

Influência da temperatura de formação do íon de Keggin no processo de pilarização de esmectitas

*D. L. Guerra, V. P. Lemos, E. F. Fernandes, R. S. Angélica e M. L. da Costa.

Centro de Geociências (CG) – Universidade Federal do Pará - UFPA-Pará-Pa

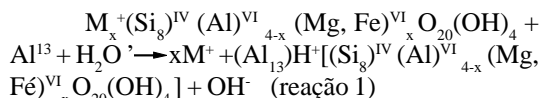
* dlguerra@ufpa.br

Resumo: As amostras de esmectita do estado do Pará, Amazônia, Brasil foram caracterizadas utilizando XRD, FTIR e análise textural por curvas isotérmicas adsorção-desorção nitrogênio. Na produção das argilas pilarizadas foi usado o íon Al_{13} (o íon de keggin), este íon foi obtido pela reação das soluções $AlCl_3 \cdot 6H_2O / NaOH$, com razão molar $OH/Al=2$, com intercalação em temperatura ambiente, durante as 3 horas e calcinada em $450^\circ C$ (temperatura adequada da calcinação). O material foi preparado utilizando soluções produzidas na faixa de temperatura de 25, 45, 65, 85, $105^\circ C$, o Resultado mostrou que o processo de pilarização aumenta o espaçamento basal da argila natural de 14,02 para 19,74 Å e a área superficial de 44,30 para 198,03m²/g. a estabilidade térmica da argila natural foi melhorada pelo procedimento de pilarização.

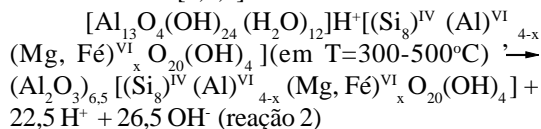
Palavras-chave: argila pilarizada; Al_{13} ; esmectita.

Introdução

O processo de pilarização consiste na troca iônica entre íons presentes nos espaços interlamelares (Na^+ e Ca^{++}) de argilas dos grupos das esmectitas, especialmente as dioctaédricas (montmorilonita, beidelita e nontronita) [1], por polihidroxicações. Vários polihidrocátions (Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga) têm sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas [2]. O mais comum é o íon de Keggin ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$), conhecido como Al_{13} [3,4], produzindo inicialmente uma argila intercalada, ou seja, esmectita com o polihidroxicação na região interlamelar [3]. Nesta fase do processo aumenta a acidez de Brønsted em relação à argila original [5]. A troca iônica entre os cátions interlamelares de uma esmectita dioctaédrica, como a montmorilonita (CTC) entre 40 a 150 meq/100g de argila, e o poli-hidroxicação de Al é exemplificada pela reação 1[3,5].



Após calcinação, em temperatura entre 300 a $600^\circ C$, ocorre a desidroxilação dos íons intercalantes e formação de pilares de Al_2O_3 com liberação de prótons, desaparecimento quase que por completo da acidez de Brønsted e aumento da acidez de Lewis [3,6,7].



Os pilares de Al_2O_3 funcionam como sustentadores da estrutura esmectítica (Figura 1) e conferem ao sistema maior caráter ácido (acidez de Lewis), resultante de grupos funcionais formados em suas partes externas e da ligação pilar-lamela. Os centros ácidos aumentam com o número de pilares e decrescem com a temperatura de calcinação [8].

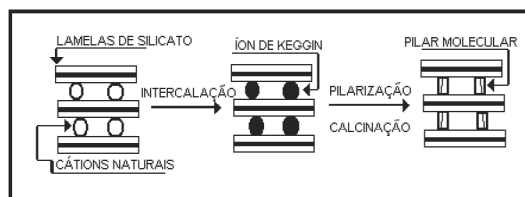


Figura 1: Representação esquemática do processo de pilarização[8].

Em geral os principais fatores que afetam a pilarização de esmectitas são as composições química e mineralógica, CTC da argila original e condições de preparação da solução pilarizante. A eficiência da solução pilarizante depende da concentração do íon metálico, grau de hidrólise ($r = [\text{OH}]/[\text{metal}]$), temperatura e tempo de envelhecimento[2,4,8]. Este trabalho apresenta os efeitos produzidos em termos estruturais (espaçamento basal, distância interlamelar e número de pilares) e texturais (área específica e volume total de poros) em amostras de nontronita pilarizadas com Al_{13} obtido em temperatura ambiente ($T_a=25^\circ\text{C}$), 45, 65, 85, 105°C e mantendo-se constantes o grau de hidrólise, tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação.

Materiais e métodos

Esmectita original

A amostra de esmectita usada neste trabalho pertence ao nível argiloso de um perfil laterítico, proveniente da Serra de Maicuru, situada no Município de Monte Alegre-Pará [9]. A amostra foi caracterizada através de análises por difração de raios X (lâminas orientadas secas ao ar, sob atmosfera de etileno glicol e calcina a 500 °C, teste de solubilidade com solução de HCl, CTC e análise química total. Estas análises indicaram que a esmectita é dioctaédrica, com CTC=58, parâmetro $b=9,070\text{\AA}$, equivalente ao de esmectita do tipo nontronita[10].

Preparação da solução pilarizante e pilarização

As soluções pilarizantes foram preparadas através do método clássico indicado na literatura [11] que recomenda utilizar soluções aquosas, 0,20 mol.L⁻¹, de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e lenta adição de NaOH 0,20mol.L⁻¹ até alcançar razão molar $(\text{OH}/\text{Al}) = 2.0$. As soluções foram preparadas em temperatura

ambiente ($T_a=25^\circ\text{C}$), 45, 65, 85 e 105°C sob agitação magnética durante 3 h e tempo de envelhecimento de 4 dias. No final da preparação as soluções apresentaram pH= 4 a 4,5.

A pilarização foi efetuada a partir de suspensões aquosas constituídas de soluções pilarizantes, obtidas sob diferentes temperaturas, e argila em proporção equivalente a 15 meq Al/g de argila, conforme indicações apontadas em trabalhos experimentais [3,8,9]. As suspensões aquosas sofreram agitação magnética durante 3 h em temperatura ambiente e depois foram submetidas a centrifugação, lavagens com água destilada, secagem a 80°C e calcinação em temperatura de 450°C.

Propriedades estruturais dos materiais

Foram obtidas a partir de análises por difração de raios X (DRX), espectroscopia IV com transformada de Fourier (espectros FTIR), análise termogravimétrica (curvas TG) e análise química do Al por espectrometria de absorção atômica.

As análises por DRX foram realizadas através método do pó para uma amostra sem orientação preferencial. As análises foram realizadas em um difratômetro da Philips, modelo PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação $K\alpha$ do cobre (1,54060Å), monocromador de Ni, gerador de tensão de 45kV e corrente no gerador de 35mA.

Para obtenção dos espectros FTIR foram preparadas inicialmente pastilhas das amostras, pulverizadas a 6,5 % em KBr, prensadas a 7 ton sob vácuo para remover a umidade e auxiliar a prensagem. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, modelo Perkin Elmer, FT-IR 1760 X.

As curvas TG foram obtidas através de análises em um termoanalisador Stanton Redcroft com interface PC. As análises foram feitas em atmosfera de O_2 , com um intervalo de temperatura de 25 a 1100°C com velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Propriedades texturais dos materiais

A partir das isotermas de adsorção-desorção de N_2 foram determinados a área superficial específica (S) e volume total de poros

($V_{T,poros}$), em $P/P_0 = 0,998955$ em um analisador de adsorção gasosa Quantachrome/nova-1200/5. Os valores de S foram calculados através da equação BET (Brunauer- Emmett-Teller)[12]. $V_{T,poros}$ pode ser considerado igual ao volume de N_2 líquido (V_{liq}), obtido pela multiplicação do volume de N_2 adsorvido (V_{ads}) pelo fator de conversão: $P.V_m/RT$ (equação 1)[13], onde V_m = volume molar de N_2 líquido = $34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Em resumo, $V_{T,poros} = V_{ads} (PV_m/RT)$ (equação 1')[13]

Amostra	$d_{001}(\text{Å})$	$d_{int}(\text{Å})$	% Al_2O_3	mmolAl/g	(NP/g)x 10^{20}	$S(m^2.g^{-1})$	$V_T(cm^3.g^{-1})$
1.nont.	14,02		17,89			44	0,120
2.PILC _{Ta}	19,74	5,52	26,90	1,77	10,65	198	0,470
3.PILC ₄₅	18,60	4,58	25,95	1,66	7,34	155	0,330
4.PILC ₆₅	18,10	4,08	24,09	1,22	4,69	142	0,300
5.PILC ₈₅	17,45	3,43	21,90	0,78	4,93	138	0,280
6.PILC ₁₀₅	17,24	3,22	22,09	0,82		129	0,250
7.DH30 ¹⁶	15,10						
8.DH30PI ¹⁶	16,50	1,40*					
9.Mont ⁵	15,40		17,80			81	0,740
10.Loc30 ⁵	18,10	2,70*	31,20	2,62*	15,74*	320	0,940
11.Loc10 ⁵	18,10	2,70*	28,40	2,08*	15,52*	322	0,964
12.Loc5 ⁵	18,10	2,70*	25,10	1,43*	8,61*	192	0,778
13.AIPi ¹⁵					1,36		
14.AlGaPI ¹⁵					1,75		
STPM ¹⁹						483	0,299
STPS ¹⁹						454	0,326

Tabela 1. Dados estruturais e texturais de esmectitas naturais e pilarizadas com Al_{13}

* calculado neste trabalho com base em dados obtidos na literatura [5, 16]

Resultados e discussão

Os dados de DRX (Tabela 1 e Figura 2) mostram a expansão do espaçamento basal, de $14,02 \text{ Å}$, na esmectita original, para $17,24$ a $19,74 \text{ Å}$, nas amostras pilarizadas PILC_{Ta} a PILC₁₀₅, respectivamente. A intensidade da expansão pode ser avaliada pela distância interlamelar (d_{int}) que é calculada através da equação: $d_{int} = d(001)_{AIPILC} - d(001)_{original}$ (equação 2)[14]

O maior valor de d_{int} foi obtido para AIPILC_{Ta} ($d_{int} = 5,72 \text{ Å}$), sendo portanto a amostra que sofre maior expansão. Outras amostras de esmectitas pilarizadas com Al_{13} [3,5,6] apresentam valores de d_{int} inferiores aos das amostras neste estudo. Observa-se na Figura 2 que não há variação

aparente entre as intensidades das reflexões $d(001)$, indicando que o Al_{13} deve ter sido introduzido em concentrações bem próximas nas amostras de nontronita.

A densidade dos pilares foi outro parâmetro estrutural investigado. Este parâmetro é refletido pela distância interlamelar, distância interpilar e número de espécies intercaladas entre as lamelas da argila, que é igual ao número de pilares. Quanto maior o número de pilares maior a densidade da

argila pilarizada [5, 14, 15]. O número de pilares (NP) é determinado a partir da quantidade de Al incorporado no processo de pilarização. Considera-se que para cada pilar formado há intercalação de

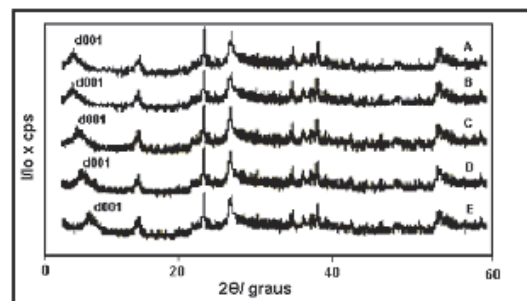


Figura 2. DRX: (A) PILC_{Ta}; (B)PILC₄₅; (C)PILC₆₅; (D)PILC₈₅; (E)PILC₁₀₅.

um poli-hidroxicátion no espaço interlamelar [15]. Com base nas observações acima e na equação clássica para a determinação do número de átomos, moléculas ou partículas de X (equação 3),

$N^{\circ} = (\text{mmol/espécie}) \times N$, onde $N = n^{\circ}$ de Avogadro (equação 3)

calcula-se o n° de mmol Al/g de argila e NP através das equações 4 e 5, respectivamente:

$\text{mmol Al/g de argila} = [(\text{mmol Al/g})_{\text{PILC}} - (\text{mmol Al/g})_{\text{original}}]$ (equação 4) $\text{NP} = (\text{mmol Al/g de argila}) \times N$ (equação 5).

($N = n^{\circ}$ de Avogadro)

Nas amostras PILC_{T_a} a PILC_{105} os valores de mmol/g de Al introduzido/g argila e NP aumentam gradualmente (Tabela 1 e Figura 2) com o decréscimo da temperatura de preparação da solução pilarizante. Este é o comportamento esperado para a concentração do Al no Al_{13} , conforme apontam os dados obtidos experimentalmente, onde foram avaliadas as concentrações de Al nas espécies monomérica, Al_{13} e polimérica a partir de soluções aquosas de cloridrato de alumínio preparadas em diferentes temperaturas. Foi demonstrado através dessas experiências que a concentração do Al no Al_{13} mantém-se constante em $T=90-100^{\circ}\text{C}$ e apresenta aumento significativo com o decréscimo da temperatura (de 100 a 50°C). Em $T=50^{\circ}\text{C}$ a concentração de Al no Al_{13} predomina em relação às das espécies monomérica e polimérica [2]. Os valores de NP obtidos para PILC_{T_a} a PILC_{105} indicam que a amostra PILC_{T_a} é a que apresenta maior densidade dos pilares. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza daqueles reportados por Salerno e Mendioroz (2002) [5] e dez vezes superiores aos de Tang et al (1995) [15].

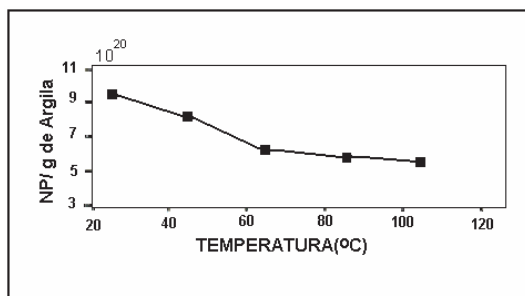


Figura 3. Variação do número de pilares (NP/g de argila) nas amostras PILC_{T_a} a PILC_{105} com a temperatura de preparação da solução pilarizante.

As regiões de baixas frequências dos espectros FTIR das amostras pilarizadas assemelham-se entre si (Figura 3) e não apresentam diferenças significativas em relação à amostra natural. Observa-se apenas como pequena divergência um discreto deslocamento do ombro em 654 cm^{-1} na esmectita natural para 667 cm^{-1} nas amostras pilarizadas. Esta observação foi feita também por Klopogge et al. (2002) [16] em esmectita intercalada com Al_{13} a 60°C , sendo a vibração nesta região atribuída à ligação Al-O em coordenação tetraédrica. Outro aspecto interessante observado nesta esmectita intercalada é o aumento da intensidade da vibração de deformação da molécula de água em 1636 cm^{-1} que foi relacionada a molécula de água residual do Al_{13} . Na região em destaque do espectro da amostra natural (Figura 3) encontram-se indicados os números de onda (cm^{-1}) correspondentes as seguintes espécies:

Si-O⁶⁻⁷ em $1110, 754$ e 480 cm^{-1}

Fe(III)-O em coordenação tetraédrica¹⁷ em 1014 cm^{-1}

Hidroxilas nos grupos AlOH e $\text{Al}_2\text{OH}^{6-7}$ em 911 cm^{-1}

Nas regiões de altas frequências as diferenças entre os espectros FTIR das amostras pilarizadas e naturais podem ser ressaltadas quando as análises são efetuadas sob condições especiais, por exemplo, trocas seletivas H/D e adsorção com NH_3 ou piridina [16].

As curvas TG das amostras PILC_{T_a} a PILC_{105} não mostram mudanças aparentes entre si (Figura 4). A faixa de temperatura da reação de desidroxilação (reação endotérmica) é praticamente a mesma para todas as amostras. As formas dessas curvas demonstram que são imperceptíveis as diferenças de pesos devido à desidroxilação. Estas características podem indicar em princípio que são pouco expressivas as diferenças entre as estabilidades térmicas das amostras PILC_{T_a} a PILC_{105} . Entretanto, se a avaliação da estabilidade térmica destas amostras é efetuada com base no número de pilares verifica-se que a PILC_{T_a} é a que apresenta maior estabilidade térmica, pois tem-se conhecimento que o aumento da estabilidade térmica é refletido pelo aumento da densidade e distribuição dos pilares. Quanto maior o número de pilares maior será a distância interlamelar e densidade dos pilares e menor será a distância interpilar [5, 14].

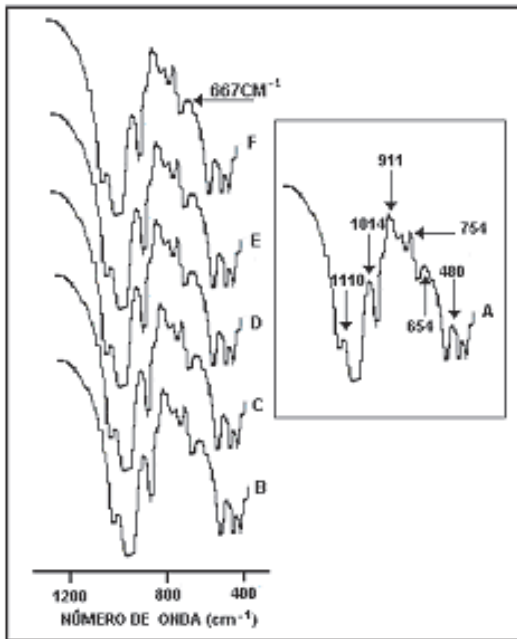


Figura 4. Espectros FTIR para as amostras natural (A) e PILC_{Ta} a PILC₁₀₅ (B a F, respectivamente).

As amostras de nontronita pilarizadas, principalmente a PILC_{Ta}, apresentam distâncias interlamelares e número de pilares que se enquadram entre os materiais microporosos. A ordem de grandeza destes parâmetros nas amostras PILC_{Ta} a PILC₁₀₅ é equivalente aos de materiais que têm grande acesso a moléculas de pequenas dimensões, como N₂ cujo diâmetro cinético é 3,64 Å [13, 18]. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ destes materiais (Figura 6) assemelham-se com as de amostras de saponita pilarizadas com Al₁₃ a 400°C (amostras STPM e STPS), classificadas segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) como isotermas de transição entre os tipos I e IV com histeresis H4 bem definidas [19].

Os valores obtidos para volume total de poros (V_{Total}) e área específica (S) (Tabela 1), indicam aumento de PILC₁₀₅ para PILC_{Ta}. Este aumento verificado para estas amostras, assim como para outras da literatura, está diretamente relacionado com o aumento da distância interlamelar e do número de pilares (Tabela 1) e decréscimo da distância interpilar. As relações observadas entre os três últimos parâmetros e a porosidade de argilas pilarizadas estão de acordo com as observações feitas na literatura [2,14,15,16]. Observa-se na

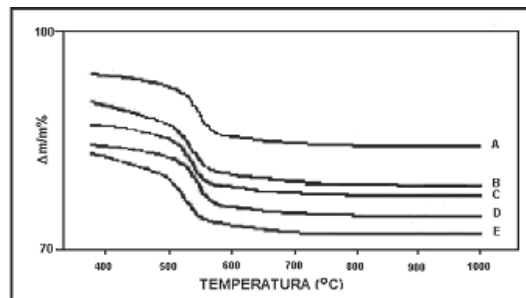


Figura 5. Curvas TG das amostras PILC₁₀₅ a PILC_{Ta} (A,E respectivamente).

Tabela 1 que os valores de volume total de poros nas amostras PILC_{Ta} a PILC₁₀₅ são bem próximos aos das amostras STPM e STPS [19] e bem inferiores aos das amostras Loc30, Loc10 e Loc5 [5]. A área específica na amostra PILC_{Ta} é praticamente equivalente a da Loc5. As outras amostras (PILC₄₅ a PILC₁₀₅) apresentam valores de S bem inferiores aos das amostras tomadas como referências.

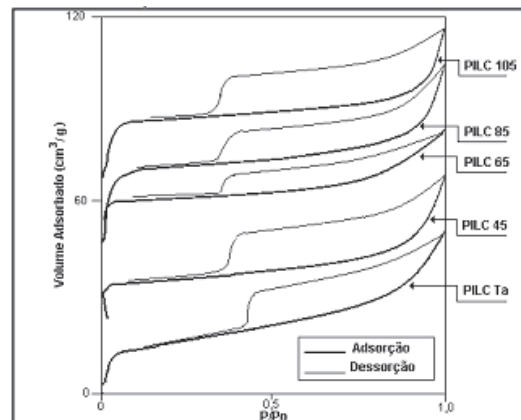


Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção para as amostras pilarizadas.

Conclusões

Os dados obtidos neste estudo indicaram que a temperatura da solução pilarizante influencia diretamente na produção do íon de Keggin (Al₁₃). Foi verificado que o decréscimo da temperatura ($\Delta T=105^\circ\text{C}$ até temperatura ambiente) de formação do Al₁₃ favorece o aumento dos seguintes parâmetros nas amostras PILC₁₀₅ a PILC_{Ta}: espaçamento basal d(001) que se expande de 17,24 para 19,74Å; distância interlamelar de 3,22 para 5,72 Å, número de pilares de $4,93 \times 10^{20}$ para $10,65 \times 10^{20}$,

área específica de 123 para 198 m².g⁻¹ e volume total de poros de 0,25 para 0,47 cm³.g⁻¹. Estes dados indicam que a amostra PILC_{Ta} é a que apresenta maior estabilidade térmica e menor distância interpilar.

As propriedades estruturais e texturais das amostras pilarizadas neste estudo comparadas com as de outras amostras tomadas como referências, indicaram pequenas diferenças entre os dados de DRX (distância interlamelar e número de pilares) e área específica das amostras, com exceção da PILC_{Ta} que apresentou valor (S=198 m².g⁻¹) muito próximo da Loc5 (S=192 m².g⁻¹)⁵. Um dos fatores que deve

favorecer as diferenças nas propriedades das amostras aqui pilarizadas e as de referências é a composição química da esmectita original usada na pilarização, que é bem distinta para nontronita (esmectita original neste estudo), montmorilonita e saponita (esmectitas originais para as amostras pilarizadas de referências).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Geociências (CG-UFPA) com o seu corpo técnico e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Recebido em : 06/06/2005

Aceito em: 27/10/2005

D. L. Guerra, V. P. Lemos, E. F. Fernandes, R. S. Angélica e M. L. da Costa. Influence of Keggin's ion formation temperature on smectite pilarization.

Abstract: Clays pillared with Keggin ions (AL-PILC) have been synthesized at OH/Al=2 molar ratio and various pretreatment temperatures (ambient temperature to 105°C) in order to determine the optimum preparation conditions of the pillaring agent (Al₁₃). The evolution of basal spacing, FTIR spectra, TG-curves, surface area and pillars number in function of temperatures of Al₁₃ formation were studied. It was observed an increase number pillars and surface area at low temperatures.

Keywords: pillared clay; Al₁₃; smectite.

Referências

- [1] D.M. Moore, Jr, R.C. Reynolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press. 2nd edn., Oxford, 1997.
- [2] S. B. C. Pergher, A. Corma, V. Fornes, Química nova. 22 (5) (1999) 693-709.
- [3] J.T. Klopogge, J. Porous Materials 5 (1998) 5.
- [4] D.E.W. Vaughan, Catalysis Today 2 (1988) 187.
- [5] P. Salerno, S. Mendioroz, Applied Clay Science, 22 (2002) 115.
- [6] G. Sposito, R. Prost, J.P. Gautier, Clays and Clay Minerals, 31 (1983) 916.
- [7] S. Bodoardo, F. Figueras, E. Garrone, Journal of Catalysis, 147 (1994) 223.
- [8] F.J. Luna, U. Schuchardt, Química Nova, 22 (1999) 104.
- [9] M.L. Costa, L. Fonseca, R. S. Angélica, R. L. Lemos, V.P. Lemos, Geochemical Exploration, 40 (1991) 193.
- [10] V.P. Lemos, M.L. Costa, Geociências, 15 (1997) 87.
- [11] D. Plee, L. Gatineau, J.J. Fripiat, Clays and Clay Minerals, 35 (1987) 81.
- [12] M.L. Occelli, S.A.C. Goudt, J.M. Domingues, Microporous and Mesoporous Materials, 34 (2000) 195.
- [13] A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5ed., Wiley, New York, 1990.
- [14] A. Gil, M.A. Vicente, L.M. Gandra, Microporous and Mesoporous Materials, 34 (2000) 115.
- [15] X. Tang, W. Q. Xu, Y.F. Shen, S.L. Suib, Chemistry of Materials 7 (1995) 102.
- [16] T. Klopogge, R. Evans, L. Hickey, R.L. Frost, Applied Clay Science 20 (2002) 157.
- [17] B.A. Goldman, J.D. Russel, H.R. Fraser, F. W. D. Woodhams, Clays and Clay Minerals 24 (1976) 59.
- [18] Z. Ge, L.D. Pinnavaia, Porous Materials, 3 (1994) 165.
- [19] P.B. Malla, S. Komarneni, Clays and Clay Minerals, 41 (1993) 472.