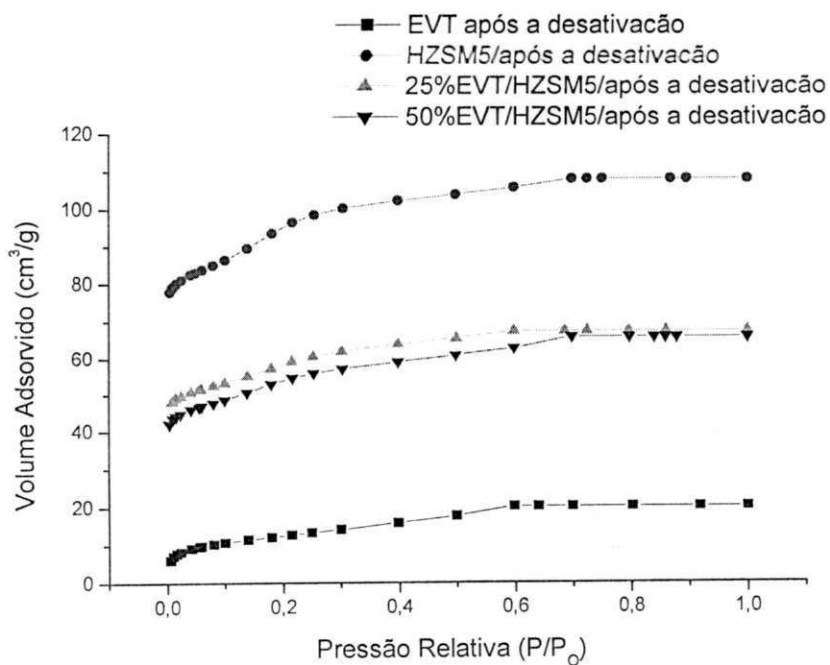


Figura 4.4 – Isotermas de adsorção de N_2 sobre as amostras do catalisador desativado.

Observa-se que as amostras apresentam isotermas do tipo I, segundo a classificação de Brunauer, Emmet e Teller (SATTERFIELD 1980). O tipo I é freqüentemente denominado tipo Langmuir. O valor assintótico foi originalmente atribuído a uma monocamada como derivado a partir de Langmuir. Entretanto, esta isoterma é freqüentemente encontrada nos materiais não-porosos. A forma da isoterma mais comumente observada com substâncias microporosas tem relativamente pequenas áreas externas, tais como carvão ativo e zeólitas. Nestes casos, o volume dos poros é muito maior que o volume correspondente à monocamada (ou a multicamadas) de algumas moléculas que parecem ter valores assintóticos ocorrendo a uma pressão relativa substancialmente menor que a unidade, correspondendo ao completo preenchimento dos microporos maiores que a adsorção de monocamadas.

5 - CONCLUSÕES

Ativação ácida da Bentonita de Cubati com HCl (3,0 M)

Após o estudo da ativação ácida com HCl (3,0 M) sobre a bentonita, oriunda de Cubati, Paraíba, foi possível verificar:

- (a) através da Difração de Raios-X que houve alteração parcial na estrutura da bentonita;
- (b) a partir da adsorção física de nitrogênio (Método de BET) que a área específica das bentonitas aumentou após o tratamento ácido;
- (c) a modificação da área específica está associada com a mudança na estrutura da bentonita que ocorreu durante a ativação;
- (d) através das medidas de capacidade de adsorção destes materiais obteve-se isotermas do tipo III, segundo a classificação de BET.

Intercalação e Pilarização da Bentonita de Cubati

A intercalação mostrou que os pilares, possivelmente, foram formados e não conseguiram introduzir-se entre as lâminas do material. Comportamento observado através da Difração de Raios-X e Análise Térmica Diferencial.

O estudo da pilarização mostrou que a Bentonita, após a etapa de intercalação a faixa se alterou de 17,1 a 17,8 Å, evidenciando a efetiva intercalação do oligômero.

Desativação dos catalisadores Bentonita/HZSM-5 durante a transformação do meta-xileno

O presente estudo foi realizado com um sistema composto por argilas bentonitas vermelhas tratadas com HCl, as quais foram misturadas mecanicamente, em teores variáveis, à zeólita HZSM-5 fornecida pela Zeolyst com (Si/Al) = 40. Sobre estes materiais realizou-se a transformação do meta-xileno durante 30 minutos à 350°C, o qual permitiu concluir que:

- (a) a conversão global da zeólita HZSM-5 pura é superior aos demais catalisadores (25%BT/ HZSM-5, 50%BT/ HZSM-5, BT);

- (b) ocorreu uma variação nas taxas de formação de coque, ou seja, um aumento no teor de coque à medida que houve aumento no teor de argila;
- (c) através das medidas de capacidade de adsorção destes materiais obteve-se isothermas do tipo I, segundo a classificação de BET;
- (d) de maneira geral, antes e após a reação de transformação do meta-xileno, a área específica decresceu com o aumento do teor de bentonita vermelha tratada.

CAPÍTULO VI

6 - SUGESTÕES

Para trabalhos posteriores, visando complementar o estudo aqui realizado, são apresentadas algumas sugestões:

- Realizar testes catalíticos com os materiais estudados: bentonitas naturais, ativadas e pilarizadas para verificar a potencialidade como catalisadores;
- Utilizar a Teoria de Fractais através de dados da área específica do material submetido ao processo de intercalação e pilarização.
- Desenvolvimento do processo de introdução de pilares mistos (Al, La, Cr, Fe) em argilas esmectíticas;
- Estudo do processo de regeneração dos materiais desativados com transformação do meta-xileno;
- Caracterização das amostras desativadas através da Difração de Raios-x com a finalidade de verificar se houve alguma modificação na estrutura.

CAPÍTULO VII

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L. D. V.; Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras- Dissertação de Mestrado, USP, 1997.
- ADMAIA, F.; BERNIER, A.; GRANGE, P.; *New frontiers in Catalysis - Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal.* 1629, 1993.
- AKITT J.W. , GREENWOOD N.N., DALTON J.C.S., 1972.
- ALVAREZ, T.; FERNANDES, CHESA, A. HERNANDEZ , "Acccion Del ácido Clorhidrico Sobre Los Minerais de lá Arcilla" *Anal. Edaf. Y Agrob.* XX I, 3, 1962.
- AUER, H.; HOFMANN, H.; *Appl. Catal A: Gen.*, 97, 23, 1993.
- BARTLEY, G. J. J.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today*, 2, 233, 1988.
- BERNIER A.; ADMAIA L. F.; GRANGE P.; *Appl. Catal.*, 77, 269, 1991.
- BRINDLEY, G. W.; SEMPLER, R. E.; *Clay Miner.* 12, 229, 1977.
- BAGSHAW, S. A.; COONEY, R. P.; *Chem. Mat.* 5, 1101, 1993.
- BECK J. S., VARTOLI W. J., ROTH M. E., LEONOWICZ C. T., KRESGE K.D., SCHMITT C. T. W., CHU, OLSON D.H., SHEPPARD E. W., McCULLEN S. B., HIGGINS J. B., e SCHLENKER J. L., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834, 1992.
- BENTONISA BENTOGEL – Empresa de Minério da Paraíba.
- BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use*. Reprint. Florida, Krieger Publ., 1984.
- BURCK, R. Editor., *Pillared Clays – Catalysis Today*, Vol 2, 1988.
- CARVALHO A. P., RIBEIRO F.R., WANG Q. L., GUISET M. and GIANETTO G., n-Heptane Transformation on Y Zeolites Dealuminated by steaming, *Proc. 2nd Intern. Conf. On Energy, Environment and technological Innovation*, Roma, 7, 1992.
- CHAGAS, A.P., *Argilas as Essências da Terra*, São Paulo, Ed. Moderna, 54, 1996.
- CHENG L. S., YANG R. T, CHEN N., *J. Catal.*, 164, 70 , 1996.
- CHEVALIER, S.; FRANCK, R.; LAMBERT, J. F.; BARTHOMEUF, D.; SUQUET, H.; *Appl. Catal. A-Gen.* 110, 153, 1994.

- CHEVALIER F., GUISET M. and MAUREL R., Proc. 6nd Intern. Congress of Catalysis, London, 2, 478, 1976.
- MAGES, S. J. e BLAZEK, J. J., pg615-679 em J. A. Rabo (Ed), Zeolite Chemistry and Catalysis, Amer. Chem. Soc., 1976.
- CORMA A, FORNEZ V., MONTON J. B. and ORCHILLES^a V., Catalytic Activity of Large-pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y zeolites, J. catalysis 107, 288, 1987.
- CLARK K., - The Potter's Manual. London: Quarto Publishing Limited, 1992.
- COOLBEK J., Materiales para el ceramista. Barcelona: Ediciones CEAC, 1^a Ed. Española, 1989.
- FIGUEIRAS, F.; KLAPYTA, Z.; MASSIANI, P.; MOUNTASSIN, Z.; TICHIT, D.;
- FIGUEIRAS F.; MATTROD-BASHI A.; FETTER G.; THRIERR A.; ZANCHETTA J. V.; J. Catal. 119, 91, 1989.
- FROMENT, G.F. Stud. Surf. Sci. Catal. 111, 53, 1997.
- FROMENT, G.F; BISCHOFF, K. B.; Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd ed. Editora John Wiley & Sons, United States of America, 1990.
- GIANETTO G. P., Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación tecnológica, caracas, 1990.
- GREGG S.J., Adsorption, Surface Area and Porosity ,1982.
- GRIM R. E., "Clay Mineralogy", 2nd ed., McGraw-Hill, N. Y., 1968.
- GUISET, M. ; MAGNOUX, P. Appl. Catal., 54, 1, 1989.
- HENRIQUES A. C., Caracterização de Catalisadores Desativados por Coqueificação, Instituto de Química - UERJ; 1998.
- JOHANSSON G., Acta Chem. Scand, 74, 771, 1960.
- KLOPROGGE J.T., KORBIJN L., KOSTER T.P.M., App. Clay Sci., 12, 85 ,1997.
- LEACH B., Manual del Ceramista. Barcelona: Editorial H. Blume, 1^a Ed. Española, 1981.
- LEYVA J. M. T. de; CARRANZA M. D. A.; ARROYO M. A. C.; FERRERA J. P.;
- VILCHES M. M. T.; GORDON J. A. O.; 12^o Simp. Iberoamer. Catal, 473, 1990.
- LIN J. T.; JONG S. J.; CHENG S.; Microp. Mat. 1, 287, 1993.
- MALLA P. B.; KOMARNENI S.; Clays and Clay Miner. 38, 363, 1990.

- MENDIOROZ S.; GONZALEZ F.; PESQUERA C.; BENITO I.; BLANCO C.; PONCELET G; *New Frontiers in Catalysis*; Gucci, L.; Ed; Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal, 1637, 1993.
- MING-YUAN H., ZHONGHUI L., ENZE M., *Pillared Clays*; BURCH R., Ed; *Catalysis Today*, 2, 321, 1988.
- MOKAYA R.; JONES W.; *J. Catal*, 153, 76, 1995.
- MOTT, C. J. B.; *Pillared Clays*; Burch, R.(Ed); *Catalysis Today*, 2, 199, 1988.
- MORTHAND M. M. and DONER H. E., *USP* 3, 78, 261-269, 457, 1997.
- NORTHON F.H., – *Ceramica para el Artista Alfarero*. México: C.E.C.S. A., 12^a Impresion, 1976.
- OCCELLI M. L.; TINDWA, R. M.; *Clays and Clay Miner.* 31, 22, 1983.
- PESQUERA C.; GONZALEZ F.; BENITO I.; MENDIOROZ S.; PAJARES J. A.; *Appl. Catal.*, 69, 97, 1991.
- PERGHER, S. B.C. – *Preparação e Propriedades de uma argila Paranaense Pilarizada com Polihidroxicações de Alumínio*. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Maringá. Paraná, 1993.
- PEREIRA E., *O Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagens*. 2001.
- PEREIRA P. R., PIRES J., BROTAS DE CARVALHO M., *LANGMUIR*, 2000.
- PEREIRA P. R., PIRES J., CARVALHO M. B. – *Separation and Purification Technology*, 21, 237-246, 2001.
- PIRES J., MACHADO M., BROTAS de CARVALHO M., *J. Mat. Chem.*, 2001.
- PIRES J., CARVALHO A. P., PEREIRA P. R., BROTAS DE CARVALHO M., *React. Kinect. Catal. Letters*, 2000.
- PINNAVAIA T. J.; TZOU M. S.; LANDAU S. D.; RAYTHATHA R. H.; *J. Mol. Catal*, 27, 195, 1984.
- PLEE D.; GATINEAU L.; FRIPIAT J. J.; *Clays and Clay Miner.* 35, 81, 1987.
- TSAI S. J., JONG S. J, DU L. S., LIU S. C., CHENG S., *Mic. Mat.* 2, 185, 1994.
- PLEE D., BORG F., GATINEAU L., FRIPIAT J. J., *Am. Chem. Soc*, 107, 2362, 1985.

- RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. C.; PINHEIRO, R.F.; SIQUEIRA, R.A. 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 1999.
- SATTERFIELD, C. N., Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw, 1980.
- SEDIN A. M., Cerâmica Artística. São Paulo: Editor Falcomascci, 1965.
- SINGH S. S.; KODAMA H.; Clays and Clay Miner. 36, 397, 1988.
- SERVIN R. L. J., Metalurgia de Minerales No Metálicos; 2001.
- SILVA, M. C.; RODRIGUES, M. G. F.; CAVALCANTI, M. B.; THOMAS, P., 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, 1998.
- SILVA, L.R.D. e GARLA, L.C. "Atividade e Seletividade de Catalisadores de Argila Natural Modificada" 9º Congresso Brasileiro de Catálise, p. 438-445, 1991.
- SILVA, M. C., RODRIGUES, M. G. F., CAVALCANTI, M. B., THOMAS, P., Caracterização da Esmectita de Boa Vista Tratada Química e Termicamente para uso como Catalisador, Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de caldas, 1998.
- SING. K.P. and SHARM V. P., Effect of Additive and Aging on the Reological Proprieties of Water-based Drilling Fluid, Índia, 1991.
- SHABTAJ J.; ROSELL M.; TOKARZ M.; Clays and Clay Miner.32, 1984.
- SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C.; Revista Brasileira de Engenharia Quim., 11, 1988.
- SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C. – Argilas como catalisadores industriais - uma revisão – 1ª parte - Revista Brasileira de Eng. Química, 11, (2), 35, 1988a.
- SOBRINHO E. V., Acilação do Fenol sobre Peneiras Moleculares e Caracterização destes Catalisadores por reações Modelo, Tese de Doutorado, Universidade federal de São Carlos, 1998.
- SOUZA SANTOS, P., VIEIRA COELHO. A. C., B. Técnico da Petrobrás. 37. 143, 1988.
- SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2ª edição, Ed. Edgard Blücher, 408, 1989.
- SOUZA SANTOS, P.; Tecnologia de Argilas Vol.1 - Fundamentos; 2ª Ed. - Ed. Edgard Blücher Ltda.; São Paulo, 1992.

- SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO, Departamento nacional de produção mineral, 16, 1996.
- SUN GIDA; YAN FUSHAN; ZHU HUIHUA; LIU ZHONGHUI; Preparation of Catalysts IV, Delmon, B.; Ed; 649, 1987.
- SUZUKI K.; MORI T.; KAWASE K.; SAKAMO H.; JIDA S.; Clays and Clay Miner. 36, 147, 1988.
- STERTE J., Clays and Clay Minerals, 39(2), 167, 1991.
- STERTE J.; Preparation of Catalysis V, POCALET G.; Stud Surf. Sci. Catal, 301, 1991.
- STERTE J.; Clays and Clay Miner., 34, 658, 1986.
- STERTE, J.; Pillared Clays; Burch, R. Ed; Catalysis Today, 2, 219, 1988.
- TICHIT D.; FIGUERAS F.; Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications; Mitchell, I.V. (Ed) , 149, 1990.
- TOKARZ M.; SHABATAI J.; Clays and Clay Miner. 33, 89, 1985.
- TORRES E. M. F.; GRANGE P.; Chemistry of Microporous Crystals; Invi, T.; Ed; Stud. Surf. Sci. Catal. 97, 1991.
- TORRES E. M. F.; SHAM E.; GRANGE P.; Catalysis Today, 15, 515, 1992.
- TRILLO J. M.; ALBA M. D.; ALVERO R.; CASTRO M. A.; MUÑOZ A.; POYATO J.; TOBIAS M. M.; Solid State Ionics, 63-65, 457, 1993.
- TZOU, M. S.; PINNAVAIA, T. J.; Pillared Clays, Burch, R. Ed; Catalysis Today, 2, 243, 1988.
- U.S.Dept. of Interior. "Minerals Yearbook", vol. 1, 1897.
- VALENZUELA, F. e SOUZA SANTOS, P., Cerâmica 32(203), 319, 1986.
- VOLZONE C., Síntesis y Caracterización de Esmectitas com Pilares de Cr (Cr-PILCs), Tese de doutorado, Dept^o de Ingeniería Química, facultad de Ingeniería, U.N.L.P. Argentina, outubro, 1997.
- VOLZONE C., PORTO LOPEZ J. M., PEREIRA E., ACID ACTIVATION OF NA SMECTITIC MATERIAL – 1. STRUCTURAL ANALYSIS. Ver. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl. – 16:205-215, 1986.
- YAMANAKA S.; HATTORI M.; Pillared Clays, Burch, R. Ed; Catalysis Today, 2, 261, 1988.

- ZIELKE R.C., PINNAVAIA T. J., *Clays and Clay Minerals*, 36, 403, 1988.
- ZURITA M. J. P., G. VITALE, GOLDWASSER M.R., ROJAS D., GARCÍA J. J., *J. Mol. Catal.*, 107, 175, 1996.
- Zeolyst International, 1999.