

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO HEXANO UTILIZANDO ARGILAS PILARIZADAS

Manuela Lisboa de Oliveira¹

Luiz Antônio M. Pontes²

Ronaldo Costa Santos³

RESUMO

As argilas pilarizadas são materiais que são obtidos através da inserção de compostos químicos que atuam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem a microporos. O processo de pilarização confere microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas. Dessa forma, se os agentes pilarizantes estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a superfície das lamelas, um sistema de canais bidimensionais será criado. A partir desse sistema com distribuição regular de porosidade podem ser desenvolvidos novos processos envolvendo compostos orgânicos e inorgânicos com maiores rendimentos.

Palavras-chave: Argilas Pilarizadas; Catalisadores; Craqueamento; Hexano.

ABSTRACT

As pillarized clays are materials that are obtained through the insertion of chemical compounds that act as pillars of molecular dimension between like lamellae of the clay, keeping them as far apart and giving rise to micropores. The pillarization process confers microporosity to the system, creating materials containing pores of dimensions complementary to the zeolites. Thus, if the pillarizing agents, homogeneously distributed on a base of lights, a two-dimensional channel system will be created. From this system with regular distribution of porosity can be developed new processes involving organic and inorganic compounds with higher yields.

Keywords: Pilarized Clays; Catalysts; Cracking; Hexane.

1 INTRODUÇÃO

Desde o final do século XX, vários estudos com relação a compostos que possuam estrutura porosa na faixa mesoporosa, com diâmetro entre 2 a 10 nm, concentraram bastante

¹ Aluna do curso de Engenharia Química pela Universidade de Salvador - UNIFACS. E-mail: manuliso@hotmail.com;

² Graduado em Engenharia Química pela Escola de Química da UFRJ (1981), mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ (1984) e doutorado em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química (1997) da UNICAMP. Professor do programa de Pós Graduação em Engenharia Química – UFBA/UNIFACS. E-mail: uolpontes@uol.com.br;

³ Graduado em Química pela Universidade Federal da Bahia (1999) e Mestre em Físico-Química pela Universidade Federal da Bahia (2002). Professor da Universidade Salvador – UNIFACS. E-mail: Ronaldo.ead@gmail.com

atenção. Isso porque a descoberta de novas funcionalidades para uma determinada classe de materiais argilominerais trouxe a promessa de superar algumas limitações nos campos das áreas de engenharia e catálise, provocadas devido ao tamanho dos poros das zeólitas.

Os materiais argilosos em virtude de seu baixo custo, abundância natural, capacidade de troca iônica, propriedades ácidas e texturais vem demonstrando significativa importância para serem empregados em processos industriais. Como pode ser calcada em qualquer forma, sua estrutura pode ser modificada em função das conveniências de cada reação química (SCHWANKE e PERGHER, 2013). As argilas constituem parcialmente quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais. Caracteriza-se como um material argiloso, um sólido finamente dividido que, em sua maioria, é uma mistura de compostos envolvendo matéria orgânica, silicatos lamelares de magnésio e alumínio, quartzo, feldspato e óxidos metálicos.

A síntese das argilas pilarizadas desperta interesse, tendo em vista que o material modificado quimicamente pode ser aplicado como um tipo de catalisador seletivo em variadas reações, devido a um maior acesso dos reagentes para os sítios ativos entre as lâminas. Conforme destaca Pergher *et al.*, (2005), esse aumento pode ser explicado pela formação dos pilares, que abre novas camadas no sólido; resultando assim numa maior atividade. Concomitantemente, os pilares também aumentam a seletividade, possibilitando maiores taxas de difusão das moléculas reagentes e dos produtos formados. Desta maneira, novas funcionalidades podem ser atribuídas às argilas a partir da modificação química desses materiais. A técnica de ajuste das distâncias entre os pilares é chamada de “pilarização”, onde cátions inorgânicos de diferentes tamanhos são intercalados a fim de promover a criação de novos pilares resistentes ao colapso do sólido em determinadas condições vigorosas. As melhores argilas de partida são as chamadas “esmetitas”, tendo em vista que as mesmas possuem propriedades específicas de troca iônica e inchamento, propriedades estas que são imprescindíveis no processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos utilizando estruturas argilominerais, a partir de dados obtidos na literatura, com a finalidade de buscar novos catalisadores com elevada seletividade e estabilidade térmica para reações de FCC.

2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar catalisadores para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos;
- Analisar as argilas pilarizadas como catalisadores para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos;
- Analisar o hexano como molécula modelo para reações de craqueamento catalítico.

3 CATALISADORES PARA O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBONETOS

Segundo Fogler (2002), os catalisadores são compostos químicos cuja função é elevar a velocidade de uma reação química. Este aumento na brevidade da reação é ocasionado pela modificação de seu mecanismo, sendo essa alteração responsável pela redução da energia de ativação sem contribuir estequiometricamente na reação. Reações em fase líquida ou gasosa que necessitam de catalisadores constituídos na fase sólida provocam o aparecimento de duas fases no processo. Esses processos catalíticos cujo sistema apresenta mais de uma fase são referidos como “catálise heterogênea”, na qual ocorre na superfície das partículas, particularmente nos chamados “sítios ativos”.

A catálise heterogênea é de extrema significância para os processos industriais, tendo em vista que permite a síntese de variados produtos em diversos tipos de indústrias, como a alimentícia e a petroquímica. O uso de catalisadores heterogêneos apresenta algumas vantagens, sendo a principal baseada na separação do catalisador com o produto após o término da reação,

permitindo deste modo uma supremacia econômica em relação aos outros catalisadores (WEITKAMP, 2008).

4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO – FCC

Na atualidade, um dos processos mais significativos na indústria petroquímica e de processamento de petróleo é conhecido como “FCC – Craqueamento Catalítico Fluidizado”, ou “Fluid Catalytic Cracking”. A técnica de craqueamento é um método no qual as frações mais densas do óleo são convertidas em frações mais leves com o suporte de catalisadores, atribuindo aos produtos um maior valor agregado. Conforme Barquete (2008), os custos para a instituição de uma nova unidade de FCC são dados de 150 a 280 milhões de dólares. Porém, a alta flexibilidade processual provoca alta atratividade para as grandes empresas, tendo em vista que os requisitos de desempenho podem ser condicionados para o favorecimento da formação dos compostos de interesse, como por exemplo, a produção da gasolina.

O processo de craqueamento catalítico ocorre entre temperaturas de 500 a 600°C. São alimentados compostos orgânicos de cadeias longas (superiores a doze carbonos) pré- aquecidos (a temperaturas entre 200 a 300°C) que posteriormente são misturados a uma carga fluidizada de um catalisador, cuja temperatura é dada entre 650 a 750°C. Após entrar em contato com a superfície do catalisador os hidrocarbonetos quebram em moléculas menores. A carga evapora, parcialmente, devido à presença de produtos mais leves formados após a quebra, provocando uma expansão volumétrica, juntamente com a injeção de vapor. Essa expansão permite a circulação das partículas do catalisador no riser (entre 2 a 3 segundos) continuando a quebrar a carga de hidrocarbonetos pesados. Porém, além dos compostos de cadeia mais curta, coque também é formado, tendo em vista que é a conformação mais estável das moléculas que contém carbono. A deposição do coque se dá dentro e sobre o catalisador, desativando o mesmo. Para regenerar o catalisador desativado, o mesmo é carregado separadamente da corrente de gás por um stripper até o regenerador, onde o coque é removido através de um processo de queima, na presença de ar, na temperatura de 700°C. Após regenerado, o catalisador volta para o riser, já aquecido (BLAUWHOFF *et al.*, 1999; CORMA, MARTÍNEZ, 2002; GUISNET, RIBEIRO, 2004).

5 AVANÇOS NOS CATALISADORES DE FCC

Na década de 40, catalisadores pioneiros foram aplicados no craqueamento catalítico, sendo estes constituídos por materiais naturais argilominerais, os quais sofriam simples tratamentos químicos para alteração de algumas características, como a acidez. Porém, na época, as argilas demonstravam características naturais limitantes, como a disposição de constituintes contaminantes para o processo, níveis elevados de desativação ocasionados pela produção de coque e propriedades próprias da estrutura que ocasionavam espontaneamente uma resistência mecânica e térmica inferior a necessária, interferindo deste modo a atividade catalítica (EINSFELDT, 2005; LLOYD, 2011).

Com essa emblemática, catalisadores sintéticos foram sendo apresentados, possuindo características que superavam as limitações antes enfrentadas pelas argilas. Sólidos sintéticos constituídos de sílica-alumina de estrutura amorfa, com inserção de 10 a 15% de alumina, começaram a substituir as argilas minerais, na década de 1950, tendo em vista melhores condições de processo, como uma maior estabilidade comparada aos minerais e um crescimento na estabilidade, seletividade e atividade. Uma otimização significativa nos catalisadores de sílica-alumina foi dada pelo procedimento concluído na síntese do sólido, conhecido como “secagem com spraydryer”, onde eram formadas micro partículas, cuja geometria era de forma esférica, permitindo, por conseqüência, a melhoria de diversas propriedades de fluidização (EINSFELDT, 2005).

Com o avançar dos anos, a quantidade de alumina presente nos catalisadores de FCC foi elevada para quantidades de 25 a 30%, ocasionando a melhoria de algumas características. Porém, o avanço significativo deu-se no início da década de 1960, no qual as zeólitas começaram a ser utilizadas nos processos de craqueamento catalítico. As zeólitas possuem algumas características importantes em maiores taxas, como por exemplo, maior atividade e seletividade em comparação aos catalisadores de sílica-alumina, antes empregados (EINSFELDT, 2005; SADEGHBEIGI, 2000).

A zeólita Y é o composto ativo mais utilizado na formação do catalisador de FCC, tendo em vista que o mesmo é constituído por alumina amorfa, sílica alumina e material argilominerais. Além da zeólita Y, outros compostos podem ser utilizados como componentes

ativos como a ZSM-5 e óxidos com poder de adsorção. Sabe-se que inserir por centagens entre 1 a 5% do zeólito ZSM-5 apresenta a funcionalidade de elevar a octanagem da gasolina, tendo em vista que ocorre o favorecimento da produção de olefinas leves derivadas da isomerização de hidrocarbonetos de cadeias longas (MAXWELL, STORK, 2001).

Os catalisadores de FCC são apresentados com geometria esférica, cujo diâmetro mede, em média, 60 μm , sendo constituídos por uma aglutinação de componente ativo, matriz e aditivos. Os catalisadores exercem a função de auxiliar o processo de craqueamento atingindo maiores níveis de eficiência. Porém, melhorias na tecnologia têm sido estudadas com o passar dos anos tendo em vista superar alguns fatores, como a elevada demanda, melhor qualidade do combustível, modificações em leis que protegem o meio ambiente além de conferir o craqueamento de moléculas de hidrocarbonetos pesadas (DU et al., 2005).

Logo, para serem implementados ajustes no processo de FCC, alterações nas condições de processamento, como temperatura de reação e da carga, vazões de vapor, dentre outras podem ser implementadas. Porém, o fator de mudança que apresenta maior significância é dado por alterações no catalisador utilizado no processo, tendo em vista que o mesmo direciona a reação de interesse. Logo, desde meados do século XX até os dias atuais, estudos na área de catálise e aditivos são iniciados com o objetivo de melhorar a qualidade do produto final, como aumentar a octanagem do combustível com a produção de hidrocarbonetos de cadeias curtas, amenizar a atuação de compostos que atuam como venenos no processo, possibilitar a combustão total do coque, dentre outros fatores (GUINNET; RIBEIRO, 2004).

Os compostos zeolíticos, ou simplesmente zeólitas, possuem variadas configurações de geometria que justificam suas inúmeras estruturas. Suas diversas disposições podem ser configuradas através de subunidades conhecidas como SSU's (Structural SubUnits). As combinações das estruturas podem formar várias cavidades dando origem a uma quantidade inúmeras de compostos que servem para variados destinos a depender do interesse químico. Conforme Silva (2008), há um desbalanceamento de cargas na rede estrutural ocasionada pela presença de uma carga eletricamente negativa gerada pelo íon alumínio, tendo em vista que o alumínio trivalente está coordenado em geometria tetraédrica na zeólita. Logo, para neutralizar esse desequilíbrio é necessário o acréscimo de um cátion.

Nos processos de FCC, um dos catalisadores mais utilizados são as faujasitas,

também conhecidas como zeólitas Y, sendo estas as zeólitas que apresentam melhores rendimentos nas condições de processo (LLOYD, 2011; WEITKAMP, 2008). Porém, o uso da faujasitas apresenta algumas limitações quando são expostas a determinadas condições, como por exemplo, processos que envolvem cadeias grandes de hidrocarbonetos. Outra espécie de zeólita empregada nos processos de craqueamento catalítico fluido são as zeólitas ZSM-5, sendo estas caracterizadas mais comumente como um aditivo. Outras zeólitas também podem ser empregadas são a beta, ferrierita e mordenita.

Tabela 1 - Peneiras moleculares mais comumente empregadas em processos que se baseiam na catálise heterogênea

Peneira Molecular	Código da estrutura (IZA)	Diâmetro de poros (nm)	Processo
Zeólita Y	FAU	0,74	Craqueamento e outros
ZSM-5	MFI	0,51 – 0,56	Diversos
Mordenita	MOR	0,26 – 0,70	Isomerização de alcanos
Linde tipo L	LTL	0,71	Isomerização de alcanos
Zeólita β	BEA	0,55 – 0,76	Alquilação de aromáticos
MCM-22	MWW	0,40 – 0,55	Alquilação de aromáticos
Ferrierita	FER	0,42 – 0,54	Isomerização de n-buteno
SAPO-34	CHA	0,38	Processo MTO
SAPO-11	AEL	0,39 – 0,63	Isomerização de parafinas
ZSM-22	TON	0,44 – 0,55	Isomerização de parafinas

Fonte: Silva, 2008.

Atualmente, existem variadas formas de obtenção para as zeólitas. A depender do processo de síntese, a mesma pode ser usada como catalisadores ácidos, básicos, ácido- básico, redox ou bifuncional. Os processos que envolvem reações com compostos orgânicos são catalisadas somente por sítios protônicos, sendo os grupos hidroxila em ponte Al-(OH)-Si são responsáveis, em maior parte, pela acidez protônica, apesar de outros grupos existentes na rede, como exemplo, silanóis, que também ajudam a manter o teor de acidez no sólido necessário para seu uso em processos catalíticos. Existem dois tipos de sítios ácidos na estrutura das zeólitas: os sítios de Bronsted e os sítios de Lewis. Por definição os sítios de Bronsted são doadores de prótons gerados por átomos trivalentes na rede estrutural da zeólita. Como são trivalentes, os íons ocasionam cargas negativas. Já os sítios de Lewis, por definição são receptores de elétrons. Podem ser provenientes de defeitos estruturais ((MARTENS,

JACOBS, 2001; CORMA, 2003; GUISET, RIBEIRO, 2004).

A densidade e força dos sítios ácidos são dadas em função da fração de alumínio presente na rede. Tendo em vista a elevação da razão Si/Al, a quantidade de alumínio presente na rede diminui, reduzindo assim os sítios ácidos. Entretanto, aumentando a fração de alumínio presente na rede da zeólita, tendo em vista a redução da razão Si/Al, os sítios ácidos aumentam até uma dada concentração. A multiplicação dos sítios ácidos acarreta o aumento do caráter iônico OH, que provoca a transferência de cargas negativas do oxigênio ao silício e por consequência a transferência de elétrons do hidrogênio ao oxigênio tornando as ligações OH mais iônicas. Ultrapassado um valor máximo de concentração, a força dos sítios ácidos tende a diminuir (BARTHOMEUF, 1987).

A zeólita ZSM-5 é pertencente a família pentasil. Segundo Scherzer (1989), a ZSM-5 possui um elevado teor de silício, desencadeando assim elevadas razões de Si/Al. Consequentemente, menos sítios de Lewis são disponibilizados na rede estrutural da zeólita.

A zeólita Y está inserida na família das faujasitas, sendo que sua respectiva célula unitária, analisada na forma sódica e hidratada, demonstra dimensões de 2,42 a 2,5 nm. Porém, essas dimensões podem variar com a alteração da razão Si/Al (GIANETTO, 1990). A zeólita Y que participa do processo de craqueamento catalítico fluidizado é adquirida através de um processo hidrotérmico, na forma sódica.

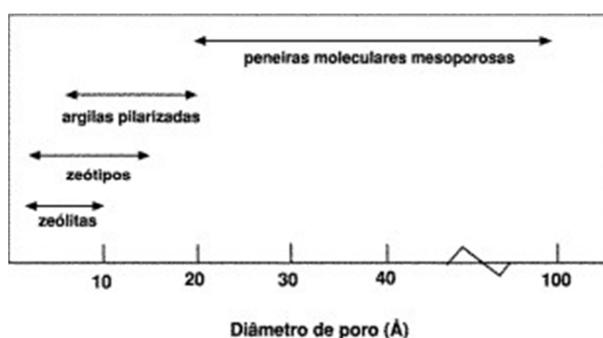
6 ARGILAS PILARIZADAS COMO CATALISADORES PARA O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBONETOS

Com o avanço dos anos e o desenvolver de vários aspectos da sociedade, novas preocupações com o uso de tecnologias mais limpas e, em simultâneo, eficientes são propostas. Logo, inovações em diversos processos industriais vêm sendo cada vez mais procuradas. Com relação aos processos químicos que se baseiam na catálise heterogênea, tais processos devem buscar por atualizações, como por exemplo, a descoberta de novos catalisadores a partir de recursos sustentáveis que apresentem alto desempenho catalítico.

As argilas, que são materiais sólidos a temperatura ambiente, são materiais

encontrados de maneira abundante no planeta, não apresentando características corrosivas e tóxicas. Diversos estudos com relação a compostos que possuíam estrutura porosa na faixa mesoporosa, com diâmetro entre 2 a 10 nm, concentraram bastante atenção. Isso porque a descoberta de novas funcionalidades para uma determinada classe de materiais argilominerais trouxe a promessa de superar algumas limitações nos campos das áreas de engenharia e catálise, provocadas devido ao tamanho limitado dos poros das zeólitas.

Figura 1 - Diâmetros dos materiais microporosos e mesoporosos



Fonte: Luna e Schuchardt, 1998.

Os argilominerais já foram bastante utilizados na metade do século XX como compostos ativos empregados em catalisadores no processo de refino do petróleo. Porém, com o passar dos anos foi diminuído seu uso, tendo em vista que barreiras começaram a surgir baseadas na baixa estabilidade térmica e mecânica nas condições de processo. Essas limitações deram lugar aos aluminossilicatos sintéticos, como a zeólita Y, por exemplo. Porém, modificações químicas na estrutura da argila podem driblar os fatores que, no passado, desempregaram a ação desses materiais.

Segundo Teixeira Neto e Teixeira Neto (2009), as PILCs além de possuírem uma elevada área superficial, sendo geralmente de 50 a 200 m²g⁻¹, o tamanho dos poros é ajustável de acordo com o interesse do químico. Fornecem também forte acidez superficial e os pilares formados por óxidos metálicos são ativos cataliticamente. Apesar de serem menos estáveis hidrotérmicamente em comparação as zeólitas, as argilas pilarizadas por possuírem poros maiores contribuem favoravelmente para reações envolvendo moléculas mais volumosas.

7 ESTRUTURA

Segundo Pergher *et al.*, (2005), a argila é uma rocha finamente dividida que em sua essência é composta pela mistura de minerais argilosos cristalinos e outros minerais como calcita, quartzo, etc. Analisando quimicamente, as argilas são silicatos de alumínio/magnésio hidratados (podendo conter também ferro, cálcio, potássio entre outros).

Com relação à estrutura dos minerais argilosos, os mesmos são compostos por folhas tetraédricas de SiO_4 e folhas de octaedros de AlO_6 ou MgO_6 . Com relação as folhas de SiO_4 , as mesmas possuem hexágonos constituídos por unidades de 6 tetraedros ligados entre si, nos quais há a presença de oxigênio com valências livres nos vértices, implicando em uma fórmula estrutural para cada folha de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. A união de duas folhas gera estruturas octaédricas de hidróxidos metálicos, formando lâminas, sendo que tal união pode ser dada de duas formas:

- 1:1, onde uma folha tetraédrica associa-se a uma folha octaédrica;
- 2:1, onde uma folha octaédrica permanece entre duas folhas tetraédricas.

Com relação ao grupo 2:1, as esmectitas são os minerais que mais se destacam na síntese dos materiais pilarizados. Nesse grupo de argilas, características responsáveis pela alteração do mecanismo da reação e conseqüente redução da energia de ativação são geradas pela possibilidade de substituições isomórficas na superfície do material.

Conforme destacam Pergher *et al.*, (2005), a região entre as lâminas do sólido são conhecidas como região interlaminar, sendo nessa região ocorre fracas interações entre as lamelas. Quando estas estão em equilíbrio de cargas a região encontra-se vazia, sendo que as lamelas adjacentes estão em contato por meio de interações de Van der Waals. Logo, moléculas neutras podem ser incluídas entre as lamelas gerando assim, um tipo de rede regularmente intercalada. A introdução das moléculas hóspedes é acompanhada por uma reação de transferência de elétrons entre a lamela e a molécula.

O desequilíbrio de cargas pode ser compensado através de cátions hidratados inseridos entre as lâminas, sendo a carga negativa da rede estrutural do material, segundo Mott (1988), definida pela capacidade de troca catiônica (CTN). Quando a esmectita anidra se relaciona com água ou umidade ocorre a hidratação dos cátions provocando o aumento do

espaço basal. Consequentemente ocorre a expansão interlaminar. Esses cátions podem ser alternados por outros cátions através de reações de troca iônica. Tal espaçamento entre as lâminas varia com alguns fatores como as propriedades do cátion, teor de água envolvido no material mineral e a presença de variadas moléculas polares.

Nos espaços entre as lâminas, também chamados de “galeria” há cátions de compensação, em consequência das substituições isomórficas, e água de hidratação, sendo os cátions podendo ser permutados com outros cátions, através do processo de troca catiônica. Logo, os argilominerais são capazes de se expandir caso aja a inserção de mais água ou de outros solventes dentro dos espaços entre as lâminas (LUNA; SCHUCHARDT, 1998).

8 ARGILAS PILARIZADAS

Ao aplicar métodos químicos que alterem a estrutura da argila, a mesma pode ser empregada em diversos processos industriais, tendo em vista que as mesmas passam a ter propriedades como, por exemplo, estabilidade térmica e mecânica, superiores as que antes possuíam. Logo, o sólido que deixou de ter empregabilidade em processos como o refino do petróleo, no início da década de 1960, pode, atualmente, ser estudado a fim de superar as dificuldades enfrentadas no passado. Uma técnica para superar problemas como o de resistência ao colapso a temperaturas mais severas é a pilarização desse mineral. A argila, quando sintetizada nas condições de interesse, oferece propriedades de grande interesse para indústria de refino, como dimensões maiores de poros, específicos para craqueamento de moléculas maiores.

As argilas pilarizadas apresentam porosidade permanente. Métodos químicos se baseiam na inserção de compostos que se transformam em pilares entre as lamelas do sólido, permitindo o afastamento das lâminas, gerando assim microporos. Segundo Pergher *et al.*, (2005), a galeria é acessível somente a água ou outras moléculas polares. Tais moléculas têm a finalidade de solvatar os íons de compensação, requeridos pelas substituições isomórficas que ocorrem na argila. Após inseridas as moléculas de água e outras moléculas polares, é necessário um processo de calcinação para liberação das moléculas de solvatação. Após esse processo de calcinação, os íons de compensação sendo relativamente grandes em relação ao espaço ocupado, podem exercer a função de pilar, prevenindo assim o colapso das regiões

interlaminares quando o meio de solvatação é eliminado.

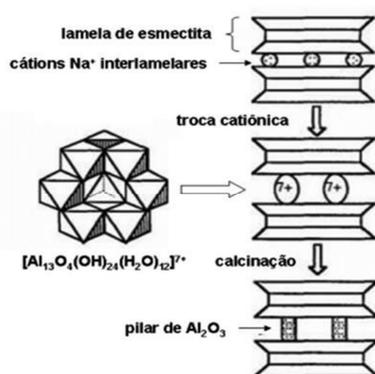
Segundo Luna e Schuchardt (1998), os compostos que atuam como pilares são constituídos pelos agentes pilarizantes, sendo que a eliminação das moléculas de solvatação através da calcinação confere a microporosidade característica das argilas pilarizadas.

9 PILARIZAÇÃO

A pilarização tem o objetivo de conferir micro ou mesoporos na estrutura do material, com estabilidade térmica e mecânica até temperaturas elevadas, sem o colapso da estrutura do sólido. Segundo Ding *et al.*, (2001), o processo de pilarização é dado em três etapas:

- Inchamento da argila (preferencialmente esmectita) em água ou outro solvente polar;
- Substituição dos cátions por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados;
- Secagem e calcinação para transformação dos polioxocátions em pilares de óxido metálico. Essa etapa tem o intuito de transformar os metais em óxidos, para estes atuarem posteriormente como suporte, ou pilares, que mantêm as lâminas separadas a uma distancia de interesse químico, permitindo a formação de ligações covalentes com a estrutura da argila. Após este processo não é mais possível ocorrer a troca iônica entre os cátions.

Figura 2 - Esquema do processo de reticulação (formação dos pilares)



Fonte: Teixeira-neto e Teixeira neto, 2009.

Sendo que a esmectita deve possuir carga negativa baixa e o agente pilarizante catiônico deve possuir alta carga. Os pilares abrem camadas no material questionado (argila), logo, a acessibilidade das moléculas reagentes para os sítios ativos interlaminares aumenta, resultando em uma maior atividade. Concomitantemente, os óxidos em forma de pilares atuam de forma seletiva, controlando as taxas de difusão de reagentes e produtos (PERGHER *et al.*, 2005). Assim, as argilas pilarizadas, ou simplesmente PILCs, despertam muito interesse em sua aplicação como catalisadores seletivos, sendo utilizados como catalisadores práticos em algumas reações orgânicas.

10 AGENTES PILARIZANTES

Para formação dos pilares responsáveis por proteger a estrutura da argila de possíveis colapsos, vários agentes pilarizantes podem ser utilizados, como por exemplo, óxidos de alumínio, de zircônio, cromo, óxidos de ferro, de titânio, silício, entre outros, além da possibilidade da construção de pilares mistos. Alguns fatores afetam diretamente as características desses agentes, interferindo, conseqüentemente, na qualidade dos pilares sintetizados. Tais fatores, segundo Pergher *et al.*, (2005), são:

- A concentração do íon metálico;
- O grau de hidrólise (basicidade), sendo obtido pela expressão:

$$r = OH/M$$

Sendo M o metal responsável pela formação dos pilares, após a etapa de calcinação e OH hidroxila;

- Temperatura de síntese;
- Tempo e temperatura de envelhecimento;
- Metodologia de síntese.

Para síntese da solução do agente pilarizante é imprescindível que aja o controle da basicidade com relação ao metal alumínio, do pH, da temperatura que sucede a hidrólise e envelhecimento. Os compostos presentes na solução podem ser monômeros de alumínio $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, oligômeros de alumínio $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ e polímeros de alumínio, sendo que o teor de monômeros aumenta proporcionalmente com o aumento da basicidade. O oligômero de alumínio pode ser chamado de *íon de Keggin*, sendo esta espécie encontrada em

maiores teores. As dimensões deste cátion medem, em média, 8 a 10 Å. A metodologia de preparação do oligômero de alumínio deve ser analisada com bastante atenção, tendo em vista que o método de síntese é decisivo para o comportamento catalítico. A possibilidade de caracterizar o catalisador após diferentes rotas sintéticas ajuda a compreender a origem de sua atividade. (SCHOONHEYDT e JACOBS, 2001; BERGAYA, AUOAD e MANDALIA, 2006; CASEY, 2006).

12 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ARGILAS PILARIZADAS

Após modificações químicas na estrutura da argila, algumas características são adquiridas pelo sólido, permitindo assim o seu uso em diversos processos industriais, a depender da metodologia utilizada na síntese do material.

Conforme Sartor e Azevedo (2014), alterações da distância basal, na área superficial específica, na porosidade e na estabilidade térmica e mecânica são características dos sólidos após a reticulação. Essas alterações permitem a elevação de propriedades catalíticas e adsorptivas.

Logo, a depender do processo químico, argilas pilarizadas podem ser utilizadas, sendo sua metodologia de síntese função do produto de interesse. O material apresenta uma grande flexibilidade na preparação, influenciando o seu uso em variados processos. Por consequência, a síntese das PILCs desperta curiosidade e interesse, principalmente nos processos que requerem catalisadores, tendo em vista que os sólidos podem ser empregados como catalisadores altamente seletivos devido ao espaçamento basal que pode ser dimensionado especificamente com as dimensões dos reagentes utilizados. Além do aumento do espaço basal, o aumento dos poros possibilita um maior acesso dos reagentes para os sítios ativos entre as lâminas PERGHER *et al.*, (2005).

As argilas podem, além de serem pilarizadas, podem sofrer processos de incorporação com metais de transição com a finalidade de aumentar a atividade catalítica do sólido. O metal de transição incorporado auxilia o ponto central dos pilares constituídos ou até mesmo como constituinte ativo da reação. Os pilares produzidos a partir dos agentes pilarizantes também podem atuar como peneiras moleculares, controlando assim os reagentes e produtos envolvidos na reação. Esse controle de reagentes e produtos provoca o aumento no rendimento do processo químico. Segundo Luna e Schuchardt (1998), as argilas podem atuar como catalisadores em

diversos processos catalíticos, como reações de craqueamento, desidrogenação, hidrogenação, entre outras, a depender dos metais empregados para formação dos pilares.

13 O HEXANO COMO MOLÉCULA MODELO PARA REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Fatores como a simetria da molécula, geometria linear e estabilidade foram determinantes para a escolha do hexano como molécula modelo para avaliar as reações de craqueamento catalítico.

O tratamento térmico de hidrocarbonetos decorre em três etapas, conforme Martens e Jacobs (2001):

1. Iniciação – etapa na qual ocorre o ataque nucleofílico do sítio ativo sobre a molécula produzindo um complexo ativado, intitulado de carbocátion;
2. Propagação – etapa na qual ocorre a transferência de um hidreto da molécula reagente para um íon carbênio, já adsorvido;
3. Terminação – etapa na qual ocorre a dessorção da molécula do sítio ativo formando uma olefina e reativando o sítio catalítico.

14 INICIAÇÃO

A primeira etapa, conhecida como iniciação, é função da natureza do hidrocarboneto a ser craqueado e também das propriedades ácidas do composto responsável pelo craqueamento, ou seja, a argila. Logo, o craqueamento de diferentes tipos de hidrocarbonetos processados com distintas argilas pode ocorrer através de quatro tipos de mecanismos diferentes (MARTENS E JACOBS, 2001).

15 MECANISMO 1

O mecanismo 1 é dado a partir da adição de um próton a uma ligação dupla, tendendo a formar um íon carbênio. Esse mecanismo ocorre, principalmente, em aluminossilicatos que possuam acidez de Bronsted.

16 MECANISMO 2

O mecanismo 2 é dado a partir da adição de um próton a uma molécula saturada, tendendo a formar um íon carbônio. O íon carbônio formado, através da reação de eliminação de uma molécula neutra, pode originar o íon carbênio. Esse processo é intitulado de *craqueamento protolítico*. Esse mecanismo ocorre, principalmente, em aluminossilicatos que possuam acidez de Bronsted.

17 MECANISMO 3

O mecanismo 3 é dado a partir de um sítio de Lewis. Um determinado sítio de Lewis liga-se a uma molécula de hidreto do hidrocarboneto em questão, tendendo a formar um íon carbênio.

18 MECANISMO 4

No quarto mecanismo, é proposta uma reação de alquilação, sendo esta baseada em algumas condições fundamentais, como a superfície envolvida por moléculas que obstruem os poros do aluminossilicato. Logo, um carbono terciário sofre alquilação por um alqueno, sendo este derivado de íons carbênio.

19 PROPAGAÇÃO

Segundo Martens e Jacobs 2001, nesta etapa ocorre a transferência de um hidreto, que é proveniente de outra molécula de hidrocarboneto, para um íon carbênio originado. Como o hidreto é proveniente de outra molécula de hidrocarboneto, logo a reação é bimolecular. A quebra dos íons carbênios é dada através da cisão β , sendo que tal cisão se dá em hidrocarbonetos de cadeias lineares. Além disso, as cisões β resultam na formação de um carbocátion mais leve e uma olefina. As cisões podem ocorrer de diversas formas, a depender do carbono que esteja ocorrendo a cisão.

Sabe-se que os íons carbênio são átomos de carbono tricoordenados positivamente carregados com três substituintes, nos quais podem ser grupos alquil ou átomos de hidrogênio. Com relação aos íons carbônio, estes são átomos de carbono pentacoordenados carregados

positivamente, possuindo os mesmos tipos de substituintes.

20 TERMINAÇÃO

Conforme Martens e Jacobs (2001), a última etapa, conhecida como terminação pode ocorrer de duas formas distintas:

1. A transferência de um próton para um sítio básico, favorecendo a dessorção de uma olefina;

2. A transferência de um hidreto para um íon carbênio, suportado em uma molécula de coque, favorecendo assim a formação de uma parafina. Essa descrição de síntese é conhecida como *transferência de hidrogênio*.

Como a molécula de hexano é uma parafina, pressupõe-se que, na etapa de iniciação seja seguido o mecanismo 3 com um maior favorecimento. Com relação aos produtos principais formados após o craqueamento, uma molécula de hexano, que é uma parafina, forma outra molécula de parafina e uma olefina, sendo os compostos formados função da argila utilizada.

21 CONCLUSÃO

As argilas são sólidos compostos em sua maioria por aluminossilicatos abundantemente presentes na natureza, sendo empregados desde os primórdios na confecção de vários produtos de interesse para a sociedade. Sua estrutura é composta por folhas de tetraedros e octaedros. Uma série de substituições isomórficas ao longo da rede ocasiona, por consequência, o desequilíbrio de cargas no material, que deve ser compensado com cátions como tentativa de neutralizar o mesmo. Tal cátion é chamado de íon de compensação. Preparada uma solução desse íon, pode-se dopar a argila analisada, seguindo uma metodologia que, após concluída, permitirá a formação de pilares resistentes em todo material.

As argilas pilarizadas são compostos sustentáveis que possuem diversificadas aplicações, desde seu uso na produção de fertilizantes e agrotóxicos como em catalisadores altamente seletivos em processos que envolvam catálise heterogênea. A partir dos processos de modificação química, como a pilarização, propriedades naturais das argilas são melhoradas, como por exemplo, a acidez. O teor de acidez pode aumentar consideravelmente a depender do metal utilizado para formação dos pilares. Além disso, alguns metais utilizados para constituir os

pilares aumentam significativamente a reatividade do sólido, tendo em vista que a presença do metal permite a formação de grupos funcionais instáveis.

Há diversas metodologias para sínteses de PILCs, que variam com o interesse em questão. Atualmente, o processo de craqueamento catalítico fluido utiliza como catalisador uma mistura que contém o componente ativo, a matriz e os aditivos. O componente ativo mais utilizado é a zeólita Y, que apresenta os melhores rendimentos para o processo. Porém, a mesma apresenta algumas limitações na quebra de moléculas de hidrocarbonetos maiores. Logo, o uso de argilas pilarizadas como aditivos, sendo estas sintetizadas em condições que possibilitem o teor correto de acidez e valores de resistência térmica e mecânica consideráveis é uma alternativa eficiente e sustentável para superar os entraves enfrentados.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M.B.B., PIMENTA, R.D.M., **Catalisadores: Parte I: Conceitos Básicos, Componentes e Tecnologias**. Curso funcional de Craqueamento Catalítico Fluido – FCC, Universidade Petrobrás, Petrobrás, 2004.
- BARQUETTE, A. V. **Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha diesel da REDUC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.
- BARTHOMEUF, D. **Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment: Correlations with catalysis**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 17, n. 1-2, p. 49-71, 1987.
- BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. **Pillared Clays and Clay Minerals**. Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006.
- BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H., **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitas**. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2007.
- PERGGER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. **Materiais laminares pilarizados: preparação, caracterização, propriedades e aplicações**. Erechim, RS: EdiFAPES, 2005.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**. *Química Nova*, v. 30, p. 178-188, 2007.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASEY, W. H. Large aqueous aluminum hydroxide molecules. **Chemical Reviews**, v. 106, p.1– 16, 2006.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 298-312, 2003.

DU, H.; FAIRBRIDGE, C.; YANG, H.; RING, Z. **The chemistry of selective ring: opening catalysts**. V. 294, p. 1-21, 2005.

EINSFELDT, M. **Dinâmica e estabilidade de um Conversor de Craqueamento Catalítico de Resíduo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GUINET, M., RIBEIRO, F. R., **Zeólitos: Um nanomundo a servido da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

LLOYD, L. **Handbook of Industrial Catalysts**. 2. ed. Nova Iorque: Springer, 2011.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas: Uma Introdução. **Química Nova**, v. 22, p. 104-109, 1998.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. **Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions**. Elsevier, v. 137, p. 633-671, 2001.

MOTT, C. J. B. Pillared Clays. **Catalysis Today**, v. 2, p. 199, 1988.

MRAD, I. et al. Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity. **Applied Clay Science**, v.12, p.349-364, 1997.

NISSAM; SUGUNAN S. **Catalysis by modified pillared clays and porous clay heterostructures**. Cochin University of Science and Technology, Kerala, 2014.

PERGHER, S. B. C.; SCHWANKE, A. J. **Porous heterostructured clays: recent advances and challenges**. São Paulo, v.59, 2013.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. 2. ed. GULF: Houston, 2000.

SALERNO, P. et al. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-pilcs. **Thermochemica**, v. 379, p. 101-109, 2001.

SAMPAIO, E. **Mineralogia do solo**. Departamento de geociências da Universidade de Évora, Portugal, 2006.

SARTOR R. L., AZEVEDO C. A. Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agronômica e ambiental. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, p. 1541-1548, 2014.

SILVA, C. R. D. **Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem - Avaliação no craqueamento de n-decano**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2008.

SCHOONHEYDT, R. A.; JACOBS, K. Y. Clays from two to three dimensions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 137, 2001

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, Santo André, v. 32, 2009.

Z. DING. et al. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. **Journal of Porous Materials**, v. 8, p. 273–293, 2001.