

ARGILAS PILARIZADAS – UMA INTRODUÇÃO

Fernando J. Luna e Ulf Schuchardt

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 5/11/97; aceito em 7/8/98

AN INTRODUCTION TO PILLARED CLAYS. The synthesis, characterization and some applications in catalysis of pillared clays are described at an introductory level. The use of x-ray diffraction, surface area measurements, thermal analysis, IR spectrophotometry and solid-state NMR in the characterization of pillared clays is briefly discussed. Pillarization followed by doping or introduction of metal clusters into clays could lead to the development of selective heterogeneous catalysts.

Keywords: pillared clays; PILC's; heterogeneous catalysts.

E Deus formou o homem do barro da terra¹...

Argilas têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização (ou talvez desde ainda mais cedo, se a Bíblia for interpretada literalmente)¹. Há dez mil anos atrás o homem já produzia utensílios domésticos e adornos a partir de barro². Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais³. Existem evidências implicando as argilas como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligadas à origem da vida⁴.

Em 1955, Barrer e MacLeod⁵ sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos. Com a crise mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas então conhecidas⁶. (Na Figura 1 são comparados os diâmetros de poro de alguns materiais usados em catálise). Houve, então, um grande esforço no sentido de sintetizar argilas pilarizadas termicamente resistentes. No início da década de 90, o foco de atenção passou a ser as recém-descobertas peneiras moleculares mesoporosas⁷. No entanto, o interesse pela síntese de argilas pilarizadas e seu uso em catálise continua existindo⁸.

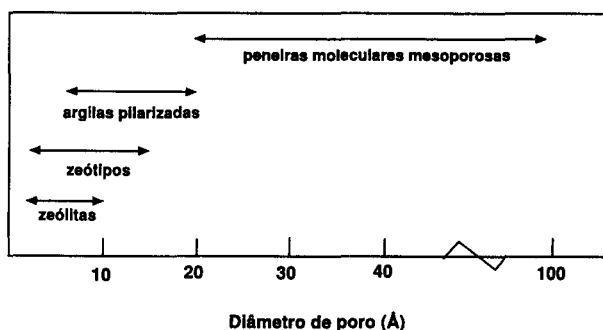


Figura 1. Dimensão dos poros de sólidos microporosos e mesoporosos⁸

ARGILAS

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a

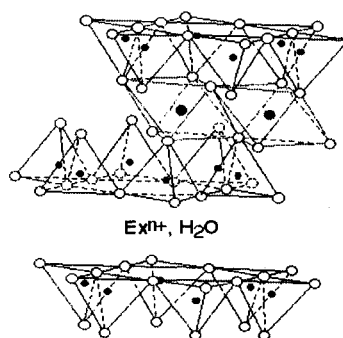


Figura 2. Estrutura da esmectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Exⁿ⁺ representa cátions trocáveis.

estrutura cristalina dos minerais argilosos⁹. Esse modelo postula que tetraedros de SiO₄, unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa 'folha', ou lamela.

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO₄, numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio¹⁰, como mostrado na Figura 2. A combinação dessas duas monocamadas básicas dá origem às classes de argilas descritas abaixo. As lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício(T) condensada com uma monocamada de octaedros(O); e as das argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um "sanduíche" de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como "recheio", da maneira esquematizada na Figura 3.

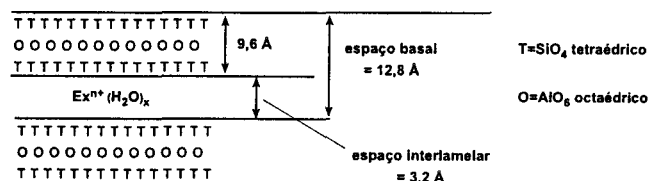


Figura 3. Representação esquemática da estrutura da montmorilonita¹¹.

E-mail: ulf@iqm.unicamp.br, fernando@iqm.unicamp.br

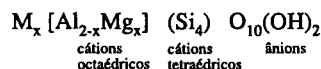
As esmectitas, uma importante classe de argilas do tipo 2:1, cuja estrutura é mostrada na Figura 2, são classificadas de acordo com a localização e o tipo de cátions presentes na estrutura cristalina. Numa cela unitária composta por 20 átomos de oxigênio e 4 hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos¹². Quando todos esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico. A Tabela 1 mostra a classificação das argilas em grupos e subgrupos, de acordo com sua carga elétrica.

Tabela 1. Classificação das argilas ou filossilicatos¹².

carga/fórmula	grupo	sub-grupo	nome		
0	pirofilita talco	dioctaédrico	pirofilita		
		trioctaédrico	talco		
0,25 - 0,6	esmectita	dioctaédrico	montmorilonita nontronita beidelita		
		trioctaédrico	hectorita sauconita saponita		
		0,6 - 0,9	vermiculita	dioctaédrico	vermiculita dioctaédrica
				trioctaédrico	vermiculita
1	mica	dioctaédrico	moscovita		
		trioctaédrico	biotita		

Uma classificação mais completa pode ser encontrada no livro *Tecnologia de Argilas*¹².

A montmorilonita, a argila mais usada em processos de pilarização, tem a seguinte fórmula ideal:



M=cátions interlamelares: K⁺, Na⁺, etc; e x varia de acordo com a carga da camada.

Entre as lamelas, podem existir água de hidratação e cátions de compensação, que são passíveis de troca iônica. As argilas também têm a propriedade de se expandir, ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais água ou de outros solventes na região interlamelar. Os primeiros experimentos de catálise utilizando argilas faziam uso dessa propriedade de intumescimento¹³. O substrato se difunde no solvente usado para intumescer a argila até encontrar os sítios catalíticos nas superfícies das lamelas. Como se pode esperar, essa técnica apresenta vários problemas, dentre os quais, a falta de produtividade e pouca resistência térmica do sistema.

ARGILAS PILARIZADAS

Argilas pilarizadas* são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, como mostrado na Figura 4, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas.

* em inglês *pillared clays*, que deu origem à abreviatura ubíqua "PILC's".

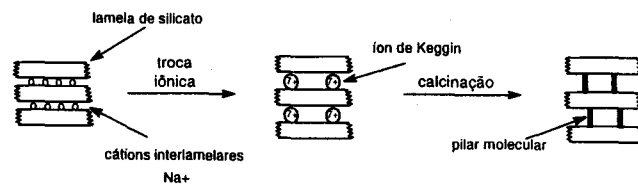


Figura 4. Representação esquemática do processo de pilarização²¹.

O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que 7 e menores que 20 Å. Isso pode ser obtido simplesmente combinando-se uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante catiônico de alta carga. Dessa forma, se os agentes pilarizantes estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a superfície das lamelas, um sistema de canais bidimensionais será criado. Também é necessário que a lamela de argila seja rígida e não se curve; que a adsorção de agentes pilarizantes na superfície externa seja desprezível, e que todas as lamelas de argila estejam pilarizadas¹⁴.

Há também as chamadas argilas deslaminadas, introduzidas por Pinnavaia *et al.* em 1984¹⁵. O ordenamento das lamelas nesse tipo de PILC é restrito e portanto a reflexão 001 de raio X não existe (*vide* caracterização). No entanto, acredita-se que ainda haja um número razoável de lamelas pilarizadas de forma que a microporosidade continua existindo. Nesse caso, além de microporos, combinações de lamelas se organizam em estruturas tactoidais, promovendo a formação de macroporos. Esse tipo de estrutura, esquematizado na Figura 5, foi denominado "castelo de cartas".

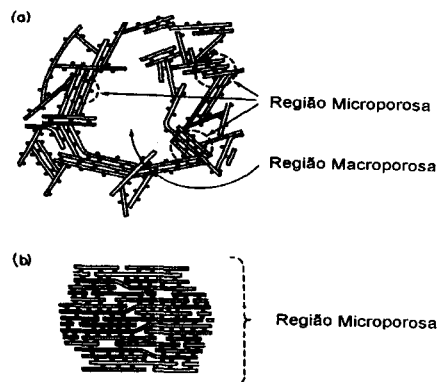


Figura 5. Estrutura "castelo de cartas" da argila deslaminada (a) comparada à estrutura da argila pilarizada laminada (b)¹⁶.

A presença de macroporos nas argilas deslaminadas pode aumentar consideravelmente a velocidade de difusão dos reagentes e, portanto, a atividade catalítica. Um recente trabalho de Chen *et al.*¹⁶ descreve a utilização de uma argila pilarizada deslaminada com óxido de ferro na redução catalítica de NO_x.

Além de argilas do tipo esmectitas, existem trabalhos descrevendo a pilarização de outras classes de argilas, dentre as quais os hidróxidos duplos lamelares¹⁷, como a hidrotalcita¹⁸.

AGENTES PILARIZANTES

Os pioneiros na pilarização de argilas utilizaram aminas, de primárias a quaternárias, como agentes pilarizantes⁵. No entanto, moléculas orgânicas não se mostraram resistentes a altas temperaturas necessárias nos processos catalíticos. Triquelatos de metais de transição, como M(*o*-fenantrolina) ou M(2,2'-bipiridina) (M= metal de transição) foram usados como agentes

pilarizantes, mas sofrem do mesmo problema de estabilidade térmica limitada¹⁹. Complexos organometálicos, *clusters* metálicos, cátions de fluorohidroxialumínio, cloreto de zirconila e óxidos de metais também mereceram atenção^{38,39}. Óxidos como SiO₂ ou Al₂O₃ podem ser intercalados diretamente na forma de sós²⁴. A introdução da imogolita, um aluminossilicato tubular, deu origem a uma nova família de argilas pilarizadas²⁰. No entanto, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura trata da introdução de polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, crômio e titânio, como agentes pilarizantes. Essas espécies catiônicas além de serem relativamente estáveis termicamente e hidrotermicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos.

SÍNTESE DE ARGILAS PILARIZADAS

A primeira síntese de argila pilarizada termicamente resistente utilizando polioxocátions como agentes pilarizantes foi publicada por Brindley em 1977 (citado na ref. 14). O polioxocátion a ser introduzido pode ser preparado em solução ou *in situ*, isto é, dentro do espaço interlamelar da argila. A preparação em solução tem a vantagem de permitir um melhor controle da espécie catiônica desejada. Soluções contendo polioxocátions de alumínio são preparadas pela hidrólise de um sal de alumínio, tipicamente AlCl₃, e posteriormente neutralizadas com hidróxido de sódio até uma razão [OH]/[Al] entre 1,8 e 2,4 (1,2 e 2,0, segundo Plee *et al.*, citado na ref. 14). Soluções preparadas dessa forma contêm basicamente três espécies: alumínio monomérico hidratado, o polioxocátion [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, conhecido como íon de e-Keggin, e alumínio polinuclear. O íon de Keggin, o precursor de agente pilarizante mais comum, é formado por um tetraedro de AlO₄ envolvido por doze octaedros de hidróxido de alumínio, como mostrado na Figura 6.

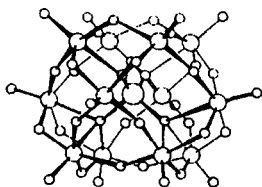


Figura 6. Estrutura do íon de Keggin. Os círculos maiores representam átomos de alumínio; os menores são átomos de oxigênio²¹.

A argila, tipicamente montmorilonita, sofre então troca iônica, depois do que os íons de Keggin devem estar homogeneamente distribuídos na região interlamelar. Quando a argila é calcinada a temperaturas entre 300 e 500°C, os cátions tornam-se pilares de óxido de alumínio, com liberação de prótons. Esse processo produz uma argila pilarizada porosa e de caráter ácido, com uma área específica entre 200 e 500 m².g⁻¹. Outros fatores, como a concentração da argila, o tipo de cátion a ser trocado e a força iônica do *slurry* (suspensão de um sólido em um líquido) onde é feita a troca iônica também influem na síntese.

CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de raios-X esclarece é se a microporosidade foi ou não criada com o processo de pilarização. Além disso, pode-se obter o valor de *d* para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos. Numa esmectita, por exemplo, a espessura de uma camada é igual a 9,6 Å. Tipicamente, dois tipos de picos são encontrados no

difratograma de uma argila: (a) reflexões basais (001), que são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado no espaço interlamelar da argila; e (b) reflexões hk0+hkl, que dependem da natureza da argila. Nas argilas não-pilarizadas, há grande variação no espaço interlamelar, de acordo com o número de monocamadas de água presentes, como mostra a Tabela 2. Dessa forma, pode-se medir a variação do espaço interlamelar causado pelo processo de pilarização. Por outro lado a calcinação da argila pilarizada reduz o espaço basal entre 1 e 2 Å, devido à remoção de hidroxilas.

Tabela 2. Espaços basais de argilas e de argilas pilarizadas.

argila	espaço basal/Å
desidratada	9,6
com uma monocamada de água	12,5
duas monocamadas de água	15-15,5
três monocamadas de água	18
pilarizada e calcinada(Al-PILC)	18-19

Área Específica

Medidas da adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido microporoso podem fornecer valiosas informações sobre a natureza do seu sistema de poros. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma amostra do sólido enquanto se varia a pressão parcial do gás mantendo-se o sistema a temperatura constante. O gráfico obtido é chamado isoterma de Langmuir. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e é reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. A porosidade do sólido pode causar o surgimento de ciclos de histerese porque o mecanismo na desorção passa a ser diferente do que ocorre na adsorção. O tratamento de Langmuir pressupõe que somente uma monocamada de gás é adsorvida sobre a superfície, e que os sítios de adsorção são todos equivalentes. Brunauer, Emmet e Teller mostraram que é possível estender a racionalização de Langmuir para o caso (mais fiel à realidade) de várias camadas sendo adsorvidas, utilizando a chamada equação BET²².

Através de medidas de adsorção de nitrogênio, Gonzales *et al.*²³ mostraram que a área específica de uma argila contendo pilares de alumínio e gálio varia de acordo com a razão Al/Ga. A introdução do polioxocátion de gálio causou um decréscimo de até 50% na área específica da GaAl-PILC. Os autores acreditam que, nesse caso, o processo de pilarização ocorreu em menor grau tendo como consequência a diminuição da área específica. Gil *et al.*²⁴ usaram pressões de nitrogênio menores que 10⁻³ (P/P₀) para caracterizar SiAl-PILC contendo diferentes proporções de silício e alumínio. Para razões Si/Al ≤ 1, foi constatada a presença de dois tamanhos de poros diferentes. Ainda nesse estudo, foi verificado que as áreas superficiais diminuíram com o aumento da quantidade de silício incorporado. O decréscimo observado foi causado pela diminuição no espaço basal, como revelou a difratometria de raios-X.

Análise Térmica

A primeira PILC sintetizada não podia ser aquecida acima de 250°C, a temperatura de decomposição dos pilares moleculares de R₄N⁺.⁵ O uso de polioxocátions, que não contém ligações C-C, elevou o patamar de resistência térmica a *ca.* 500°C. Estabilidade térmica e hidrotérmica é essencial para a manutenção de alta atividade e é crítica na determinação da importância comercial do catalisador de craqueamento. A resistência hidrotérmica é necessária porque a formação de coque no processo de craqueamento exige tratamento com vapor d'água a altas temperaturas para a

regeneração do catalisador. Nos trabalhos mais recentes, isso tem sido tentado através da introdução de pilares moleculares "mistos", contendo algum outro elemento além do alumínio. Gonzalez *et al.*²³ mostraram que é possível melhorar a resistência térmica de uma AlGa-PILC de 500 para 700°C sem afetar suas propriedades ácidas. No entanto, 2 h a 700°C causa uma diminuição de 30% da área específica. Por outro lado, a AlGa-PILC de Gonzalez *et al.* resiste incólume a uma corrente de ar e vapor a 500°C, como mostra a Tabela 3. Uma PILC contendo somente alumínio perde quase toda sua microporosidade quando submetida às mesmas condições. Tang *et al.*²⁵ afirmam que a estabilidade térmica das PILCs é atribuída à densidade e à distribuição dos pilares moleculares dentro do espaço interlamelar. Esses autores melhoraram a estabilidade térmica de uma AlGa-PILC através da repetição do processo de pilarização, com o intuito de aumentar o número de pilares moleculares presentes na PILC final.

Tabela 3. Área específica de PILCs tratadas a 500°C ($S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)²³.

material	com vapor d'água	sem vapor d'água
Al-PILC	76	353
GaAl-PILC(1:3)	295	287
GaAl-PILC(1:1)	235	232

Espectrofotometria na Região do Infravermelho

Técnicas de infravermelho têm sido utilizadas de duas maneiras na caracterização de argilas pilarizadas. É possível obter informações sobre a estrutura das lamelas, como também caracterizar os sítios ácidos normalmente gerados com o processo de pilarização¹¹.

As hidroxilas estruturais das lamelas nas esmectitas dioctaédricas apresentam vibrações de estiramento em torno de 3630 cm^{-1} . Para as esmectitas trioctaédricas, o estiramento dos grupos OH ocorre por volta de 3680 cm^{-1} . Esses valores variam de acordo com a quantidade de água e o tipo de cátion presentes na camada interlamelar. Isso ocorre porque as hidroxilas vibram na cavidade ditrigonal formada dentro da lamela.¹⁴ Cátions e moléculas de água podem penetrar nessa cavidade e interagir com as hidroxilas da camada tetraédrica. A Tabela 4 mostra como o tipo e a localização de cátions trocáveis influencia o espectro de infravermelho no caso da saponita.

Tabela 4. Freqüências de infravermelho das hidroxilas estruturais da saponita¹⁴.

freqüência/ cm^{-1}	atribuição
3677	cavidades ditragonais vazias
3670	Li^+
3687	Li^+ , uma monocamada de água
3682	Li^+ , duas monocamadas de água
3712	Li^+ dentro das cavidades ditragonais
3719	K^+

Por outro lado, os modos de vibração devidos à deformação angular são mais sensíveis à composição química da camada octaédrica. As hidroxilas da camada octaédrica podem ser removidas das montmorilonitas por calcinação a 500-700°C, numa reação endotérmica.

Uma importante propriedade das argilas é sua acidez. Informações sobre a natureza dos sítios ácidos em sólidos é essencial para avaliação de seu potencial catalítico. O espectro vibracional da piridina adsorvida numa superfície ácida sofre modificações de acordo com o tipo de sítio ácido em que se encontra ligada. Através da mudança na freqüência de certas

vibrações no espectro da piridina adsorvida a uma superfície ácida, é possível determinar a proporção entre os sítios ácidos de Brønsted e os de Lewis existentes²⁶.

As lamelas das argilas não-pilarizadas têm somente um fraco caráter ácido. Os sítios ácidos nas lamelas se encontram em defeitos na estrutura cristalina. No último caso, as hidroxilas estruturais ficam expostas à superfície produzindo acidez de Brønsted. Com a introdução de agentes pilarizantes oxihidroxicatiónicos, um aumento significativo na acidez pode ser verificado. Ming-Yuan²⁷ *et al.* mostraram que a acidez das PILCs é devida aos agentes pilarizantes introduzidos, existindo uma proporção direta entre a acidez e a densidade do agente pilarizante. Numa análise sistemática de argilas pilarizadas com cátions de alumínio, zircônio e titânio, como também das argilas precursoras, Bagshaw e Cooney²⁸ demonstraram que o processo de pilarização leva a um aumento significativo na acidez da argila. Esse aumento no caráter ácido das argilas foi atribuído a dois fatores: (a) o crescimento na área específica em relação à argila não pilarizada e (b) o surgimento de novos sítios ácidos nos pilares moleculares introduzidos e nos sítios de ligação entre os pilares e as lamelas.

Processos de calcinação também causam mudanças no perfil da acidez das argilas pilarizadas. Um recente estudo²⁹ das modificações causadas pelo tratamento térmico no caráter ácido das PILCs mostra que sítios de Brønsted são menos estáveis termicamente, isto é, vibrações no infravermelho atribuídas à presença de sítios de Brønsted perdem intensidade em temperaturas mais altas.

Ressonância Magnética Nuclear

Técnicas de ressonância magnética nuclear de vários elementos, especialmente de silício e alumínio têm sido de grande utilidade na caracterização de argilas pilarizadas. Existe um excelente artigo de revisão³⁰ dedicado exclusivamente ao uso de RMN de alumínio na caracterização de argilas pilarizadas. Nesse artigo, o autor mostra que o processo de pilarização não afeta a estrutura interna das lamelas da argila não calcinada. Isso pode ser esperado, porque o processo de pilarização é simplesmente uma troca iônica. No entanto, a RMN de alumínio se mostra particularmente útil no exame da natureza e das transformações que sofre o agente pilarizante durante o processo. O alumínio tetraédrico, localizado no centro do íon de Keggin, mostra um forte sinal em 62,5 ppm. Esse pico pode ser detectado tanto na solução de oligocátions precursora como na argila pilarizada, indicando que a estrutura básica do íon de Keggin resiste incólume ao processo de preparação da argila na maioria dos casos³¹. Esse pico pode ser detectado mesmo depois de calcinação a 500°C se a hectorita, uma argila contendo pouco alumínio estrutural, for utilizada³². Zhao *et al.*³³ utilizaram essa técnica para estudar a natureza do agente pilarizante na síntese de uma argila contendo silício e alumínio como agentes pilarizantes (SiAl-PILC). Eles afirmam que o oligocátion contendo silício e alumínio na solução precursora conserva a mesma estrutura do íon de Keggin. Essa afirmação foi contestada num estudo mais recente. Gil *et al.*²⁴ afirmam que há, na verdade, uma condensação entre o íon de Keggin e $\text{Si}(\text{OH})_4$, para formar um oligocátion de hidroxissilica-alumina (HSA), que então foi introduzido na argila. Os autores, no entanto, nada afirmaram sobre a estrutura do oligocátion que resulta da condensação do íon de Keggin com $\text{Si}(\text{OH})_4$.

MODIFICAÇÃO

Dopagem com metais de transição

A atividade catalítica das PILCs pode ser modificada através de sua dopagem com cátions de metais de transição³⁴. A

substituição de cátions interlamelares de metais alcalinos ou alcalinos terrosos por cátions cúpricos³⁵ ou de paládio³⁶ causa um aumento na velocidade da reação de Friedel-Crafts, que é catalisada pelos sítios de Lewis das argilas pilarizadas³³. Apesar do processo de pilarização diminuir a capacidade de troca iônica da argila, Cu(II) pode se ligar quimicamente com argilas pilarizadas. Estudos com ressonância de spin eletrônico (ESR) mostraram que os íons cúpricos estão diretamente ligados aos átomos de oxigênio do pilar molecular, contudo não foi possível identificar o tipo específico de coordenação existente³³.

Modificação com Clusters Metal-carbonila

A introdução de pilares mistos de alumínio e metais de transição abriu novas possibilidades para o uso de PILCs na catálise oxidativa^{37,38}. Além disso é possível introduzir nas argilas já pilarizadas *clusters* de carbonilas contendo rutênio, ósmio, molibdênio, e irídio, entre outros, que podem ser utilizados na catálise de reações de Fischer-Tropsch, por exemplo³⁹. Giannelis *et al.*³⁹ mostraram que a introdução de *clusters* em PILCs não altera sua estrutura básica. Há claras evidências de que os *clusters* são incorporados no espaço interior intercristalino das PILCs e não em sua superfície. Os *clusters* são destruídos quando reagem com as hidroxilas dos pilares e espécies contendo o metal oxidado e as carbonilas são incorporadas aos pilares. Isso acontece de forma análoga ao processo de síntese de sílica ou alumina contendo *clusters* suportados. Como catalisador para reação de Fischer-Tropsch de síntese de hidrocarbonetos, a RuAl-PILC mostra uma reatividade singular para formação de produtos ramificados. Os autores demonstram que as PILCs contendo *clusters* de metal incorporados são catalisadores bifuncionais: os pilares comportam-se como a superfície do óxido puro, oferecendo hidroxilas para imobilização do metal, enquanto os poros oferecem uma microporosidade e acidez semelhante às das zeólitas.

CATÁLISE COM ARGILAS PILARIZADAS

Argilas pilarizadas catalisam a reação de desproporcionamento de 1,2,4-trimetilbenzeno para produzir 1,2,4,5-tetrametilbenzeno seletivamente. Os poros das PILCs possuem portanto, tamanho suficiente para catalisar o desproporcionamento de um hidrocarboneto aromático de alta massa molecular. A seletividade para formação do isômero 1,2,4,5-tetrametilbenzeno é proporcional à distância interlamelar da PILC. Al-PILC com distância interlamelar igual a 5 Å se mostrou mais seletiva do que a Al-PILC de distância interlamelar igual a 8 Å⁴⁰. A atividade e a seletividade nessa reação são maiores quando se usa SiAl-PILC em comparação com a Al-PILC. SiAl-PILC possui um número maior de sítios de Brønsted do que Al-PILC, indicando que a reação ocorre nesse tipo de sítios ácidos³². Zhao *et al.*⁴¹ mostraram que CrAl-PILC também é mais ativo e seletivo do que Al-PILC. Além disso, CrAl-PILC resiste a um maior número de ciclos catalíticos do que Al-PILC. Em todo caso, as PILCs até agora estudadas mostram uma baixa atividade catalítica comparada àquela da zeólita Y para essa reação. Argilas pilarizadas promovem o craqueamento do cumeno de maneira semelhante às sílicas-aluminas, produzindo benzeno e propeno. Como mostra a Tabela 5, zeólitas como a Y, a ZSM-5 e a mordenita mostram desempenho bastante superior ao das PILCs no craqueamento de cumeno³⁴. Isso é devido ao caráter ácido mais forte dessas zeólitas. Argilas pilarizadas são mais eficientes do que as não pilarizadas por causa do aumento de acidez que o processo de pilarização promove. A introdução de crômio³⁴ ou silício³² numa Al-PILC também aumenta a acidez da Al-PILC e portanto melhora a conversão. Esse aumento na atividade pode ser explicado pelo aumento de sítios ácidos de Brønsted verificado com a introdução de um segundo elemento, especialmente silício, nos pilares moleculares.

Tabela 5. Conversões e seletividades para o craqueamento de cumeno.

material	conversão(%)	seletividade para benzeno (%)
H-ZSM-5	94,9	67,8
Na-ZSM-5	96,2	75,9
H-Y	97,6	53,3
H-mordenita	98,1	55,6
Na-montmorilonita	18,7	34,0
Al-PILC	60,6	39,5
Cr-PILC	38,7	53,3
CrAl-PILC(2:8)	61,2	50,0
SiAl-PILC(1:1)	76,8	55,1

A literatura recente também descreve o uso de PILCs em vários outros tipos de reações. Mokaya e Jones utilizaram Al-PILC para desidratar 1-butanol a 2- e 1-butenos²⁹. Stepanova *et al.*⁴² pilarizaram montmorilonita com alumínio e fósforo e realizaram o desproporcionamento de tolueno. Chen *et al.*¹⁶ promoveram a redução catalítica de NO com amônia utilizando bentonita pilarizada com óxido de ferro. A oxidação benzfílica de 16 metilenos de arila diferentes para produzir os respectivos compostos carboxilados utilizando peróxido de *tert*-butila e Cr-PILC foi descrita por Choudary *et al.*⁴³ Pinnavaia *et al.*⁴⁴ mostraram que Cr-PILC é cataliticamente mais ativo na conversão de cicloexano a benzeno do que um catalisador comercial contendo 19% de Cr₂O₃ suportado em alumina. Há um exemplo, ainda que contestado, de PILC com performance catalítica superior a de uma zeólita. Nesse trabalho, Urabe *et al.* (citados na ref. 33) mostraram que Al-PILC produz mais *p*-xileno a partir de tolueno e metanol do que a zeólita ZSM-5.

CONCLUSÃO

Argilas podem se tornar catalisadores altamente seletivos, principalmente após sofrerem pequenas modificações na composição ou na estrutura. Os centros catalíticos desses aluminossilicatos bidimensionais encontram-se uniformemente distribuídos nos espaços interlamelares. A pilarização pela introdução de macrocátions do tipo Keggin causa o afastamento das lamelas produzindo um aumento na área específica, melhorando a estabilidade térmica e provocam o aparecimento de uma leve acidez de Brønsted. Além da pilarização, metais de transição podem ser adicionados de acordo com diferentes estratégias para produzir catalisadores adequados a reações com várias classes de substratos orgânicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Wagner Carvalho e à Dra. Regina Buffon por valiosas sugestões; ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. *Gênese, Livro 1 - As Origens*, capítulo 2, versículo 7.
2. Phelps, G. W.; Watchman, J. B. [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a ed., A6, Gerhartz, W., Ed.; VCH Publishers, Nova Iorque, 1986; p 5.
3. Pinnavaia, T. J.; *Science* **1983**, *220*, 365.
4. Grim, R. E.; Keller, W. D. [in] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a ed., vol. 6, Grayson, M., Ed.; John Wiley, Nova Iorque, 1979, p 190.
5. Barrer, R. M.; MacLeod, D. M.; *Trans. Farad. Soc.* **1955**, *51*, 1290.
6. Vaughan, D. E. W.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 187.
7. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, *359*, 710.

8. Casci, J. L.; *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1994**, *85*, 329.
9. Pauling, L.; *Proc. Nat. Acad. Sci U. S.* **1930**, *16*, 123.
10. Mott, C. J. B.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 199.
11. Clark, J. H.; Kybett, A. P.; Macquarrie, D. J.; *Supported Reagents Preparation, Analysis, and Applications*, VCH Publishers, Nova Iorque, 1992.
12. Santos, P. de S.; *Tecnologia de Argilas*, vol. 1, Editora Edgard Blücher, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
13. Clark, J. H.; Kybett, A. P.; Macquarrie, D. J.; Barlow, S. J. e (em parte) Landon, P.; *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1353.
14. Schoonheydt, R. A.; *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1991**, *58*, 201.
15. Pinnavaia, T. J.; Tzou, M.-S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H.; *J. Mol. Catal.* **1984**, *27*, 195.
16. Chen, J. P.; Hausladen, M. C.; Yang, R. T.; *J. Catal.* **1995**, *151*, 135.
17. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, Iss 1-3, 23.
18. Vichi, F. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
19. Warburton, C. I.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 271.
20. Johnson, T. D.; Werpy, T. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8545.
21. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, Kodansha, Tóquio, 1992.
22. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 5^a. ed., John Wiley, Nova Iorque, 1990.
23. Gonzalez, F.; Pesquera, C.; Blanco, C.; Benito, I.; Mendioroz, S.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 727.
24. Gil, A.; Guiu, G.; Grange, P.; Montes M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 301.
25. Tang, X.; Xu, W.-Q.; Shen Y.-F.; Suib, S. L.; *Chem Mater.* **1995**, *7*, 102.
26. Zheng, L.; Hao, Y.; Tao, L.; Zhang, Y.; Xue, Z.; *Zeolites* **1992**, *12*, 374.
27. Ming-Yuan, H.; Zhonghui, L.; Enze, M.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 321.
28. Bagshaw S. A.; Cooney, R. P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1101.
29. Mokaya, R.; Jones, W.; *J. Catal.* **1995**, *153*, 76.
30. Fripiat, J. J.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 281.
31. Plee, D.; Borg, F.; Gatineau L.; Fripiat, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2362.
32. Jones, S. L.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 209.
33. Zhao, D.; Yang Y.; Guo, X.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4727.
34. Comets, J.-M.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12004.
35. Kukkadapu, R. K.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6073.
36. Kukkadapu, R. K.; Luca, V.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 415.
37. Logan, M. B.; Howe, R. F.; Cooney, R. P.; *J. Molec. Catal.* **1992**, *74*, 285.
38. Christiano, S. P.; Wang, H. T.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1222.
39. Giannelis, E. P.; Rightor, E. G.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3880.
40. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; *Catal. Today* **1988**, *2*, 297.
41. Zhao, D.; Yang, Y.; Guo X.; *Zeolites* **1995**, *15*, 58.
42. Stepanova, E. A.; Rat'ko A. I.; Komarov, V. S.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1994**, *67*, parte 1, 225.
43. Choudary, B. M.; Prasad, A. D.; Bhuma, V.; Swapna, V.; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5841.
44. Pinnavaia, T. J.; Tzou, M.-S.; Landau, S. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4783.