



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Soraia Peres Lima de Souza

**Argilas pilarizadas:  
uma tecnologia limpa na reação de isomerização do óxido de  
estireno**

Rio de Janeiro

2012

Soraia Peres Lima de Souza

**Argilas pilarizadas:  
uma tecnologia limpa na reação de isomerização do óxido de estireno**

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Mônica Regina da Costa Marques.  
Coorientador: Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos.

Rio de Janeiro

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

S729

Souza, Soraia Peres Lima de.

Argilas pilarizadas: uma tecnologia limpa na reação de isomerização do óxido de estireno /Soraia Peres Lima de Souza. . - 2012.

123 f. : il.

Orientador:. Mônica Regina da Costa Marques.  
Coorientador: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos.  
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes.

1. Argila – Análise - Teses. 2. Isomerização - Teses 3. Desenvolvimento sustentável. I. Marques, Mônica Regina. II. Mattos, Marcio Contrucci Saraiva de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes. IV. Título.

CDU 543:552.52

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Soraia Peres Lima de Souza

**ARGILAS PILARIZADAS: uma tecnologia limpa na reação de isomerização do  
óxido de estireno**

Tese apresentada, como requisito para a  
obtenção do título de Doutor, ao Programa  
de Pós-Graduação em Meio Ambiente da  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Área de Concentração: Química Ambiental.

Aprovado em 30 de março de 2012.

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Mônica Regina da Costa Marques (Orientadora)  
Instituto de Química da UERJ

---

Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos (Coorientador)  
Instituto de Química da UFRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil.  
Instituto de Química da UFRJ

---

Prof. Dr. Vitor Francisco Ferreira.  
Instituto de Química da UFF

---

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria.  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2012

## DEDICATÓRIA

A Deus, porque dEle, por Ele e para Ele  
são todas as coisas.

## AGRADECIMENTOS

### *Agradeço:*

A Deus por todas as condições favoráveis para que este trabalho fosse desenvolvido;

Ao meu pai (*in memoriam*), que na minha adolescência me desafiava a terminar os projetos que eu começava;

À minha mãe que cuidava de minha alimentação, das minhas dores do corpo e da alma e que ora por mim sem cessar (meu esteio);

Aos meus irmãos (Bruno e Rogério), minha cunhada (Liliane) e meu sobrinho (Gustavo) por acreditarem em mim, por palavras de incentivo e momentos de lazer;

Ao meu namorado (Luiz Octávio) por me aguentar, me confortar e ser meu companheiro;

Aos meus amigos que acreditam que sou boa e pelos momentos *relax*;

Aos amigos e colegas do LABTAM (Maria Elena, Eduardo, Luciana, Aline, Alexandre, Rodrigo, Jéssica, Jackeline, Rafael) pelos almoços, os cafés, as discussões, o apoio, as conversas ao pé do ouvido, enfim a vida que compartilhamos;

À Dolores pelos papos, incentivos e puxões de orelha;

Aos alunos de Iniciação Científica (Lusiana, Rodrigo, Felipe e Daiane) que ajudaram na execução deste trabalho;

À Ana Beatriz (estagiária), que na reta final do trabalho foi minhas 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> mãos no laboratório;

À professora Helena Polivanov e ao técnico Osório do Departamento de Geologia da UFRJ pela disposição em transmitir o conhecimento e pela ajuda no fracionamento e tratamento da argila;

À prof<sup>a</sup>. Mônica Regina, que em alguns momentos foi mais que orientadora e pelas oportunidades dadas em reuniões de grupo de ir além do assunto discutido no meu trabalho;

Ao prof. Marcio Contrucci, pela sugestão de procurar o PPG-MA para dar continuidade à minha formação e pelo exemplo que vai além da orientação;

Aos meus colegas de turma (2008 – PPG-MA) que nos momentos iniciais sofreram comigo na tarefa de ter um olhar mais *Complexo* sobre as questões ambientais;

A cada professor do PPG-MA que me ajudou a entender como deveria ser ou como não deveria ser o meu trabalho;

Aos meus colegas de trabalho no Colégio Pedro II Claudia Franco, Flávia Franco, Kátia Motta, Luciana Ribeiro, Andréa Ribeiro e Flávio Norte, pelo incentivo, a ajuda e a torcida;

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente na construção do que sou hoje.

*Na antiguidade, povos como os Chineses e Hindus, tem relatos de seu uso (interno e externo da argila como medicamentos) na forma de tabletes que eram vendidos, e fornecidos aos velhos e crianças em estado debilitado... Há cerca de 3000 AC, os Egípcios já usavam a argila como medicamento e para mumificação de seus mortos. Na Roma 1000 AC o médico naturalista Plínio produzia seus remédios com argila...*

Mathilde L. Azoubel.

*O Senhor Deus formou, pois, o homem do barro da terra, e inspirou-lhe nas narinas um sopro de vida e o homem se tornou um ser vivente.*

Gênesis 2:7 (Bíblia).



## RESUMO

SOUZA, Soraia Peres Lima de. **Argilas pilarizadas**: uma tecnologia limpa na reação de isomerização do óxido de estireno. 123 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

Neste trabalho, fracionou-se e tratou-se a argila Brasgel. Esta argila foi pilarizada em vários estágios de fracionamento e/ou tratamento com 5 meq de Al / g de argila: (i) Al-PILC, a argila passou por todos os estágios de fracionamento e tratamento (ARG), (ii) Al-PILCFe, a argila não passou pela etapa de retirada de Fe livre (ARGFe) e (iii) Al-PILCFe/silte, a argila não passou pelas etapas de retirada de silte e Fe livre (ARGFE/silte). Em análise por DRX observou-se que as Al-PILCs apresentaram uma distância basal maior que as argilas de partida. A análise textural indicou que as argilas Al-PILCs e ARGs são materiais mesoporosos, com poros do tipo fenda estreita e do tipo fenda, respectivamente. Além disso, as Al-PILCs apresentaram área superficial razoavelmente maior que as ARGs correspondentes. Outras análises feitas nas argilas foram: teor de Si, Fe e Al; CTC; FTIR; TGA e TGD. As argilas Brasgel pilarizadas foram usadas como catalisador na reação de isomerização do óxido de estireno em hexano sob refluxo. A reação foi seletiva na formação de fenilacetaldéido. As argilas Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte apresentaram melhor desempenho catalítico (100 % de conversão em 20 min de reação). Assim, as argilas Brasgel pilarizadas se apresentaram como uma Tecnologia Limpa na reação de isomerização do óxido de estireno ao fenilacetaldéido.

Palavras-chave: Desenvolvimento Sustentável. Tecnologia Limpa. Química Verde. Argilas Pilarizadas. Isomerização de Epóxidos.

## ABSTRACT

This work, the Brasgel clay was fractionated and treated. The clay was pillared in several stages of fractionation and / or treatment with Al 5 meq / g of clay: (i) Al-PILC, the clay has passed through all stages of treatment and fractionation (ARG), (ii) Al-PILCFe, the clay would not pass the step of removal of free Fe (ARGFe) and (iii) Al-PILCFe/silt, clay has not gone through the steps of removing silt and free Fe (ARGFe/silt). XRD analysis showed that the Al-PILCs showed a basal spacing greater than the starting clays. The textural analysis indicated that the Al-PILCs and ARGs are mesoporous materials, with pore narrow slit type and slit type, respectively. Moreover, the Al-PILCs showed reasonable surface area greater than the corresponding ARGs. Other analyzes were made on clays: the content of Si, Fe and Al; CEC, FTIR, TGA and TGD. Brasgel pillared clays have been used as catalyst in the isomerization reaction of the styrene oxide in refluxing. The reaction was selective for the formation of phenylacetaldehyde. Al-PILCFe and Al-PILCFe/silt clays showed better catalytic performance (100% conversion in 20 min of reaction).

Thus, the pillared clays Brasgel presented as a Clean Technology in the isomerization reaction of styrene oxide to phenylacetaldehyde.

Keywords: Sustainable Development. Clean Technology. Green Chemistry. Pillared Clays. Isomerization of Epoxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura de uma lamela do tipo: (a) 1:1 ou TO e (b) 2:1 ou TOT.....	30
Figura 2 -	(a) Projeção da folha tetraédrica de $\text{SiO}_4$ sobre o plano das folhas tetraédricas. (b) Projeção da folha octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ sobre o plano das folhas octaédricas (adaptada de SANTOS, 1989).....	30
Figura 3 -	Esquema de uma argila pilarizada apresentada por Pergher <i>et al</i> (1999).....	36
Figura 4 -	Curva do número de pilares em relação à concentração de Al (adaptada de Guerra <i>et al</i> , 2006a).....	38
Figura 5 -	Distância basal de um argilomineral TOT.....	44
Figura 6 -	Difratograma de raios X da argila Brasgel sem tratamento.....	46
Figura 7 -	Difratograma de raios X das argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte. Em preto o difratograma da argila normal e em vermelho o difratograma da argila glicolada.....	48
Figura 8 -	Difratograma de raios X na região de $2\theta = 4$ a $2\theta = 12$ (a) e na região de $2\theta = 22$ a $2\theta = 32$ (b) das argilas pilarizadas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte.....	50
Figura 9 -	TGA da argila Brasgel sem tratamento.....	51
Figura 10 -	TGA (a) e TGD (b) das argilas ARG, ARGFe e ARGFe/silte.....	52
Figura 11 -	TGA (a) e TGD (b) das argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte.....	53
Figura 12 -	Espectros de infravermelho das argilas ARG, ARGFe e ARGFe/silte.....	61
Figura 13 -	Espectros de infravermelho das argilas pilarizadas.....	63
Figura 14 -	Isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$ nas argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte.....	65
Figura 15 -	Isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$ das argilas Al-PILC, Al-PILCFe, Al-PILCFe/silte e ARGFe-calcinada.....	66
Figura 16 -	Cromatogramas do padrão do fenilacetaldéido (A), do padrão do óxido de estireno (B) e do produto de uma reação de isomerização do óxido de estireno após 15 min (C).....	82
Figura 17 -	Espectro de infravermelho do produto bruto da reação S-II-13-2.	84
Figura 18 -	Espectro de infravermelho do padrão do fenilacetaldéido.....	85
Figura 19 -	Espectro de infravermelho do padrão do óxido de estireno.....	85

Figura 20 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do óxido de estireno.....	86
Figura 21 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do óxido de estireno.....	87
Figura 22 - DEPT-135 do óxido de estireno.....	87
Figura 23 - Deslocamentos de alguns carbonos do óxido de estireno.....	88
Figura 24 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do fenilacetaldéido.....	89
Figura 25 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do fenilacetaldéido.....	89
Figura 26 - DEPT-135 do fenilacetaldéido.....	90
Figura 27 - O deslocamento químico de alguns carbonos do fenilacetaldéido.....	90
Figura 28 - Gráfico de formação do fenilacetaldéido com direntes argilas.....	91
Figura 29 - Gráfico do rendimento cromatográfico de formação do fenilacetaldéido Al-PILCFe/silte na reação.....	93
Figura 30. Rendimento cromatográfico da formação de fenilacetaldéido em hexano a diferentes temperaturas reacionais.....	94
Figura 31 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido em reações com diferentes concentrações.....	95
Figura 32 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido das reações sem solvente com 100 mg de diferentes argilas.....	97
Figura 33 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido das reações com diferentes quantidades da Al-PILCFe/silte.....	97
Figura 34 - Fluxograma do fracionamento e tratamento da argila.....	107
Figura 35 - Fluxograma do preparo das argilas pilarizadas.....	109

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação e nomenclatura das argilas (adaptada de GOMES, 1988).....	32
Quadro 2 - Nome dado as argilas Brasgel e diferentes estágios de fracionamento e tratamento.....	43
Quadro 3 - Comportamento da distância basal de argilominerais após diferentes tratamentos (adaptada de GOMES, 1988 e SANTOS, 1989).....	45
Quadro 4 - Reagentes e solventes utilizados.....	103

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 -	Eficiência atômica da reação de Co-bromação do estireno...	26
Esquema 2 -	Reação <i>one-pot</i> de epoxidação de alquenos (adaptada de CORRÊA <i>et al</i> , 2007).....	42
Esquema 3 -	Reações de acilação de alcóois e de mono-acilação de 1, <i>n</i> -diois.....	70
Esquema 4 -	Reações do <i>cis</i> - e <i>trans</i> -óxido de estilbeno com BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O ou MgBr <sub>2</sub> .....	75
Esquema 5 -	Mecanismo da reação de isomerização do óxido de propileno através de catálise básica.....	75
Esquema 6 -	Mecanismo da reação de isomerização do óxido de propileno através de catálise ácida.....	76
Esquema 7 -	Proposta do mecanismo da reação de isomerização o óxido de <i>trans</i> -1--[β-naftil]-propeno (adaptada de KULASEGARAM e KULAWUEC, 1998).....	76
Esquema 8 -	Reações da isomerização do óxido de 5-sililoxiciclohepteno a uma cetona quiral e desta cetona ao (-)-( <i>S</i> )-fisoperuvina.....	77
Esquema 9 -	Reação de isomerização do <i>cis</i> - e <i>trans</i> -óxido de estilbeno.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fórmulas da célula unitária de esmectitas dioctaédricas (adaptada de GOMES, 1988).....	31
Tabela 2 -	Resultados da reação de co-iodação do estireno.....	42
Tabela 3 -	Valores de $d_{001}$ obtidos por DRX das argilas estudadas.....	46
Tabela 4 -	Porcentagem da perda de massa das argilas na TGA.....	54
Tabela 5 -	Composição química por via úmida.....	55
Tabela 6 -	Capacidade de troca catiônica de algumas esmectitas (adaptada de SANTOS, 1989).....	56
Tabela 7 -	Resultado da concentração de $\text{Na}^+$ a cada troca.....	57
Tabela 8 -	Quantidade de $\text{Na}^+$ de cada troca e CTC das argilas estudadas.....	58
Tabela 9 -	Valores obtidos da análise textural das argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte.....	67
Tabela 10 -	Valores obtidos da análise textural das argilas Al-PILC, Al-PILCFe, Al-PILCFe/silte e ARGFe-calcinada.....	67
Tabela 11 -	Resultados da reação de nitração do clorobenzeno feita por Parida e Mishra (1997).....	69
Tabela 12 -	Resultados da reação de mono-acilação de 1, <i>n</i> -diois.....	71
Tabela 13 -	Resultado da reação do rearranjo do epóxido (1).....	78
Tabela 14 -	Rendimento e seletividade da reação de hidrogenação do óxido de estireno a 348 K.....	79
Tabela 15 -	Resultados da hidrogenação do epóxido estireno com platina suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO e CA.....	80
Tabela 16 -	Resultados preliminares das reações de isomerização do óxido de estireno.....	83
Tabela 17 -	Distância basal das argilas e porcentagem de produto formado.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	Absorção Atômica
<b>ABIQUIM</b>	Associação Brasileira da Indústria Química
<b>CDB</b>	Citrato-Ditionito-Bicarbonato
<b>CGAR</b>	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
<b>CTC</b>	Capacidade de Troca Catiônica
<b>d</b>	Plano de Difração
<b>d<sub>001</sub></b>	Distância Basal
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DS</b>	Desenvolvimento Sustentável
<b>EA</b>	Economia Atômica
<b>EIA</b>	Estudo e Impacto Ambiental
<b>FTIR</b>	Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>ISO</b>	International Organisation for Standardisation
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>LI</b>	Licença de Instalação
<b>LO</b>	Licença de Operação
<b>LP</b>	Licença Prévia
<b>MO</b>	Matéria Orgânica
<b>MP</b>	Massa de Produto Desejado
<b>MR</b>	Massa de Reagentes
<b>O<sub>ap</sub></b>	Oxigênio Apical
<b>PML</b>	Produção Mais Limpa
<b>RIMA</b>	Relatório de Impacto Ambiental
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>t. a.</b>	Temperatura Ambiente
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>TGD</b>	Termogravimetria Derivada
<b>TO</b>	Tetraédrica-Octaédrica
<b>TOT</b>	Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica
<b>t<sub>R</sub></b>	Tempo de Retenção



## SUMÁRIO

1	<b>DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, TECNOLOGIA LIMPA E QUÍMICA VERDE</b> .....	18
1.1	<b>Apresentação</b> .....	18
1.2	<b>O Desenvolvimento Sustentável</b> .....	20
1.3	<b>A Tecnologia Limpa e a Química Verde</b> .....	24
1.4	<b>Objetivo</b> .....	28
2	<b>PREPARO DE ARGILAS BRASGEL PILARIZADAS</b> .....	29
2.1	<b>Introdução</b> .....	29
2.1.1	<u>Argila e argilomineral</u> .....	29
2.1.2	<u>Argilas pilarizadas</u> .....	34
2.1.3	<u>Argilas Brasgel em síntese orgânica</u> .....	41
2.2	<b>Resultados e Discussão</b> .....	43
2.2.1	<u>Pilarização das argilas Brasgel</u> .....	43
2.2.2	<u>Caracterização das argilas Brasgel de partida e pilarizadas</u> .....	44
2.2.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	44
2.2.2.2	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (TGD).....	51
2.2.2.3	Análise química.....	55
2.2.2.4	Determinação da CTC.....	56
2.2.2.5	Análise por FTIR.....	58
2.2.2.6	Análise textural das argilas.....	64
3.	<b>USO DE ARGILAS BRASGEL PILARIZADAS NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTIRENO</b> .....	68
3.1	<b>Introdução</b> .....	68
3.1.1	<u>Argilas pilarizadas em síntese orgânica</u> .....	68
3.1.2	<u>Isomerização de epóxidos</u> .....	74
3.1.3	<u>Isomerização do óxido de estireno com catalisadores sólidos</u> .....	78

3.2	<b>Resultados e Discussão</b> .....	82
3.2.1	<u>Reação de isomerização do óxido de estireno catalisada pelas argilas sintetizadas</u> .....	82
3.2.2	<u>Estudo cinético da reação de isomerização do óxido de estireno</u> .....	90
3.2.3	<u>Otimização das condições reacionais</u> .....	92
3.3.4	<u>Reação sem solvente</u> .....	96
4	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	98
4.1	<b>Materiais e Métodos</b> .....	98
4.1.1	<u>Técnicas e instrumentos utilizados</u> .....	98
4.1.1.1	Banho de ultrassom.....	98
4.1.1.2	Determinação de pH.....	98
4.1.1.3	Centrifugação.....	98
4.1.1.4	Aquecimento.....	99
4.1.1.5	Difração de raios-X (DRX) .....	99
4.1.1.6	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (TGD).....	99
4.1.1.7	Análise química por via úmida.....	100
4.1.1.8	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	100
4.1.1.9	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	100
4.1.1.10	Avaliação Textural por Adsorção de Nitrogênio.....	101
4.1.1.11	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR).....	101
4.1.1.12	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	102
4.1.2	<u>Reagentes e solventes utilizados</u> .....	102
4.2	<b>Fracionamento da Argila Brasgel para Obtenção da Fração Argila</b> .....	104
4.3	<b>Tratamento da Fração Argila</b> .....	105
4.3.1	<u>Retirada de sais solúveis</u> .....	105
4.3.2	<u>Retirada de matéria orgânica (MO)</u> .....	105

4.3.3	<u>Retirada de Fe livre</u> .....	106
4.4	<b>Pilarização das Argilas Brasgel</b> .....	107
4.4.1	<u>Preparo do agente pilarizante</u> .....	107
4.4.	<u>Pilarização da argila</u> .....	108
4.5	<b>Caracterização das Argilas Brasgel e das Argilas Pilarizadas...</b>	108
4.6	<b>Procedimento Geral da Reação Isomerização do Óxido de Estireno</b> .....	110
4.6.1	<u>Reação em hexano</u> .....	110
4.6.2	<u>Reação em éter etílico</u> .....	110
4.6.3	<u>Reação sem solvente</u> .....	110
4.7	<b>Caracterização dos Padrões Orgânicos</b> .....	111
4.7.1	<u>Dados de análises do Óxido de Estireno</u> .....	111
4.7.2	<u>Dados de análises do padrão do Fenilacetaldéido</u> .....	111
4.8	<b>Estudo Cinético da Reação de Isomerização do Óxido de Estireno</b> .....	112
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	113
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	116

# 1 DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, TECNOLOGIA LIMPA E QUÍMICA VERDE

## 1.1 Apresentação

Nos últimos anos, a preocupação com a preservação do meio ambiente tem sido cada vez maior. Pode-se observar que as questões ambientais têm conquistado espaço em diferentes níveis sociais, políticos e econômicos. O homem, por séculos, se posicionou acima da natureza, como aquele que tudo pode, soberano, ou, ainda, como vítima das ações naturais. Entretanto, nas últimas décadas esse mesmo homem vem tomando consciência de que é parte integrante do meio e que se continuar a agir como soberano pode, realmente, tornar-se vítima de suas próprias ações. Assim, temas ambientais, como desenvolvimento sustentável, têm aparecido frequentemente em reuniões de chefes de estado, em congressos acadêmicos ou de diferentes setores da sociedade organizada.

Diante dessa realidade, a indústria química vem sendo considerada uma das maiores vilãs na degradação do meio ambiente, visto que essas empresas são responsáveis por boa parte dos casos de contaminação ou poluição ambiental. No entanto, para os problemas que a química cria, apenas ela deve resolver.

O conceito de tecnologia limpa foi criado em 1989 pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente e visa nomear o conjunto de medidas que tornam o processo produtivo mais racional, com uso inteligente e econômico de utilidades e matérias-primas e principalmente com mínimas ou, se possível, nenhuma geração de contaminantes, com a finalidade de reduzir os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente. Porém, muitos conceitos semelhantes, como Tecnologia mais Limpa, estão ocupando o mesmo espaço, mas não trazem o mesmo significado e têm um arcabouço teórico-metodológico diferenciado.

Assim, esse trabalho começa discutindo histórica e conceitualmente o Desenvolvimento Sustentável (DS). O DS busca a sustentabilidade econômica e ecológica (entre outras) e o conceito de tecnologia limpa procura responder a esta demanda. Dentro do conceito de Tecnologia Limpa, encontra-se a química verde que pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de

produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente.

Com a crise mundial do petróleo iniciada em 1973, e para minimizar o problema de geração de resíduo em reações que necessitem de catálise ácida, um número cada vez maior de pesquisadores têm desenvolvido catalisadores em fase sólida ou heterogêneos (VILLEGAS *et al*, 2007; GUERRA *et al*, 2006a; GUERRA *et al*, 2005; VILLEGAS *et al*, 2005 a e b; PERGHER e SPRUNG, 2005). No Brasil, em função do baixo custo e da disponibilidade comercial das argilas, elas estão surgindo como uma alternativa bastante promissora, em relação aos processos catalíticos em fase heterogênea.

Em síntese orgânica uma série de reações ocorre sob catálise ácida. Por exemplo, a isomerização de epóxidos pode ocorrer através da catálise homogênea, o que dificulta o isolamento do produto e o reaproveitamento do catalisador, gerando muito resíduo no final do processo. De acordo com Resolução CONAMA 01/86 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1986) o gerador deve prever um tratamento prévio e cuidados na disposição final do resíduo para a obtenção da licença de operação (LO) da indústria. Por isso, a substituição de catalisadores ácidos por argilas em reações orgânicas tem sido alvo de grande interesse, pois se tem um ganho na seletividade e no rendimento, baixo custo, facilidade de manipulação e no isolamento do produto, através de uma simples filtração. Além disso, há também a facilidade no tratamento e disposição final do resíduo, já que a argila não é tóxica. Algumas mudanças na estrutura da argila, como intercalação (KANEDA, 2007) e a pilarização (LUNA e SCHUCHARDT, 1999), vêm sendo propostas para maximizar algumas de suas propriedades (acidez e atividade catalítica).

## 1.2 O Desenvolvimento Sustentável

A necessidade de frear a degradação ambiental, no início dos movimentos ambientais, é considerada um entrave ao desenvolvimento econômico, principalmente em países em desenvolvimento, cuja meta é alcançar os padrões de desenvolvimento dos países desenvolvidos. Por isso, os anos de 1980 marcaram a integração das questões sociais e econômicas com as ambientais, o que fez surgir o conceito de ecodesenvolvimento seguido pelo conceito de desenvolvimento sustentável (MONTIBELLER-FILHO, 2001).

O ecodesenvolvimento é o desenvolvimento de uma região ou país, que toma como base as próprias potencialidades, é independente e tem a finalidade de responder às demandas socioeconômicas com uma gestão ecologicamente prudente dos recursos e do meio. Esse termo foi introduzido por Maurice Strong, secretário-geral da Conferência de Estocolmo-72, e pressupõe uma solidariedade sincrônica intrageracional e uma solidariedade diacrônica intergeracional e, por isso, definiu-se um novo *Princípio de Responsabilidade*. Assim, cinco dimensões de sustentabilidade do ecodesenvolvimento são definidas (FREY, 2001; MONTIBELLER-FILHO, 2001):

- ✓ Sustentabilidade Social: com o objetivo de reduzir as desigualdades sociais;
- ✓ Sustentabilidade Econômica: com o objetivo de aumentar a produção e a riqueza social, sem dependência externa;
- ✓ Sustentabilidade Ecológica: com o objetivo de melhorar a qualidade do meio ambiente e preservar as fontes de recursos energéticos e naturais para as próximas gerações;
- ✓ Sustentabilidade Espacial/Geográfica: com o objetivo de evitar o excesso de aglomeração;
- ✓ Sustentabilidade Cultural: com o objetivo de evitar conflitos culturais com potencial regressivo.

Na conferência mundial sobre a conservação e o desenvolvimento (Ottawa, Canadá, 1986), o conceito de desenvolvimento sustentável e equitativo foi apresentado como um novo paradigma, que tem como princípios: integrar conservação da natureza e desenvolvimento; satisfazer as necessidades humanas fundamentais; perseguir equidade e justiça social; buscar a

autodeterminação social e respeitar a diversidade cultural; manter a integridade ecológica. Montibeller-Filho (2001) afirma que para alcançar o desenvolvimento sustentável é necessário satisfazer a três requisitos: eficiência econômica, eficácia social e ambiental. Porém, o autor pontua que, por causa de sua imprecisão, o termo “desenvolvimento sustentável” é aplicado diferentemente de acordo com o interesse do grupo que está usando-o. Por exemplo, o termo foi apropriado para a eficiência empresarial sem levar em conta o princípio da equidade inerente ao conceito.

O desenvolvimento sustentável é um conceito aceito em toda comunidade internacional, porém dificilmente se observam ações que reflitam esse compromisso, ou seja, há um descompasso entre o discurso e a prática. Frey (2001) considera que esse descompasso ocorre porque nas discussões sobre o desenvolvimento sustentável não se dá o devido valor à dimensão político-democrática. O autor sustenta a idéia que o desafio do desenvolvimento sustentável é um problema político e de exercício de poder ao longo da discussão de várias concepções de desenvolvimento sustentável sob três abordagens: abordagem econômico-liberal de mercado, abordagem ecológico-tecnocrata de planejamento e abordagem política de participação democrática.

As três abordagens apresentam limites em sua aplicabilidade, mas também têm pontos fortes que devem ser considerados em seus discursos. Na verdade, as questões ambientais são de extrema complexidade, envolvendo diferentes fatores, atores sociais com diferentes representatividades política, econômica, social e cultural e, por isso, com diferentes níveis de ação. Portanto, faz-se necessário uma junção dessas três abordagens para que se alcance o desenvolvimento sustentável.

Na Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, conhecida como Eco-92, realizada no Rio de Janeiro (em 1992), foi criado um documento importante, a Agenda 21, em que foi proposto um novo padrão de desenvolvimento em nível local e global que conciliasse a proteção ambiental, a justiça social e a eficiência econômica, ou seja, o desenvolvimento sustentável. A partir dessa conferência, as discussões a respeito de como chegar, medir, e regular o desenvolvimento sustentável se intensificaram, o que se refletiu na modificação e criação nas legislações dos países. Por exemplo, no Brasil, a Resolução CONAMA 287/97 (CONSELHO

NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1997) que revoga a Resolução CONAMA 001/86 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1986) e determina que uma atividade potencialmente poluidora necessita de:

- ✓ Licença Prévia (LP) – que aprova a localização e concepção da atividade, determinando os quesitos necessários às próximas etapas do empreendimento.
- ✓ Licença de Instalação (LI) – autoriza a instalação do empreendimento, respeitando todas as determinações do projeto, inclusive as ambientais.
- ✓ Licença de Operação (LO) – permite a operação do empreendimento.

Dependendo da natureza do empreendimento, para que qualquer dessas licenças (LP, LI e LO) seja concedida, é necessário ter o licenciamento ambiental em cada etapa do empreendimento – por exemplo, uma indústria química. O licenciamento ambiental ocorre a partir de estudos e projetos ambientais, em que se inclui o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA). Para obter a LO a indústria química precisará de um EIA/RIMA, em que, entre outras questões, deverá apresentar o tipo de resíduo que será gerado e seu tratamento/disposição. Além disso, devem ser previstos os impactos ambientais negativos e ações para mitigá-los ou compensá-los.

Em nível global, observa-se a criação da série ISO 14.000. A ISO (International Organisation for Standardisation) é uma instituição que tem por objetivo padronizar normas e procedimentos a serem seguidos e em 1993 a série 14.000 começou a ser desenvolvida. Essa série está voltada para o estabelecimento de padrões ambientais e abrangem áreas de gestão, auditoria, rotulagem (selo verde), avaliação de desempenho, ciclo de vida do produto, termos e definições. O surgimento da série ISO 14.000 ocorreu devido à crescente exigência da sociedade civil dos países desenvolvidos, ou seja, ao aumento do número de “consumidores verdes”, que exigem que os produtos consumidos respeitem a um alto padrão de preservação ambiental (SCHLESINGER, 2000). Entretanto, Schelesinger (2000) aponta para alguns perigos dessa padronização que ficam sintetizadas nas seguintes palavras:

*é certo que se os novos padrões, por um lado, incentivam mudanças dos processos de fabricação em favor de produtos e tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, por outro a hegemonia das*



*grandes corporações empresariais abre espaço para que os novos padrões internacionais sejam definidos pela ótica da racionalidade econômica. Esta postura pode dar origem a uma regulamentação cuja definição dos critérios não tem na melhoria da qualidade de vida e do meio ambiente em nível global seu eixo central.*

O Brasil, até abril de 2005, ocupava o 11º lugar com relação ao número de certificados ISO 14.001 emitidos em todo o mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos (6º lugar) e para países da Europa e da Ásia. No Brasil o setor Químico ocupa o 3º lugar com 8% das certificações emitidas até 2006 (POMBO e MAGRINI, 2008), perdendo apenas para o setor Automotivo (14%) e Petroquímico (9%). Porém, se somarem-se as porcentagens dos setores afins – Alimentício (3%), Farmacêutico (3%), Têxtil/Calçados (2%), etc – tem-se o 1º lugar para as indústrias químicas e afins. No entanto, observa-se que essa preocupação visa atender uma demanda do mercado internacional, principalmente europeu, pois no Brasil, ainda não existe uma quantidade representativa de “consumidores verdes” (LAYARGUES, 2000), já que o custo dessa certificação é alto, o que significa um produto mais caro num país em que a maior parte da população vive em condições econômicas delicadas. Outro problema gerado pelo custo da certificação e sua manutenção é a dificuldade das empresas de pequeno porte se adequarem a essas normas (POMBO e MAGRINI, 2008).

De 20 a 22 de junho de 2012 acontecerá a Rio+20, Conferência da Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável. O “Esboço Zero” do documento final da conferência saiu em 10 de janeiro de 2012 e reafirmou o compromisso de promover o DS (RIO+20, 2012), procurando cobrir as lacunas de implementação do DS e buscando maior integração dos três pilares do DS – o econômico, o social e o ambiental – em nível local e global.

Diante de todos esses fatores e acontecimentos gerados pela introdução do conceito Desenvolvimento Sustentável nas discussões e políticas internacionais, e que se refletiram nas discussões e políticas nacionais, o meio acadêmico começou a introduzir os temas referentes a tecnologias mais limpas ou tecnologias limpas.

### 1.3 A Tecnologia Limpa e a Química Verde

Segundo uma pesquisa feita pela ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), a indústria química é considerada pela sociedade como a mais poluente (SCHLESINGER, 2000). Durante anos, a postura da indústria química foi marcada por um comportamento chamado de “muro de pedra”, em que a indústria afirma que a população é ignorante sobre os riscos químicos e, por isso, deveria ser ignorada, e até confundida, mas nunca levada em consideração ao se analisar os riscos químicos. A grande incidência de acidentes sérios envolvendo indústrias químicas ou afins, aliada a preocupação crescente com o meio ambiente e a qualidade de vida, levou a uma mudança de postura dos governos que se calavam diante da degradação ambiental em nome do crescimento econômico, muitas vezes considerado sinônimo de desenvolvimento industrial (SCHLESINGER, 2000) e antagônico à conservação ambiental (MONTIBELLER-FILHO, 2001). Assim, diante da pressão social, os governos começaram a criar instrumentos de regulamentação para minimizar os impactos sócio-ambientais. Diante dessa realidade surgem novas expressões como: “Produção mais Limpa”, “Produção Limpa”, “Prevenção a Poluição”, “Tecnologias Limpas”, “Tecnologias mais Limpas”, “Tecnologias de Fim de Tubo”, etc (MELLO e NASCIMENTO, 2002). Segundo Mello e Nascimento (2002) as expressões são conceitualmente diferentes, porém são usadas como sinônimos. Para esses autores os conceitos podem ser reduzidos em:

- **Produção Mais Limpa = Prevenção a Poluição:** *Técnicas utilizadas para prevenir a geração de resíduos, efluentes e emissões. Trata-se de uma comparação entre duas ou mais formas de produção. A implantação das técnicas de PML deve sensibilizar e mobilizar toda a empresa, e não apenas o setor de produção.*
- **Produção Limpa:** *Sistema de produção que não causa impacto ambiental. Trata-se de uma meta a ser perseguida, mas que não será atingida na sua plenitude, pois sempre haverá algum tipo de impacto.*
- **Tecnologia Mais Limpa:** *Tecnologias que causam menor impacto ambiental, quando comparada com outra(s) tecnologia(s).*

- **Tecnologia Limpa:** Tecnologia que não causa impacto ambiental. Da mesma forma que no caso da Produção Limpa, trata-se de uma meta a ser perseguida.

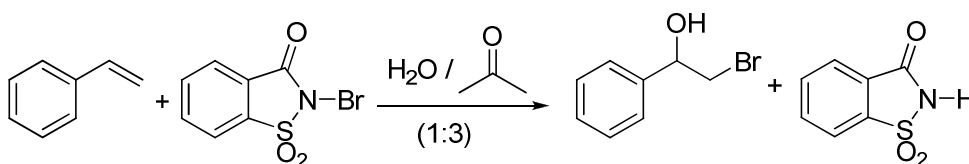
- **Tecnologia Fim de Tubo:** São as tecnologias utilizadas para remediar os impactos ambientais decorrentes dos processos produtivos. Visam evitar que a poluição gerada seja diluída no meio ambiente.

Comparando os conceitos que usam o adjetivo “mais limpa” com os que usam o adjetivo “limpa” pode-se observar que os mais compatíveis com o conceito de desenvolvimento sustentável são os que usam o adjetivo “limpa”. Uma produção ou uma tecnologia é considerada mais limpa que outra quando seu impacto ambiental é menor, porém não existe uma referência mínima para esse impacto – por exemplo, um determinado processo que gera 0,9 toneladas de resíduo tóxico é mais limpo que e o outro, que gera 1 tonelada deste resíduo. Entretanto, a produção ou a tecnologia limpa busca atingir a meta do mínimo ou nenhum impacto ambiental. Assim, a imprecisão do termo “Tecnologia mais limpa” levou a comunidade científica a optar pelo termo “Tecnologia Limpa”.

O conceito de Tecnologia Limpa, criado em 1989 pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, visa nomear o conjunto de medidas que tornam o processo produtivo mais racional, com uso inteligente e econômico de utilidades e matérias-primas e, principalmente, com mínimas ou, se possível, nenhuma geração de contaminantes, com a finalidade de reduzir os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente. Assim, no meio acadêmico começa a veicular as expressões tecnologia limpa, processo limpo, síntese limpa, e química verde em periódicos especializados, como *Journal of Cleaner Production* (Elsevier) e o *Green Chemistry* (Royal Society of Chemistry) (SANSEVERINO, 2000).

Dentro deste conceito, encontra-se a química verde que pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Existem doze tópicos que devem ser perseguidos quando se pretende implementar a química verde em qualquer nível de atuação da química (LENARDÃO *et al*, 2003):

1. Prevenção – Evitar a produção de resíduos, “prevenir é melhor do que remediar”. Esse tópico apresenta bônus não só ambientais, mas também econômicos e legais, tornando o produto mais competitivo no mercado.
2. Economia de Átomos – Considera o aproveitamento máximo dos átomos envolvidos no processo. Podemos citar como exemplo de uma reação de média eficiência atômica que é a reação de Co-bromação do estireno com *N*-bromo-sacarinas (SOUZA *et al*, 2006). Considerando-se um rendimento de 100 % – conversão total do reagente em produto – nessa reação (Esquema 1) teríamos para cada 104 g de estireno, 18 g de água e 262 g de *N*-bromo-sacarina a formação de 201 g da bromo-hidrina além de 183 g de sacarina. Como o produto desejado é a bromo-hidrina, foi calculada, assim, a eficiência atômica (% EA):



$$\% EA = (MP / MR) \times 100 \implies \begin{array}{l} MP = \text{massa do produto desejado} \\ MR = \text{massa dos reagentes} \end{array}$$

$$\% EA = (201 / 384) \times 100 = 52,3 \%$$

Esquema 1 - Eficiência atômica da reação de Co-bromação do estireno.

Esse conceito de eficiência atômica para indicar a eficiência reacional vem sendo, substituída, hoje, na indústria pelo conceito de *fator E* que considera a quantidade de resíduo gerado para cada kg de produto obtido.

3. Síntese de Produtos Menos Perigosos – Síntese de substâncias que não sejam tóxicas ao homem e ao meio ambiente.
4. Desenho de Produtos Seguros – Desenho de produtos que desempenhem sua função e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. Solventes e Auxiliares mais Seguros – Uso de solventes, agentes dessecantes, agentes de separação, catalisadores e outras substâncias

auxiliares que sejam inócuos ou de preferência eliminar a necessidade do uso de tais substâncias.

6. Busca pela Eficiência de Energia – Realizar as reações sem a necessidade de aquecimento ou de pressão, ou seja, reações que aconteçam em temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.
8. Evitar a Formação de Derivados – Diminuir o número de etapas necessárias para realizar um determinado processo e, assim, minimizar ao máximo a formação de subprodutos e resíduos.
9. Catálise – Uso de reagentes em quantidade catalítica em detrimento das quantidades estequiométricas.
10. Desenho para a Degradação – Os produtos devem ser desenhados para se degradarem ao final de sua função em produtos que sejam inócuos e não persistam no ambiente.
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição – Desenvolvimento de métodos de análises em que seja possível analisar a formação de substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente em tempo real durante o processo.
12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes – As substâncias e seu uso devem ser escolhidas de forma a minimizar os riscos de acidentes químicos, ou seja, vazamentos, explosões, intoxicações, etc.

A filosofia da Química Verde vem sendo tratada cada vez com mais seriedade pelos pesquisadores da área e sendo inserida nas discussões dos cursos de graduação. No entanto, os autores reconhecem a dificuldade, hoje, de um processo que atenda a todos esses quesitos. Exemplo disso é que alguns pontos apontados por da Silva *et al* (2005) como promissores são as reações com economia atômica (como a reação de Diels-Alder), o uso da água como solvente, solventes supercríticos, reações sem solventes, reações em solventes sob pressão, uso de ultra-som e micro-ondas como fonte de energia, etc., em que apenas alguns dos quesitos da Química Verde são atendidos.

A área de catalise é fundamental para se atingir os objetivos de desenvolver métodos que sejam menos agressivos ao ambiente, gastem menos energia e tenham viabilidade econômica. Os catalisadores são compostos

usados para acelerar um processo, com quantidade menor de reagentes em condições mais brandas. E a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos tem se mostrado ainda mais interessante (VILLEGAS *et al*, 2007; GUERRA *et al*, 2006a; GUERRA *et al*, 2005; VILLEGAS *et al*, 2005 a e b; PERGHER e SPRUNG, 2005). Assim, o uso de argilas naturais ou modificadas (intercaladas, ácidas ou pilarizadas) tem se destacado como catalisador heterogêneo.

#### 1.4 Objetivo

Os objetivos deste trabalho são sintetizar e caracterizar as argilas Brasgel pilarizadas com Al (Al-PILCs). Além disso, testar a atividade catalítica das Al-PILCs na reação de isomerização do óxido de estireno e, através de estudo das condições reacionais, atender aos quesitos da química verde, buscando uma metodologia que se aproxime do conceito de tecnologia limpa. Para tanto, faz-se necessário:

- i. Caracterizar a argila comercial Brasgel sem tratamento e em diferentes fases de fracionamento e/ou tratamento por DRX, composição química, análise textural, TGA, TGD e FTIR;
- ii. Sintetizar e caracterizar as argilas pilarizadas com Al (5 meq de Al / g de argila) a partir da argila comercial Brasgel em diferentes etapas de fracionamento e/ou tratamento com os mesmos métodos usados na análise das argilas de partida;
- iii. Testar as atividades catalíticas das diferentes Al-PILCs sintetizadas na reação de isomerização do óxido de estireno;
- iv. Fazer o estudo cinético das diferentes Al-PILCs;
- v. Otimizar as condições reacionais.

## 2 PREPARO DE ARGILAS BRASGEL PILARIZADAS

### 2.1 Introdução

#### 2.1.1 Argila e argilomineral

O termo argila é um conceito que apresenta diversos sentidos. Gomes (1988) cita o investigador escocês Robert Mackenzie dizendo que *a argila é tão indefinível como a verdade, permitindo vários conceitos subjetivos e interpretativos*. Por exemplo, para um ceramista, argila é um material natural que quando hidratada de forma adequada se torna plástica; para um sedimentologista, argila é um sedimento que apresenta um diâmetro esférico equivalente menor ou igual a 2  $\mu\text{m}$ ; para o pedologista, argila é a fração do solo mais ativa, responsável pela fixação reversível de cátions e ânions e com partículas de dimensão coloidal. Na mineralogia a argila é definida como um material terroso com as seguintes características:

- é plástico, quando colocado em água;
- quando seco torna-se consistente e quando queimado pode atingir dureza comparável com o aço;
- apresenta capacidade de troca catiônica (CTC) – entre 3 e 150 meq / 100 g;
- apresenta partículas de dimensões menores ou iguais a 2  $\mu\text{m}$ ;
- apresenta em sua composição: argilominerais (principal constuinte), matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Al (podendo estar cristalizado ou amorfo), carbonatos, sais solúveis e minerais primários.

A fração argila é composta por argilominerais que são aluminossilicatos hidratados que contem, também, outros elementos como Mg, Fe, Ca, Na, K, Li entre outros (SANTOS, 1989). Os argilominerais são partículas com dimensões muito pequenas e estruturas cristalinas lamelares ou fibrosas, o que justifica sua elevada área específica, ou podem ser não cristalinos ou fracamente cristalinos

(GOMES, 1988). As estruturas lamelares são constituídas por folhas tetraédricas de sílica condensadas, as folhas octaédricas de alumina (Figura 1) pelo compartilhamento de um oxigênio, chamado de oxigênio apical ( $O_{ap}$ ). Tanto os grupos tetraédricos quanto os grupos octaédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas (Figura 2), o que pode ser observado quando se projeta cada uma das folhas sobre seu próprio plano.

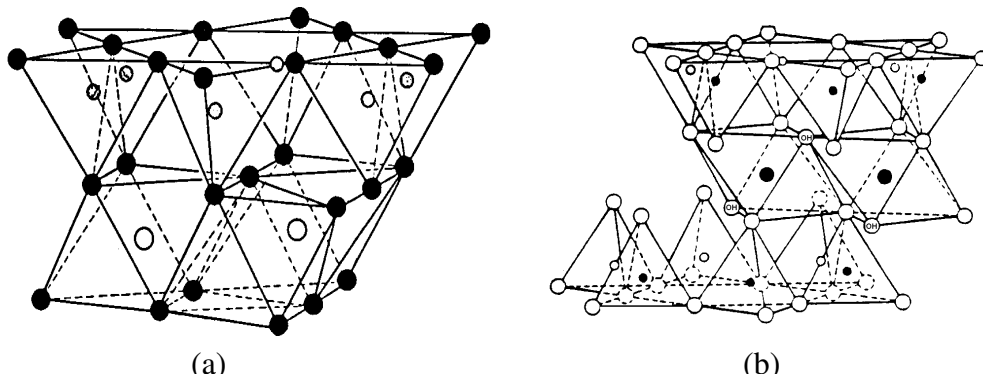


Figura 1 - Estrutura de uma lamela do tipo: (a) 1:1 ou TO e (b) 2:1 ou TOT

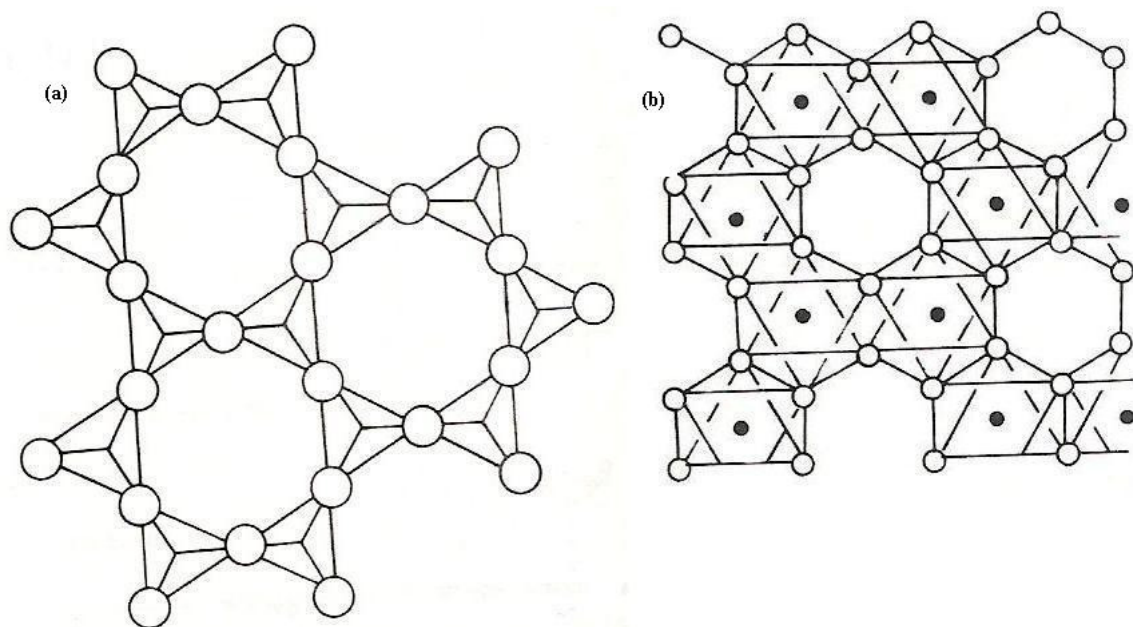


Figura 2 - (a) Projeção da folha tetraédrica de  $SiO_4$  sobre o plano das folhas tetraédricas. (b) Projeção da folha octaédrica de  $Al_2(OH)_6$  sobre o plano das folhas octaédricas (adaptada de SANTOS, 1989)



Estas camadas de folhas tetraédricas e octaédricas podem se organizar de forma diferente (SANTOS, 1989; GOMES, 1988), o que origina lamelas de diferentes arranjos (Figura 1 e Quadro 1). Os mais comuns são as caulinitas, que apresentam em cada lamela uma camada de folha tetraédrica seguida de uma camada de folha octaédrica (TO ou 1:1), e aquelas que apresentam uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas (TOT ou 2:1). Além disso, os argilominerais podem ser dioctaédricos se 2/3 das posições da camada octaédrica estiverem ocupadas pelo cátion e trioctaédrica se todas as posições (3/3) estiverem ocupadas pelo cátion (SANTOS, 1989). Madejová (2003) afirma que o argilomineral dioctaédrico tem 2 de cada 3 sítios na folha octaédrica ocupados por um cátion trivalente ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) e o argilomineral trioctaédrico tem 3 de cada 3 sítios ocupados por um cátion divalente ( $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ). Os cátions da folha octaédrica e da folha tetraédrica podem ser substituídos por outros cátions de mesmas ou diferentes valências sem que a estrutura do cristal seja alterada (substituição isomórfica). Entretanto, se o cátion tem valência diferente do cátion substituído é gerada uma carga na superfície da camada. Assim, cada espécie de argilomineral (Quadro 1) apresenta uma fórmula de célula unitária diferente e característica (Tabela 1).

Tabela 1 - Fórmulas da célula unitária de esmectitas dioctaédricas (adaptada de GOMES, 1988).

<b>Espécie</b>	<b>Fórmula de meia célula unitária</b>
Montmorilonita	$\text{E}^{+}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Beidelita	$\text{E}^{+}_{0,33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Nontronita	$\text{E}^{+}_{0,33}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

	Estrutura em Camadas			Espécie	
	Arranjo das camadas	Grupo *	Sub-grupo		
<b>MINERAIS CRISTALINOS</b>	2:1 (TOT)	Pirofilitas – Talco ( $x \sim 0$ )	Trioctaédrica	Talco	
			Dioctaédrica	Pirofilita	
		Esmectitas ( $0,2 < x < 0,6$ )	Trioctaédrica	Saponita Hectorita Stevensita	
			Dioctaédrica	Montmorilonita Beidelita Nontronita	
		Vermiculitas ( $0,6 < x < 0,9$ )	Trioctaédrica	Vermiculita	
			Dioctaédrica	Vermiculita	
		Micas ( $x \sim 1$ )	Trioctaédrica	Flogopita Biotita Lepidolita	
			Dioctaédrica	Muscovita Paragonita Ilita	
		2:1:1	Cloritas ( $x$ variável)	Trioctaédrica	Mg-Clorita Fe-Clorita
				Dioctaédrica	Al-Clorita AlLi-Clorita
		1:1 (TO)	Caulinita- Serpentina ( $x \sim 0$ )	Trioctaédrica	Antigorita, Crisólito Amesita Cronstedita
				Dioctaédrica	Caulinita Halosita 2H <sub>2</sub> O Halosita 4H <sub>2</sub> O
	Estrutura em pseudo-camadas (fitas)				Sepiolita Paligorskita
	<b>MINERAIS NÃO CRISTALINOS</b>				Alofana Imogolita

Quadro 1 - Classificação e nomenclatura das argilas (adaptada de GOMES, 1988).

Os argilominerais apresentam propriedades físicas, químicas e físico-químicas variadas e, por isso, podem ser usados nas mais diferentes áreas como na agricultura, mecânica de solos e em várias indústrias (cerâmica, papel, metalúrgica, petrolífera, etc). Segundo Vaccari (1999), os argilominerais naturais podem ser catiônicos ou aniônicos, sendo os catiônicos muito mais abundantes e os aniônicos mais fáceis de serem sintetizados. Os argilominerais aniônicos são carregados positivamente na superfície das lamelas e apresentam ânions entre as camadas para fazer o balaço de carga. Já os argilominerais catiônicos têm a superfície carregada negativamente e apresentam cátions entre as camadas para balancear essas cargas.

Os cátions que estão adsorvidos na superfície do argilomineral podem ser trocados sem comprometer a estrutura cristalina e modificando algumas propriedades físico-químicas do argilomineral. Esta propriedade é chamada de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e tem sido muito explorada na área de catalise heterogênea (VACCARI, 1999). A CTC ocorre por causa do desequilíbrio de carga resultante da substituição isomórfica por cátions de menor valência e das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas (SANTOS, 1989). Nas esmectitas, por exemplo, a CTC varia de 80 a 150 meq / 100g de esmectita (SANTOS, 1989; GOMES, 1988). Quando o argilomineral está seco os cátions localizados entre as lamelas se encontram nas cavidades hexagonais das camadas tetraédricas e, por isso, argilominerais com estrutura TOT (esmectitas) tem uma CTC maior do que argilominerais com estrutura TO (caulinitas). Entretanto, com a presença de água, esses cátions se deslocam para o espaço interlamelar e, assim, podem ser facilmente trocados. A matéria orgânica (300 meq / 100g) e outros componentes da fração argila apresentam uma alta CTC e, por isso, é importante o tratamento da fração argila obtendo-se apenas o argilomineral para que, assim, se possa estudar seu comportamento (SANTOS, 1989).

Outra propriedade importante dos argilominerais é seu caráter ácido. Vaccari (1999) relata que em função do pequeno tamanho das partículas, os argilominerais podem apresentar sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted. A acidez de Brønsted é dada pelos grupos hidroxila em sua estrutura e pela dissociação da água na solvatação dos cátions interlamelares. Assim, esse caráter ácido pode ser alterado dependendo do tipo de cátion interlamelar, ou

seja, quanto mais polarizante o cátion, maior será a capacidade de dissociação da água e maior a acidez. No entanto, a acidez de Lewis é dada pelos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nas bordas dos cristais (SANTOS, 1989; GOMES, 1988). Além disso, o  $\text{Fe}^{3+}$  é um sítio que tem um caráter oxidante (VACCARI, 1999).

Segundo Varma (2002) os argilominerais mais usados como catalisadores em síntese orgânica são as montmorilonitas (principal argilomineral das bentonitas), do grupo das esmectitas, por causa de sua grande CTC (entre 40 e 150 meq/100 g de argila – GUERRA *et al*, 2006a) e sua capacidade de inchamento entre as camadas, que permite uma ampla variedade de montmorilonitas preparadas com diferentes atividades catalíticas – por exemplo, contendo cátions ácidos, complexos metálicos, cátions com atividade fotocatalítica, etc.

As montmorilonitas são argilominerais catiônicos, 2:1 (TOT) do grupo das esmectitas dioctédricas (Quadro 1), em que a carga da camada se localiza nos sítios octaédricos por causa da substituição isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$ , principalmente, por  $\text{Mg}^{2+}$  (GOMES, 1988). Varma (2002) considera a cela unitária da montmorilonita como sendo:  $(\text{M}_x^+)^{\text{ex}}[(\text{Si}_8)^{\text{tet}}(\text{M}(\text{III})_{4-x}\text{M}(\text{II})_x)^{\text{oct}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{x-}$ , onde  $\text{M}^+$  é o cátion trocável interlamelar (ex.  $\text{Na}^+$ ),  $\text{M}(\text{III})$  e  $\text{M}(\text{II})$  são respectivamente os cátions trivalentes e divalentes coordenados e não-trocáveis (ex.  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e a carga da camada é  $0,5 < x < 1,2$ . Entre as camadas, as montmorilonitas, apresentam cátions trocáveis e uma distância interlamelar que pode variar de 10 a 17,5 Å (GOMES, 1988), dependendo do cátion interlamelar e do grau de hidratação.

### 2.1.1 Argilas pilarizadas

Se uma esmectita é colocada em água, os cátions interlamelares se hidratam provocando um inchamento interlamelar. Assim estes cátions podem ser trocados estequiometricamente por outras espécies catiônicas volumosas (troca catiônica) que formam os pilares após a calcinação (PERGHER *et al*, 1999, VARMA, 2002). As espécies catiônicas podem ser polihidroxi cátions ou outras espécies, incluindo-se cátions orgânicos (TOMLINSON e STEFANIS, 2006). Durante a calcinação ocorre a

desidroxilação do polihidroxi cátion intercalante, por exemplo, formando um óxido com estrutura rígida, que é chamada de pilar, e a ligação pilar-lamela, que é termoestável. Estas estruturas dos pilares com as lamelas das esmectitas formam poros em forma de fenda, que dão origem a um sistema microporoso tridimensional entre as lamelas adjacentes (TOMLINSON e STEFANIS, 2006). Esta estrutura rígida assemelha-se a estrutura das zeólitas e seu caráter ácido pode ser alterado dependendo dos grupos funcionais formados na parte externa dos pilares e da ligação pilar-lamela, que também produz sítios ácidos (GUERRA *et al*, 2006a; CARVALHO, 2002).

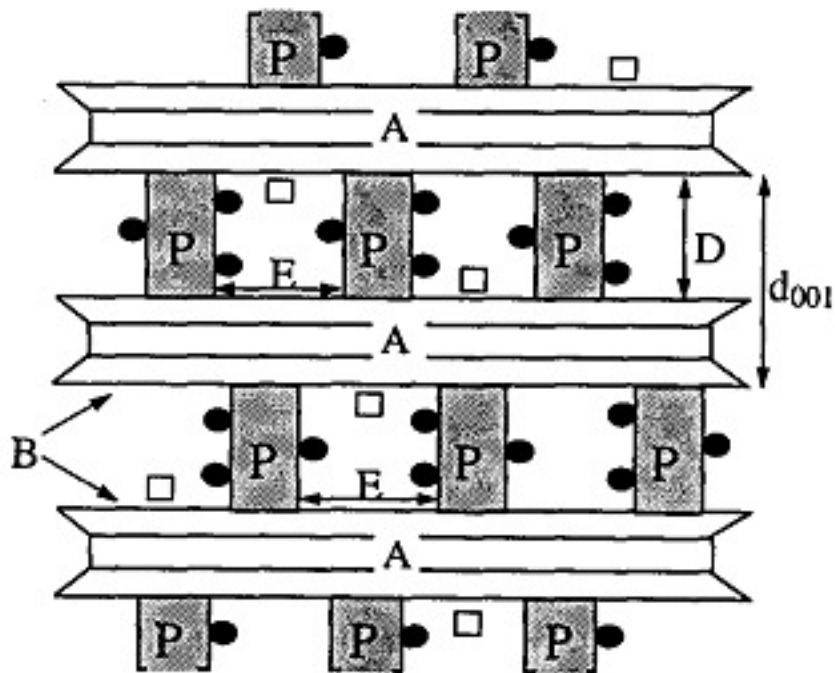
As estruturas tridimensionais das argilas pilarizadas são nanocompostos com estruturas rígidas e abertas, obtidas a partir de uma ligação forte entre a espécie tridimensional catiônica e as camadas do argilomineral. As principais propriedades desses materiais são a não expansibilidade e ter propriedades semelhantes às das zeólitas (forma e tamanho de poros, propriedades ácidas e redox, etc.). Porém, para ocorrer a pilarização é necessário atender a três critérios (PERGHER *et al*, 1999):

1. As espécies intercalantes precisam ser grandes o bastante para promover um distanciamento entre as lamelas (aumento de  $d_{001}$ ) e prevenir o colapso durante a calcinação.
2. A distância entre os pilares tem que ser tal que permita a entrada das moléculas, tanto para sua ação catalítica como para ocorrer adsorção. Por isso, a entrada de moléculas depende tanto da distância interlamelar (tamanho do pilar) quanto da distância interpilar (densidade de pilares).
3. As lâminas devem ser suficientemente rígidas para que a distância desejada entre os pilares seja mantida, do contrário a flexibilidade das lâminas pode fechar os espaços entre os pilares.

Na Figura 3 é mostrado o esquema de uma argila do tipo 2:1 pilarizada. A pilarização consiste na preparação do agente pilarizante (oligomerização), na troca desse oligômero pelos cátions interlamelares (intercalação) da argila natural ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) e o aquecimento (calcinação) para a formação do pilar. O oligômero usado na etapa da intercalação pode ser tanto cátions complexos organometálicos como polihidroxicações.

A etapa de preparação do agente pilarizante pode ser feita por síntese interna ou síntese externa. Na síntese interna, o agente pilarizante é preparado entre as lamelas, simulando um processo natural. Porém, na síntese externa, o agente

pilarizante é preparado separadamente e, então, segue o processo de troca catiônica com os cátions que se encontram na argila. A metodologia empregando a síntese externa é a mais adequada devido a maior versatilidade e permitir a preparação do agente pilarizante num sistema puro e em condições mais controladas (PERGHER *et al*, 1999).



- |                                    |                                 |
|------------------------------------|---------------------------------|
| A - lâmina elementar 2:1           | B - espaço interlamelar         |
| P - pilar                          | D - distância interlamelar      |
| d <sub>001</sub> - distância basal | E - distância interpilares      |
| ● - grupo funcional                | □ - cátions trocáveis residuais |

Figura 3 - Esquema de uma argila pilarizada apresentada por Pergher *et al* (1999).

Outra etapa da pilarização é a calcinação, em que podem ocorrer três situações diferentes: (i) o poliidroxicátion não permanece na argila (não ocorre a pilarização), (ii) o poliidroxicátion se degrada formando uma camada de hidróxido de alumínio (com 14,0 Å, pseudo clorita) e (iii) a pilarização. Durante a pilarização ocorre uma desidratação a 573 K, uma desidroxilação de 573-673 K e a degradação da argila em temperaturas maiores que 1073-1173 K. A estabilidade da argila pilarizada em função da temperatura dependerá da natureza da argila e da composição do pilar. Por exemplo, há um aumento da estabilidade quando se usa uma mistura de

poliidroxicação ou com dopagem de pequenas quantidades de algum outro elemento (VACCARI, 1999).

As propriedades da argila pilarizada podem ser alteradas de acordo com a escolha de diferentes parâmetros tais como: natureza do agente pilarizante, tipo de argilomineral e tamanho da partícula, procedimento pilarizante, tratamento térmico, etc (VACCARI, 1999). Este tipo de material tem se mostrado interessante por poder apresentar área superficial muito grande, um amplo espectro de propriedades (estrutural, química, catalítica, etc.) e estrutura interna controlada, com sítios reativos e/ou espécies escolhidas que apresentam aplicações desejadas ou com estruturas produzidas para processos físicos ou químicos específicos.

Diferentes agentes pilarizantes têm sido relatados na literatura (TOMLINSON e STEFANIS, 2006) tais como: compostos orgânicos, triquelatos metálicos, complexos organometálicos, cátions metálicos, óxidos metálicos, poliidroxicações, etc. Porém, muitas dessas espécies apresentam limitações como baixa reatividade ou diminuição da estabilidade térmica. Assim, os poliidroxicações são os mais usados como agentes pilarizantes (YANG *et al*, 1992a; VACCARI, 1999). Existe uma grande variedade de cátions usados para a formação dos poliidroxicações (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti, Cu e Ga) e pode ser usado um único tipo de cátion ou uma mistura de cátions, o que confere diferentes propriedades à argila pilarizada (GUERRA *et al*, 2006a).

A concentração do íon metálico, a basicidade ou grau de hidrólise ( $r = \text{OH}/\text{M}$ ), a temperatura durante o preparo, o tempo e a temperatura do envelhecimento e a metodologia são os parâmetros que interferem nas propriedades dos agentes pilarizantes.

Os poliidroxicações de Al são os mais discutidos na literatura. Dois tipos de agentes pilarizantes a base de alumínio podem ser usados como agentes pilarizantes: (1) o cloridrato de alumínio que é um produto comercial que pode ser preparado pela reação de  $\text{AlCl}_3$  com Al metálico e (2) a solução básica/ $\text{AlCl}_3$  hidrolisado com razões molares  $\text{OH}/\text{Al}$  1,0 e 2,5 (PERGHER *et al*, 1999). As espécies em solução não são conhecidas, porém se sabe que a espécie em maior quantidade é o íon de Keggin  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .

Como já foi dito, pode-se variar a concentração do metal no agente pilarizante. Por exemplo, Guerra e colaboradores (2006a) observaram que a variação da concentração de Al no preparo do agente pilarizante produz argilas

pilarizadas com as seguintes propriedades: (1) diferentes  $d_{001}$ , que aumenta com o aumento da concentração de Al (a argila natural é a de menor  $d_{001}$ ), (2) maior percentagens de Al e menor percentagens de Ca, Na e K na composição das argilas, (3) diferentes quantidades de pilares (Figura 4), (4) maior área específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros com o aumento da concentração do Al e (5) maior estabilidade térmica com o aumento da concentração do Al. A presença do íon de Keggin ( $Al_{13}$ ) foi detectada tanto nas argilas pilarizadas preparadas quanto nos agentes pilarizantes com diferentes concentrações de Al.

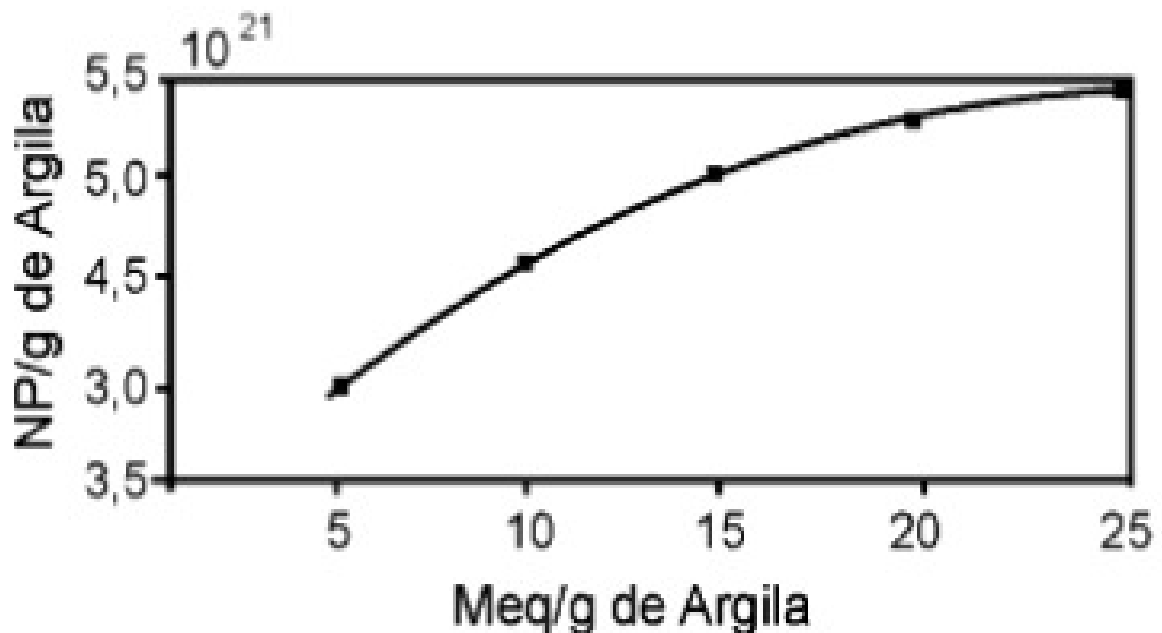


Figura 4 - Curva do número de pilares em relação à concentração de Al (adaptada de Guerra *et al*, 2006a).

A variação da temperatura no preparo do agente pilarizante interfere nas propriedades da argila pilarizada. Guerra e colaboradores (2005) mostraram que com o aumento da temperatura no preparo do íon de Keggin para pilarização de uma nontronita (uma esmectita dioctaédrica, com CTC de 58 meq/100 g de argila), ocorreu uma diminuição da distância interlamelar ( $d_{001}$ ), do número de pilares, da área específica e do volume total dos poros. Assim, é reforçada a idéia de que a concentração de Al em  $Al_{13}$  predomina em relação às espécies monoméricas e poliméricas em temperaturas mais baixas que 323 K (PERGHER *et al*, 1999).



Observa-se um aumento da distância interlamelar e do número de pilares nas argilas pilarizadas com agentes pilarizantes que foram preparados a temperatura ambiente. Além disso, a 298 K há um maior número de pilares. Quanto maior o número de pilares maior será a distância interlamelar e a densidade de pilares e menor a distância interpilar.

A estabilidade térmica de uma argila pilarizada dependerá: (1) da estabilidade da argila natural, em que a montmorilonita tem estabilidade a temperaturas entre 773 K e 973 K; (2) da estabilidade do pilar, que são estáveis a temperaturas superiores a 773 K e essa estabilidade pode ser modificada pela utilização de pilares mistos; (3) da estabilidade da ligação pilar-lâmina, que depende das características de preparo e de características próprias da argila (por exemplo, densidade de carga basal); (4) da densidade dos pilares na região interlamelar, quanto maior a densidade dos pilares na região interlamelar maior será a estabilidade térmica – isto está relacionado com a melhor distribuição dos pilares no espaço interlamelar e, por isso, várias técnicas estão sendo propostas e estudadas para melhorar essa difusão dos macrocátions (PERGHER *et al*, 1999).

As argilas naturais possuem acidez de Brønsted e de Lewis, porém nas argilas pilarizadas a acidez de Lewis é predominante. A acidez de Brønsted está relacionada com os grupos OH. Entretanto com o aumento da temperatura (573-773 K) essa acidez diminui devido a desidroxilação, aumentando, assim, a acidez de Lewis. Portanto, quando a calcinação ocorre a altas temperaturas (> 573 K) a acidez predominante é a de Lewis. O tipo de hidroxicação utilizado na troca catiônica também interfere nessa acidez, sendo a ordem: Ti > Zr > Al > Fe e Ni. Além disso, quanto maior o número de pilares maior será o número de sítios ácidos (PERGHER *et al*, 1999). Yurdakoç e colaboradores (2008) observam que em argilas pilarizadas com Cr e Fe numa temperatura de calcinação igual a 473 K a acidez de Lewis é muito maior do que a acidez de Brønsted.

O tempo de envelhecimento do agente pilarizante e a concentração da suspensão de argila interferem nas propriedades da argila pilarizada. Por exemplo, Pergher e Sprung (2005) realizaram a pilarização de uma montmorilonita com poli-hidroxidocátions de alumínio envelhecidos por 1h, 6 e 15 dias. Além disso, adicionaram o agente pilarizante na argila seca, em suspensão de 1 g de argila / 15 mL de água e em suspensão de 1 g de argila / 100 mL de água. Os autores observaram que ocorreu maior incorporação de Al na argila em que foi usado o

agente pilarizante envelhecido por 1h e a suspensão de argila com concentração de 1 g / 100 mL de água. Porém, o espaçamento basal foi menor indicando que os oligômeros incorporados eram menores. A argila pilarizada com agente pilarizante envelhecido por 6 dias apresentou o maior espaçamento basal. E, ainda, a diluição da suspensão da argila gerou argilas com um espaçamento basal ( $d_{001}$ ) maior e com maior incorporação de alumínio.

O uso de mistura de hidroxicações altera propriedades como estabilidade térmica e atividade catalítica. Diferentes argilas pilarizadas (contendo Zr, Cr, Fe, Al e Ti) se mostraram eficientes na redução catalítica seletiva de NO (YANG *et al*, 1992b). A argila pilarizada com Cr mostrou-se com atividade superior aos catalisadores comerciais utilizados ( $V_2O_5/TiO_2$  e  $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ ), porém sua atividade diminuiu drasticamente na presença de  $SO_2$  (veneno). No entanto, a argila pilarizada com Fe ( $Fe_2O_3$ -PILC) obteve praticamente a mesma atividade que o  $V_2O_5/TiO_2$  e sua atividade não variou na presença de  $SO_2$ . Quando a  $Fe_2O_3$ -PILC foi dopada com diferentes quantidade de  $CeO_2$  sua atividade aumentou consideravelmente, tornando-se superior ao catalisador comercial  $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ , principalmente no que se refere a resistência a um envenenamento por  $SO_2$ . Essa resistência foi atribuída à possibilidade destas argilas pilarizadas apresentarem uma estrutura bimodal em que os macroporos do espaço interparticular alimentam os microporos e agem como filtros. Assim, os microporos que apresentam a espécie ativa agem como catalisadores na redução catalítica seletiva de NO sem qualquer inibição dos agentes envenenadores presentes.

Zuo e colaboradores (2008) pilarizaram uma montmorilonita sódica com Al e diferentes razões molares de Al/Ce (2,5 – 20) e observaram que as argilas pilarizadas com Al/Ce tiveram um espaçamento basal maior (17,9 – 28,3 Å) do que a argila pilarizada com Al (17,2 Å) e a argila de partida (12,2 Å). Outra propriedade física que variou bastante foi a área superficial e o volume total de poro. As argilas pilarizadas com Al/Ce apresentaram uma área superficial e um volume de poro maior do que a argila pilarizada com Al e a argila de partida. Carriazo e colaboradores (2005) observaram um aumento da distância interlamelar em argilas pilarizadas com Al-Ce (18,4 Å) e Al-Ce-Fe (18 – 19 Å) quando comparado com a distância interlamelar da mesma argila pilarizada com Al (17,7 Å) ou Al-Fe (17,0 Å).

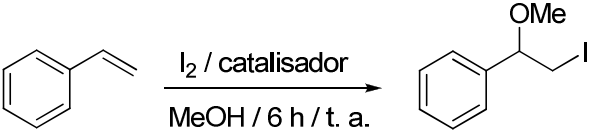
### 2.1.2 Argilas Brasgel em síntese orgânica

A argila comercial Brasgel é uma bentonita ativada com  $\text{Na}^+$  e comercializada pela Bentonit União Nordeste S. A. Esta argila é uma esmectita (CORRÊA *et al*, 2007) com distância basal de 13,598 Å ( $2\theta = 6,5^\circ$ ) com  $\alpha$ -Quartzo (3,38 Å;  $2\theta = 26,7^\circ$ ). A análise textural (CORRÊA *et al*, 2007) da argila Brasgel mostrou uma histerese característica de sólidos mesoporosos, com um volume microporoso de  $0,015 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e uma área superficial de  $93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Corrêa e colaboradores (2007) usaram as argilas Brasgel sem tratamento e intercaladas com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  como catalisadores na reação de co-iodação do estireno em metanol e compararam com outros catalisadores conhecidos (Tabela 2). Além disso, os autores fizeram um estudo cinético da reação sem catalisador, com a argila F-117, com a argila Brasgel e com a argila Brasgel-Cu. A argila com melhor desempenho catalítico foi a Brasgel-Cu.

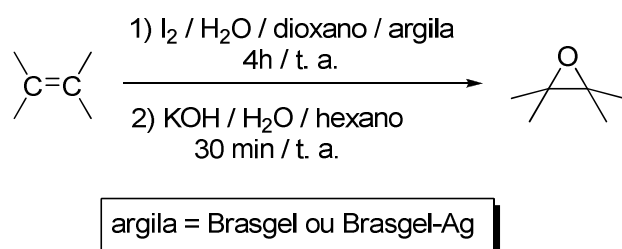
A reação de coiodação do estireno em água (CORRÊA *et al*, 2009) catalisada pelas argilas Brasgel, Brasgel-Ag, Brasgel-Cu e Brasgel-OH apresentaram ótimos rendimentos (77 – 100 %) da iodidrina em relação a outros catalisadores ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , K-10<sup>®</sup> e caolim). Entretanto, as argilas Brasgel, Brasgel-Cu e Brasgel-Ag apresentaram como subproduto o óxido de estireno. A formação do óxido de estireno foi atribuída a maior concentração de Fe nas argilas Brasgel. Por exemplo, a argila K-10<sup>®</sup> tem 2,17 % de Fe em sua composição e não se observou a formação do óxido de estireno e a argila Brasgel apresenta 6,29 % de Fe e observou-se a formação de 9,5 % do óxido de estireno.

Tabela 2 - Resultados da reação de co-iodação do estireno.



catalisador	rendimento (%)
---	52
Cu(OAc) <sub>2</sub>	70
I <sub>2</sub>	78
K-10 <sup>TM</sup>	80
F-101	87
F-117	89
Brasgel	90
Brasgel-Ag	91
Brasgel-Cu	91

As argilas Brasgel sem tratamento e intercaladas com Ag (Brasgel-Ag) podem ser usadas para catalisar a reação de epoxidação de alquenos através da adição *one-pot* de KOH em sistema bifásico (Esquema 2) e com excelentes rendimentos (80 – 99 %).



Esquema 2 - Reação *one-pot* de epoxidação de alquenos (adaptada de CORRÊA *et al*, 2007).

## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Pilarização das argilas Brasgel

A argila comercial Brasgel (Bentonita ativada com Na) foi fracionada, tratada e pilarizada com 5 meq de Al / g de argila. O agente pilarizante foi sintetizado por adição lenta de NaOH e o grau de hidrólise  $[OH] / [Al] = 2,0$ . A temperatura de calcinação foi de 423 K por 30 min, para a retirada de H<sub>2</sub>O, e 723 K por 2,5 h. No Quadro 2, podem-se observar quais os tratamentos dados a cada uma das argilas e como foram nomeadas.

<b>Argila</b>	<b>Tratamento</b>
Brasgel	argila Brasgel sem tratamento.
ARG	argila Brasgel totalmente fracionada (retira de areia e silte) e totalmente tratada (retirada de sais solúveis, MO e Fe livre).
ARGFe	argila Brasgel totalmente fracionada e parcialmente tratada (retirada apenas de sais solúveis e MO).
ARGFe/silte	argila Brasgel parcialmente fracionada (retirada apenas de areia) e parcialmente tratada (retirada apenas de sais solúveis e MO).
Al-PILC	argila ARG pilarizada com Al.
Al-PILCFe	argila ARGFe pilarizada com Al.
Al-PILCFe/silte	argila ARGFe/silte pilarizada com Al.

Quadro 2 - Nomenclatura utilizada para as amostras estudadas nesta tese.

## 2.2.2 Caracterização das argilas Bragel de partida e pilarizadas

### 2.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os argilominerais de estrutura lamelar podem ser caracterizados pela observação do plano de difração 001 ( $d_{001}$  – Figura 5) na difração de raios X (SANTOS, 1989; GOMES, 1988). Para uma esmectita, por exemplo, este valor pode variar de 12 a 15 Å, o que depende da substituição isomórfica e dos tipos de cátions interlamelares trocáveis. Este valor é calculado a partir da Lei de Bragg (Equação 1)

$$n \cdot \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

que relaciona o ângulo de incidência do feixe de raios X ( $\theta$ ), para um dado comprimento de onda  $\lambda$ , com a distância interplanar da rede cristalina ( $d$ ), onde “n” é a ordem de difração (n normalmente é 1).

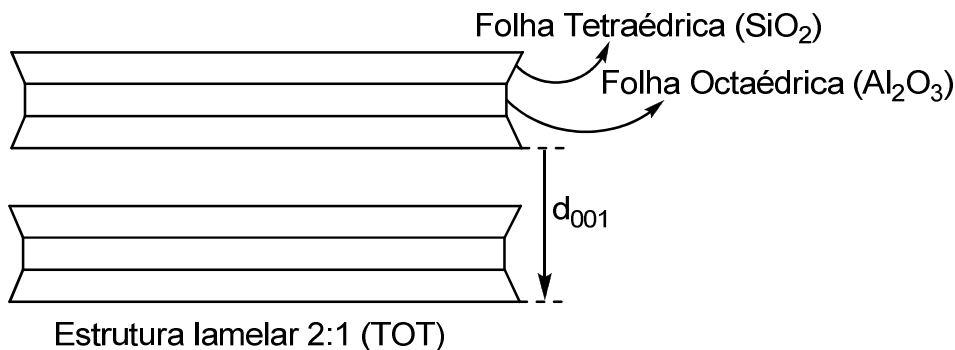


Figura 5 - Distância basal de um argilomineral TOT.

A distância basal é diferente para cada grupo de argilomineral. Além disso, cada grupo terá um comportamento característico quando saturado com algum cátion ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) seguido de tratamento térmico ou saturação com etilenoglicol, o que permitirá sua identificação (Quadro 3).

Grupo	família	$d_{001}$	Saturação com etilenoglicol	Aquecimento
<b>Caulinita</b>	1:1	7 Å	Ocorre pouca ou nenhuma mudança em $d_{001}$ .	Não apresenta alteração em $d_{001}$ .
<b>Esmectita</b>	2:1	12-14 Å	Ocorre um aumento em $d_{001}$ para 17 Å.	Ocorre contração para 10 Å a 543 K.
<b>Mica</b>		10 Å	Ocorre pouca ou nenhuma mudança em $d_{001}$ .	Não ocorre contração em $d_{001}$ .
<b>Clorita</b>		14 Å	Ocorre pouca ou nenhuma mudança em $d_{001}$ .	Em 543 K ocorre uma contração para 13 Å.

Quadro 3 - Comportamento da distância basal de argilominerais após diferentes tratamentos (adaptada de GOMES, 1988 e SANTOS, 1989).

Foram feitas as análises de DRX para a argila Brasgel sem tratamento, para a argila Brasgel em diferentes etapas do tratamento e pilarizadas e para a argila Brasgel tratada e calcinada (Tabela 3).

A argila Brasgel sem tratamento (Tabela 3) tem um  $d_{001}$  de 12,98 Å ( $2\theta = 7,9^\circ$ ) e quando glicolada passa a ter  $d_{001}$  de 15,78 Å ( $2\theta = 6,5^\circ$ ) o que indica que o argilomineral presente é do grupo das esmectitas de camadas mistas com predominância de esmectitas (Santos, 1989). Na Figura 6, pode-se observar um  $d = 4,25$  Å ( $2\theta = 24,3^\circ$ ) e um  $d = 3,35$  Å ( $2\theta = 31,0^\circ$ ), que são característicos do Quartz-alfa. Observa-se, ainda, o  $d = 1,49$  Å ( $2\theta = 73,6^\circ$ ) que corresponde ao  $d_{060}$  de uma esmectita dioctaédrica (GOMES, 1988; SANTOS, 1989; LEITE *et al*, 2000a).

Tabela 3 - Valores de  $d_{001}$  obtidos por DRX das argilas estudadas.

Argila	DRX – $2\theta$ ( $d_{001}$ )	
	não glicolada	glicolada
Brasgel	7,9° (12,9850 Å)	6,5° (15,7778 Å)
ARG	8,0° (12,8230 Å)	6,1° (16,8113 Å)
ARG-calcinada	8,3° (12,3603 Å)	6,2° (16,5404 Å)
ARGFe	6,7° (15,3073 Å)	6,1° (16,8113 Å)
ARGFe-calcinada	6,8° (15,0824 Å)	6,0° (17,0912 Å)
ARGFe/silte	6,7° (15,3073 Å)	6,2° (16,5404 Å)
Al-PILC	6,3° (16,2781 Å)	6,4° (16,0240 Å)
Al-PILCFe	6,1° (16,8113 Å)	5,8° (17,6800 Å)
Al-PILCFe/silte	6,2° (16,5404 Å)	5,9° (17,3806 Å)
ARG-calcinada	8,3° (12,3602 Å)	6,2° (16,5404 Å)
ARGFe-calcinada	6,8° (15,0824 Å)	5,9° (17,3806 Å)

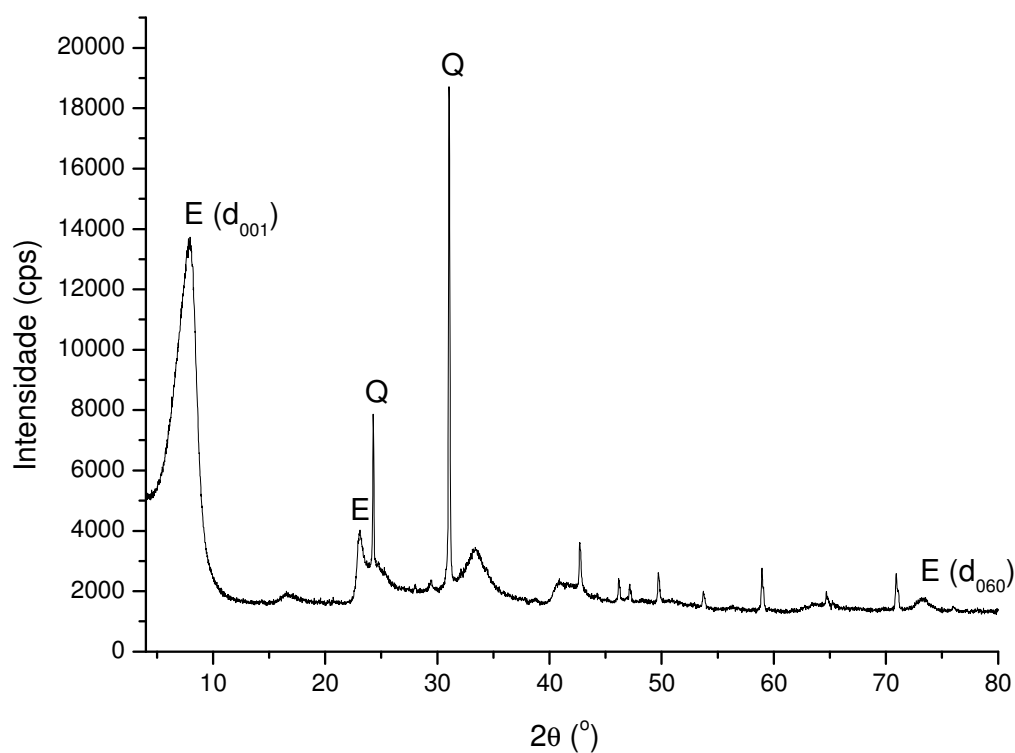


Figura 6 - Difratograma de raios X da argila Brasgel sem tratamento.



Observa-se, pelo valor de  $d_{001}$ , que não há muita diferença entre a distância basal da argila Brasgel sem tratamento ( $d_{001} = 13,0 \text{ \AA}$ ) e da argila Brasgel totalmente tratada (ARG,  $d_{001} = 12,8 \text{ \AA}$ ). Entretanto, quando ocorre a glicolação, observa-se que a argila Brasgel ( $d_{001} = 15,8 \text{ \AA}$ ) expandiu menos que a argila ARG ( $d_{001} = 16,8 \text{ \AA}$ ) (Figura 7). As argilas Brasgel tratada com Fe livre (ARGFe –  $d_{001} = 15,3 \text{ \AA}$ ) e Brasgel com Fe livre e silte (ARGFe/silte –  $d_{001} = 15,3 \text{ \AA}$ ) apresentaram a mesma distância basal e uma expansão muito semelhante quando glicoladas ( $d_{001} = 16,8 \text{ \AA}$  e  $d_{001} = 16,5 \text{ \AA}$ , respectivamente) (Figura 7). Entretanto, quando estas foram comparadas com a ARG, observou-se que as argilas ARGFe e ARGFe/silte têm um espaçamento basal maior. De acordo com Leite *et al* (2000a) isso pode estar relacionado com a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . Durante o tratamento com ditionito para a retirada de Fe livre, o  $\text{Fe}^{3+}$  de substituição isomórfica também pode ser reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$ , que provoca uma maior atração com os cátions da intercâmara ocasionando uma diminuição do espaçamento basal.

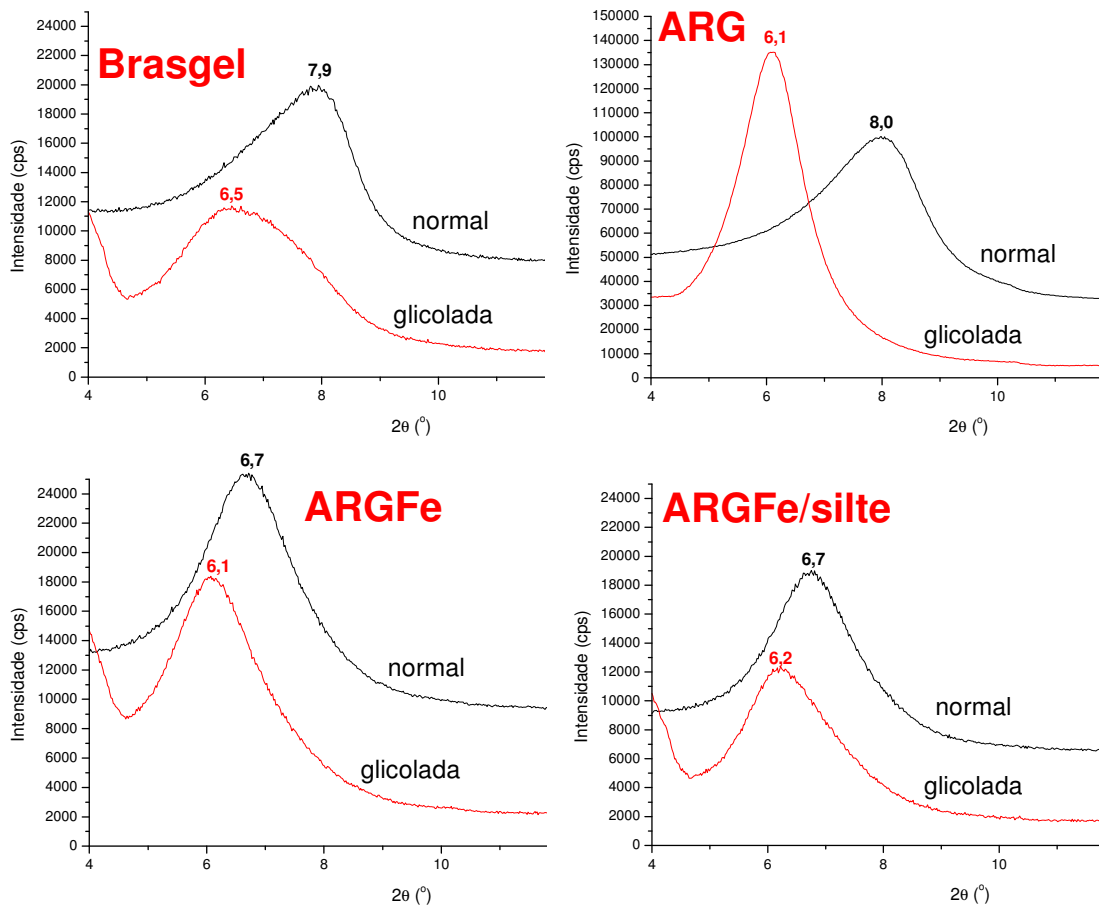


Figura 7 - Digratograma de raios X das argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte. Em preto o digratograma da argila normal e em vermelho o digratograma da argila glicolada.

Os difratogramas de raios-X obtidos para todas as argilas pilarizadas, normais ou glicoladas, apresentam uma diferença no  $d_{001}$  que se estende ao  $d$  correspondente ao quartzo-alfa. O quartzo-alfa pode ser usado como padrão, ou seja, o  $d$  do quartzo-alfa pode ser usado para corrigir possíveis deslocamentos no difratograma de raios X ocasionados por problemas experimentais e no preparo da amostra. Geralmente no preparo de amostra para o DRX a superfície da amostra a ser analisada deve ser o mais lisa possível para que os raios X incidentes não sofram desvio no seu caminho por causa de desníveis na superfície. As amostras foram maceradas em cadinho de ágata e dispersas com água destilada. Esta dispersão foi gotejada na placa de vidro para a análise de DRX e foi seca a temperatura ambiente. Neste tipo de preparo, a superfície da amostra apresenta irregularidades, o que pode levar a deslocamentos nos picos do difratograma, que são corrigidos com compostos padrões que apresentam um  $d$  característico. Como os dados da análise enviados (Tabela 3) não foram corrigidos, a diferença que se observa no  $d_{001}$  das argilas normais e glicoladas (Figura 8 a) é desprezível e pode ser explicada pelo deslocamento observado no  $d$  na região do quartzo-alfa (Figura 8 b), o que indica a pouca ou nenhuma expansibilidade da estrutura lamelar por causa dos pilares formados.

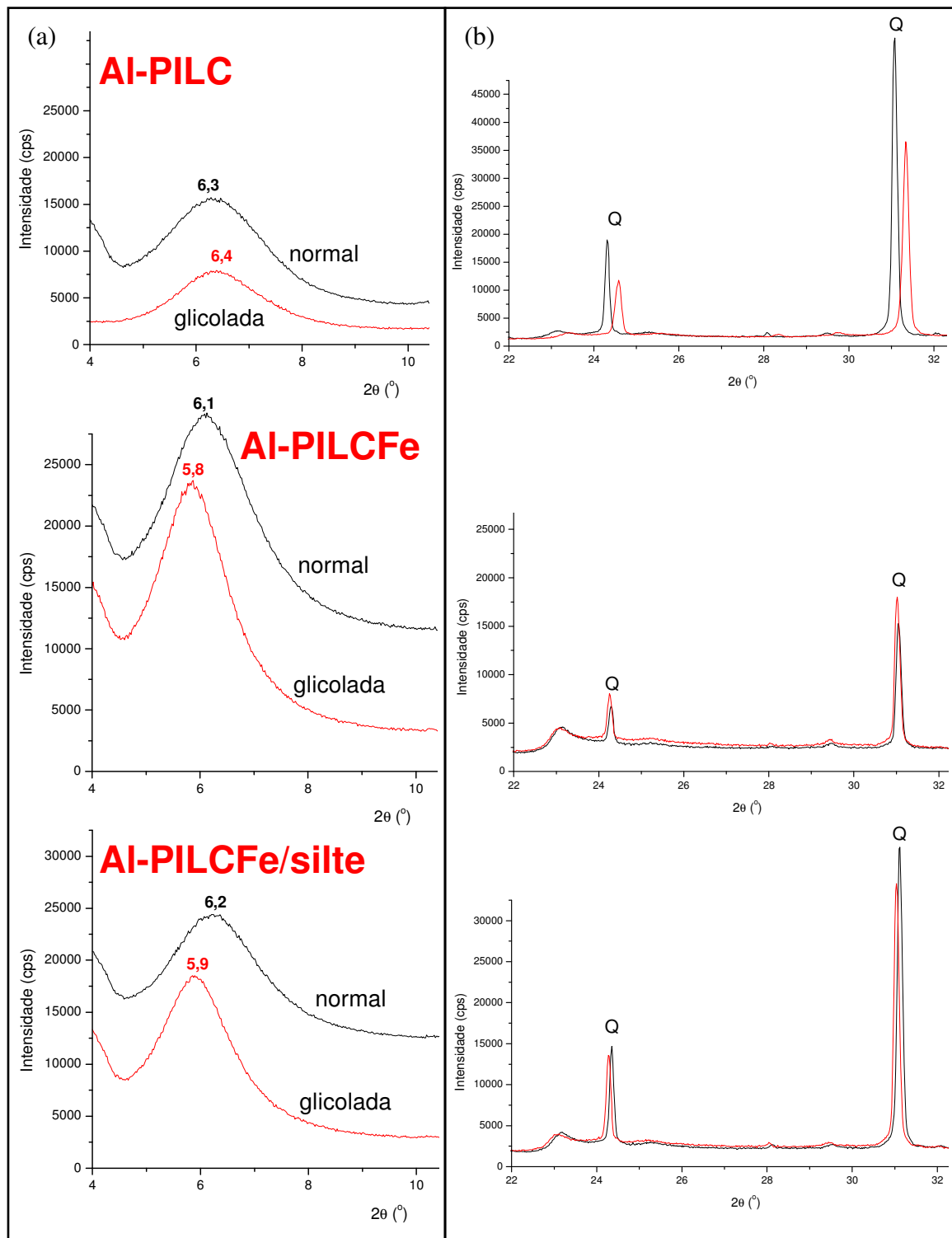


Figura 8 - Difratoograma de raios X na região de  $2\theta = 4^\circ$  a  $2\theta = 12^\circ$  (a) e na região de  $2\theta = 22^\circ$  a  $2\theta = 32^\circ$  (b) das argilas pilarizadas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte.

### 2.2.2.2 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (TGD)

TGA é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. TGD é a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura (GOMES, 1988; IOMASHIRO e GIOLITO, 1980).

As argilas Brasgel sem tratamento prévio (Figura 9), ARG, ARGFe e ARGFe/silte (Figura 10) apresentaram uma perda de massa maior na faixa de temperatura de 20 – 120 °C (Tabela 4). Entretanto, nas argilas Brasgel sem tratamento, ARGFe e ARGFe/silte uma outra perda de massa significativa e abrupta foi observada na faixa de temperatura de 400 – 600 °C, que corresponde a desidroxilação da folha octaédrica. Já, na argila ARG esta perda de massa é suave e ocorre a partir de 250 °C e se estende até 950 °C. Este aumento de temperatura era esperado já que o rompimento da ligação Al-OH ocorre em maior temperatura que a ligação Fe-OH (SANTOS, 1989). Assim, pode-se inferir, que na ARG foi retirado Fe da estrutura octaédrica durante o tratamento para a retirada de Fe livre.

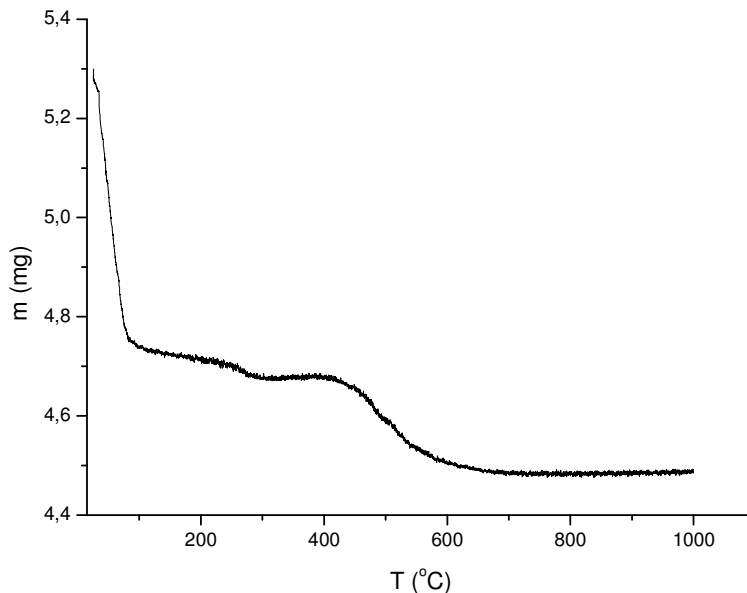


Figura 9 - TGA da argila Brasgel sem tratamento.

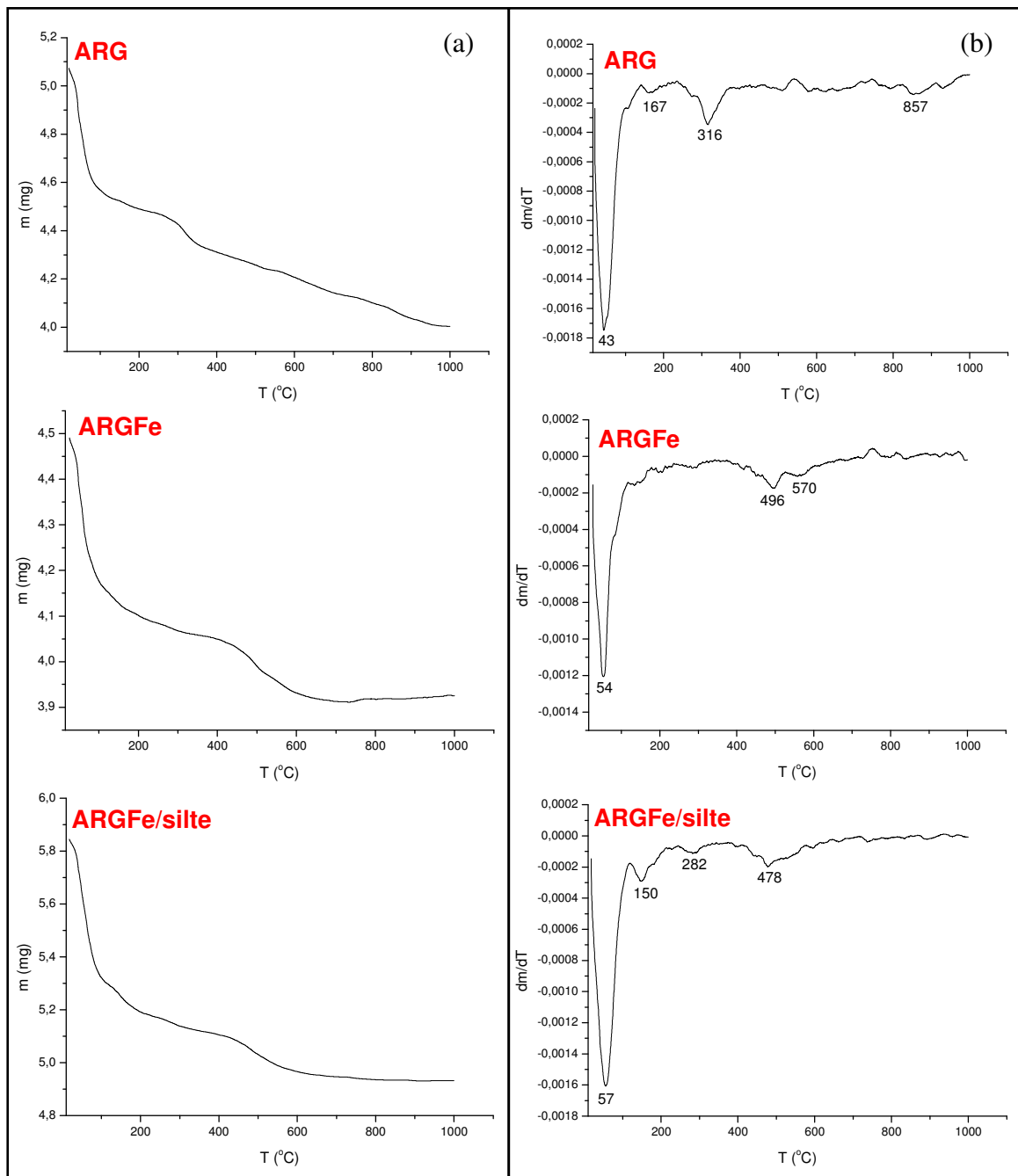


Figura 10 - TGA (a) e TGD (b) das argilas ARG, ARGFe e ARGFe/silte.

A perda de massa das argilas pilarizadas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte (Figura 11) é mais acentuada na faixa de temperatura de 20 – 250 °C (Tabela 4) e corresponde à remoção da água de hidratação. O aumento na temperatura desta faixa nas argilas pilarizadas pode ser atribuído à maior dificuldade que a água encontra para sair por causa dos pilares formados. Acima da temperatura de remoção da água de hidratação, observa-se uma perda de massa

suave e constante até a temperatura de 700 °C, que é atribuída à desidroxilação da estrutura da argila e dos pilares (TABAK *et al*, 2007; YANG *et al*, 1992a).

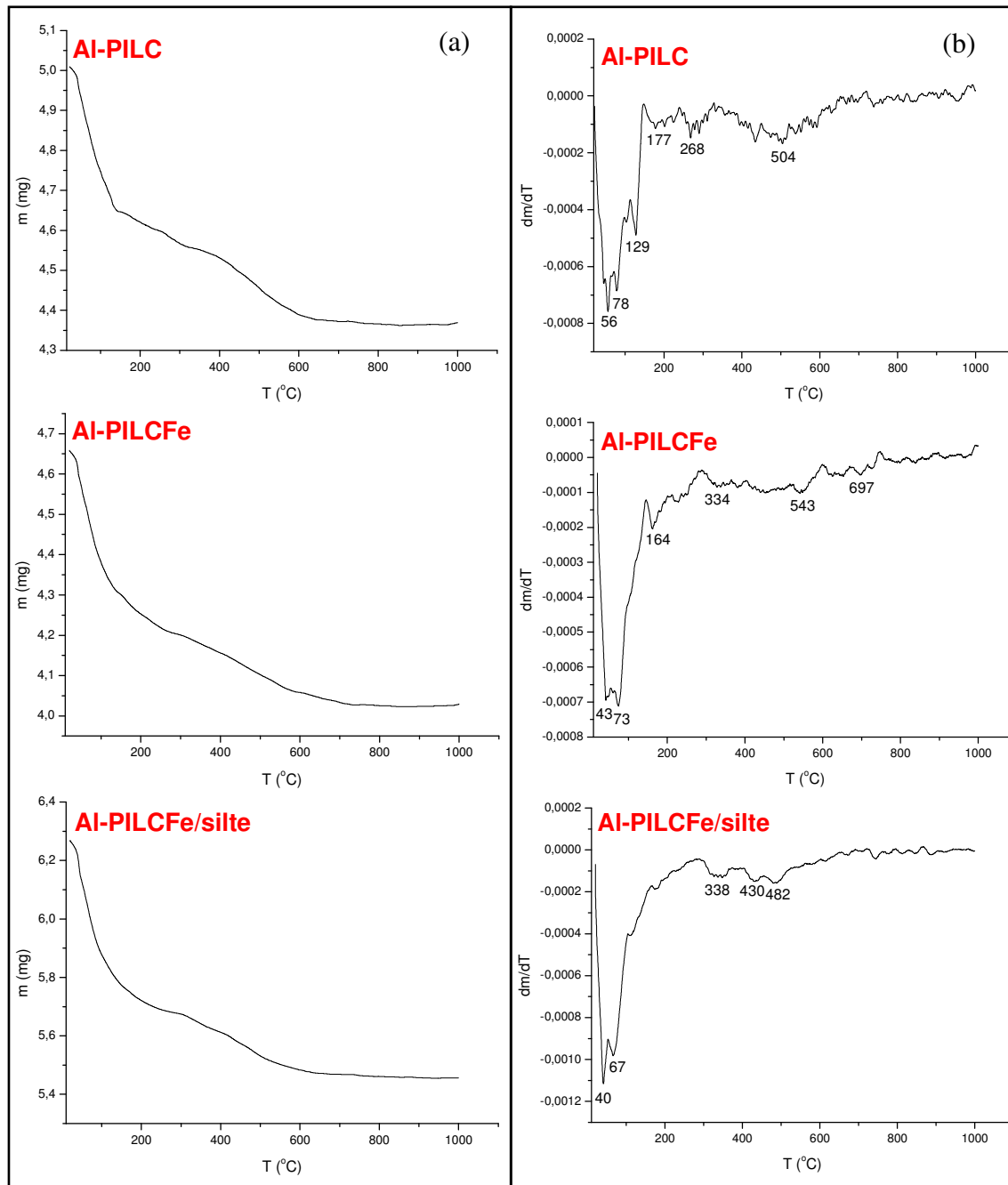


Figura 11 - TGA (a) e TGD (b) das argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte.

Tabela 4 - Porcentagem da perda de massa das argilas na TGA.

<b>Argila</b>	<b>Perda de massa<sub>total</sub> (%)</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>	<b>Perda de massa por faixa de temperatura (%)</b>
<b>Brasgel</b>	15,28	26 – 116	10,76
		246 – 290	0,57
		408 – 650	3,59
<b>ARG</b>	21,11	20 – 100	9,86
		143 – 234	0,99
		250 – 371	2,76
		371 – 534	1,77
		568 – 725	1,97
		786 – 954	1,97
<b>ARGFe</b>	12,47	26 – 109	7,13
		429 – 522	1,56
		530 – 606	0,89
<b>ARGFe/silte</b>	15,58	19 – 120	9,42
		120 – 227	1,88
		250 – 323	0,69
		437 – 572	1,88
<b>Al-PILC</b>	12,77	22 – 150	7,19
		150 – 238	1,00
		238 – 327	0,80
		393 – 640	3,19
<b>Al-PILCFe</b>	13,52	21 – 145	7,72
		145 – 280	1,93
		297 – 580	3,00
		600 – 749	0,64
<b>Al-PILCFe/silte</b>	12,92	21 – 288	9,41
		301 – 375	0,64
		401 – 610	2,07



De acordo com Santos (1989), a TGA e a TGD não fornecem informações suficientes para a identificação mineralógica de argilas. Entretanto, pode-se observar a perda de massa em temperaturas abaixo de 200 °C, que corresponde à remoção da água de desidratação, e acima desta temperatura, que corresponde à remoção da água de desidroxilação. Em esmectitas, a perda de massa da faixa de 400 – 900 °C corresponde a remoção das hidroxilas estruturais presentes entre as folhas octaédricas e tetraédricas. A perda mais acentuada, nesta faixa de temperatura, corresponde às hidroxilas da folha octaédrica e a perda mais suave corresponde às hidroxilas da folha tetraédrica (YURDAKOÇ *et al*, 2008; TABAK *et al*, 2007; GUERRA *et al*, 2006b; YANG *et al*, 1992a).

### 2.2.2.3 Análise química

A análise química das argilas foi feita por via úmida e apenas para os elementos Si, Al e Fe (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição química por via úmida.

<b>Argila</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Brasgel	59,7	14,8	7,9	1,9
ARG	53,2	17,4	6,5	2,7
ARGFe	55,5	17,2	8,6	2,0
ARGFe/silte	64,3	13,7	8,3	1,6
Al-PILC	65,4	17,5	4,5	3,9
Al-PILCFe	53,4	18,8	6,8	2,8
Al-PILCFe/silte	62,6	15,6	6,9	2,3

Pode-se observar que a razão entre a quantidade Al e Fe aumenta nas argilas pilarizadas por causa dos pilares de Al introduzidos no processo de pilarização. A quantidade de Si é maior na Brasgel, na ARGFe/silte e na Al-PILCFe/silte por causa da presença do quartzo (SiO<sub>2</sub>).

#### 2.2.2.4 Determinação da CTC

A CTC é a capacidade que um argilomineral tem de adsorver ou trocar cátions que estão fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina através de reações em solução aquosa sem que isso venha a trazer modificações em sua estrutura cristalina. Esta capacidade ocorre por causa de um desequilíbrio de carga na superfície da lamela proveniente de substituições isomórficas e das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas. A troca dos cátions modifica as propriedades plásticas e outras propriedades em um argilomineral (SANTOS, 1989; GOMES, 1988). A CTC de uma argila ou argilomineral deve ser expressa em meq / 100 g de argila e este valor variar de um argilomineral para outro (Tabela 6).

Tabela 6 - Capacidade de troca catiônica de algumas esmectitas (adaptada de SANTOS, 1989).

<b>ESMECTITA</b>	<b>CTC (meq / 100 g)</b>
<b>Montmorilonita, Geisenheim</b>	31
<b>Monrmorilonita, Wyoming</b>	23
<b>Beidelita, Unterrupsroth</b>	21
<b>Nontronita, Untergriesbach</b>	20
<b>Nontronita, Pfreimmdtal</b>	12
<b>Saponita, Groschlattengrun</b>	21

Segundo Santos (1989) o processo químico utilizado para se determinar a CTC consiste em tratar a argila diversas vezes com solução concentrada (3 mol . dm<sup>-3</sup>) de acetato de amônio de pH 7,0. Depois se retira o excesso de acetato de amônio lavando com álcool e a amostra é transferida para um frasco de Kjeldahl e tratada com solução de hidróxido de sódio. A amônia liberada é recolhida em volume

padronizado de ácido sulfúrico, sendo posteriormente titulado com solução de hidróxido alcalino.

Entretanto Bertella e colaboradores (2008) propõem outra metodologia para a determinação da CTC de argilas. Esta metodologia consiste na saturação da argila com  $\text{Na}^+$  seguida da troca pelo íon  $\text{NH}_4^+$  e determinação do  $\text{Na}^+$  trocado por absorção atômica (AA).

A CTC das argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte foram determinadas como descrito por Bertella e colaboradores (2008). Para garantir o máximo de troca dos íons  $\text{Na}^+$  foram realizadas 3 trocas com solução aquosa de  $\text{NH}_4^+$  em cada uma das amostras. A cada troca, foi recolhida uma alíquota do sobrenadante, que foi diluído para ser possível a leitura no AA. Na Tabela 7 foi apresentado o resultado de massa de argila pesada antes de cada troca e a concentração de  $\text{Na}^+$  obtida a partir das análises por AA. Com a concentração de  $\text{Na}^+$  e o volume da solução de  $\text{NH}_4^+$  adicionado inicialmente ( $50 \text{ cm}^3$ ) foi calculada a massa, em mg, e o número de mol, em mmol, de  $\text{Na}^+$  trocado na massa de argila pesada.

Tabela 7 - Resultado da concentração de  $\text{Na}^+$  a cada troca.

trocas	Brasgel		ARG		ARGFe		ARGFe/silte	
	$m_{\text{argila}}$ (g)	C (mg/L)	$m_{\text{argila}}$ (g)	C (mg/L)	$m_{\text{argila}}$ (g)	C (mg/L)	$m_{\text{argila}}$ (g)	C (mg/L)
1ª	0,907	191,5	0,813	171,0	0,886	186,0	0,924	165,0
2ª	0,883	16,49	0,775	31,75	0,870	36,80	0,914	37,52
3ª	0,839	4,765	0,749	10,11	0,859	11,90	0,891	14,38

Assim, com uma regra de três simples foi obtida a quantidade de  $\text{Na}^+$  trocado em cada uma das trocas e, como o cátion trocado é monovalente, a CTC de cada argila foi determinada através da soma das quantidades de  $\text{Na}^+$  em cada troca (Tabela 8).

Tabela 8 - Quantidade de Na<sup>+</sup> de cada troca e CTC das argilas estudadas.

<b>argila</b>	<b>1ª troca *</b>	<b>2ª troca *</b>	<b>3ª troca *</b>	<b>CTC*</b>
<b>Brasgel</b>	45,81	3,97	1,14	50,92
<b>ARG</b>	45,63	8,81	2,83	57,27
<b>ARGFe</b>	45,55	9,11	2,92	57,58
<b>ARGFe/silte</b>	38,73	8,84	3,42	50,99

\* Unidade de CTC em meq / 100 g de argila.

Pode-se observar que a CTC da Brasgel e da ARGFe/silte foi praticamente a mesma (51 meq / 100 g de argila). A argila Brasgel não passou por tratamento algum e a ARGFe/silte passou apenas pela retirada de areia e MO. Assim, sabendo-se que a MO apresenta uma CTC de 300 meq / 100 g de argila e que, por isso, a CTC da amostra com MO deveria ser maior que da amostra sem MO (SOUZA JUNIOR *et al*, 2007; SANTOS, 1989), pode-se inferir que esta argila Brasgel não apresenta uma quantidade considerável de MO.

As argilas ARG e ARGFe apresentaram uma CTC um pouco maior que a outras duas supracitadas e muito próxima entre elas (57 meq / 100 g de argila e 58 meq / 100 g de argila, respectivamente). Assim, pode-se inferir que a retirada de Fe não interfere na CTC da argila. Observa-se que a CTC das argilas ARG e ARGFe está um pouco abaixo do esperado para uma montmorilonita (tabela 3) isto pode ser explicado pela presença de contaminantes que são pesados juntamente com o argilomineral mas não apresentam CTC, o quartzo principalmente. Este argumento é reforçado pelos dados de CTC das argilas Brasgel e ARGFe/silte que não passaram pela etapa de retirada de silte e apresentaram uma CTC ainda menor.

#### 2.2.2.5 Análise por FTIR

A espectroscopia de infravermelho vem sendo usada para a análise da estrutura, propriedades químicas e de ligações em argilominerais. Esta análise permite avaliar dois diferentes tipos de água: água adsorvida e água coordenada com os diferentes tipos de cátions presentes no argilomineral. Outro dado importante

fornecido por esta análise é o tipo de folha octaédrica do argilomineral: dioctaédrico ou trioctaédrico. Pode-se, ainda, observar a ligações Si-O-Si e Si-O-M (M = Al, Fe, Mg). Os espectros de infravermelho de argilominerais apresentam quatro regiões importantes de serem observadas (KARASSIDES *et al*, 1999; MADEJOVÁ, 2003):

- I – de 4000 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  – região de estiramento da ligação OH;
- II – de 1200 a 950  $\text{cm}^{-1}$  – região de estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M;
- III – de 950 a 600  $\text{cm}^{-1}$  – região de vibração angular de grupos OH;
- IV – abaixo de 600  $\text{cm}^{-1}$  – região de vibração angular de Si-O-Si e Si-O-M.

A água de hidratação de um argilomineral apresenta bandas muito características no espectro: de 3480 a 3350 uma banda larga que corresponde ao estiramento da ligação OH da água adsorvida; de 1680 a 1620 uma banda de menor intensidade e que corresponde a flexão da ligação H-O-H.

Na Figura 12 foram colocados os espectros de infravermelho das argilas nos diferentes estágios de tratamento e que foram usadas como material de partida para a pilarização. Os espectros das três argilas não apresentam diferenças significativas.

Na região entre 4000 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  os espectros da argila ARG apresenta uma banda larga em 3450  $\text{cm}^{-1}$  e das argilas ARGFe e ARGFe/silte esta banda é deslocada para 3436  $\text{cm}^{-1}$  e 3437  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas absorções correspondem ao estiramento da ligação OH da água adsorvida e o deslocamento pode ser justificado pelo aumento do teor de Fe (FROST *et al*, 2002a). As argilas ARGFe e ARGFe/silte apresentam outra banda em 3624  $\text{cm}^{-1}$  e 3622  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que é característica de esmectitas dioctaédricas com alto teor de Al (MADEJOVÁ, 2003). Na argila ARG não se observa esta banda, mas, nesta região, apresenta um ombro. Os três espectros têm uma banda em 1638  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a flexão da ligação H-O-H da água adsorvida.

Na região de 1200  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$  é a região de estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M (Al, Fe, Mg). Este estiramentos no espectro da argila ARG é observado nas banda em 1111  $\text{cm}^{-1}$  e 1042  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros das argilas ARGFe e ARGFe/silte além destes estiramentos (ARGFe: 1164 e 1044  $\text{cm}^{-1}$ ; ARGFe/silte: 1164 e 1043  $\text{cm}^{-1}$ ) observa-se uma absorção em 1087 e 1083  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que corresponde ao estiramento da ligação Si-O<sub>ap</sub><sup>1</sup> (KARAKASSIDES *et al*, 1999).

---

<sup>1</sup> O átomo de oxigênio apical (ap) é compartilhado pela folha tetraédrica e a folha octaédrica.

A região de vibração angular dos grupos OH ( $950 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) fica um pouco mais confuso observar as absorções características por causa das absorções do Quartzo (impureza) que aparece na mesma região (FROST *et al*, 2002a e 2002b). Entretanto, as absorções em  $917 \text{ cm}^{-1}$  (ARG),  $918 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe) e  $920 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe/silte) são característica da vibração angular de Al-OH-Al (MADEJOVÁ, 2003).

Na região de vibração angular Si-O-Si e Si-O-M (abaixo de  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) observa-se as bandas em  $471 \text{ cm}^{-1}$  (ARG),  $472 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe) e  $470 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe/silte) que corresponde a vibração angular de Si-O-Si. As bandas em  $508 \text{ cm}^{-1}$  (ARG),  $504 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe) e  $495 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe/silte) correspondem a vibração angular de Si-O-Fe (FROST *et al*, 2002b; MADEJOVÁ, 2003), pode-se observar que esta banda aumenta de intensidade de ARG para ARGFe e ARGFe/silte o que corrobora o argumento apresentado na discussão dos resultados do TGA de que o Fe da folha octaédrica foi retirado durante o tratamento para a retirada de Fe livre. A vibração angular Si-O-Al observa-se nas bandas em  $523 \text{ cm}^{-1}$  (ARG),  $521 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe) e  $519 \text{ cm}^{-1}$  (ARGFe/silte).

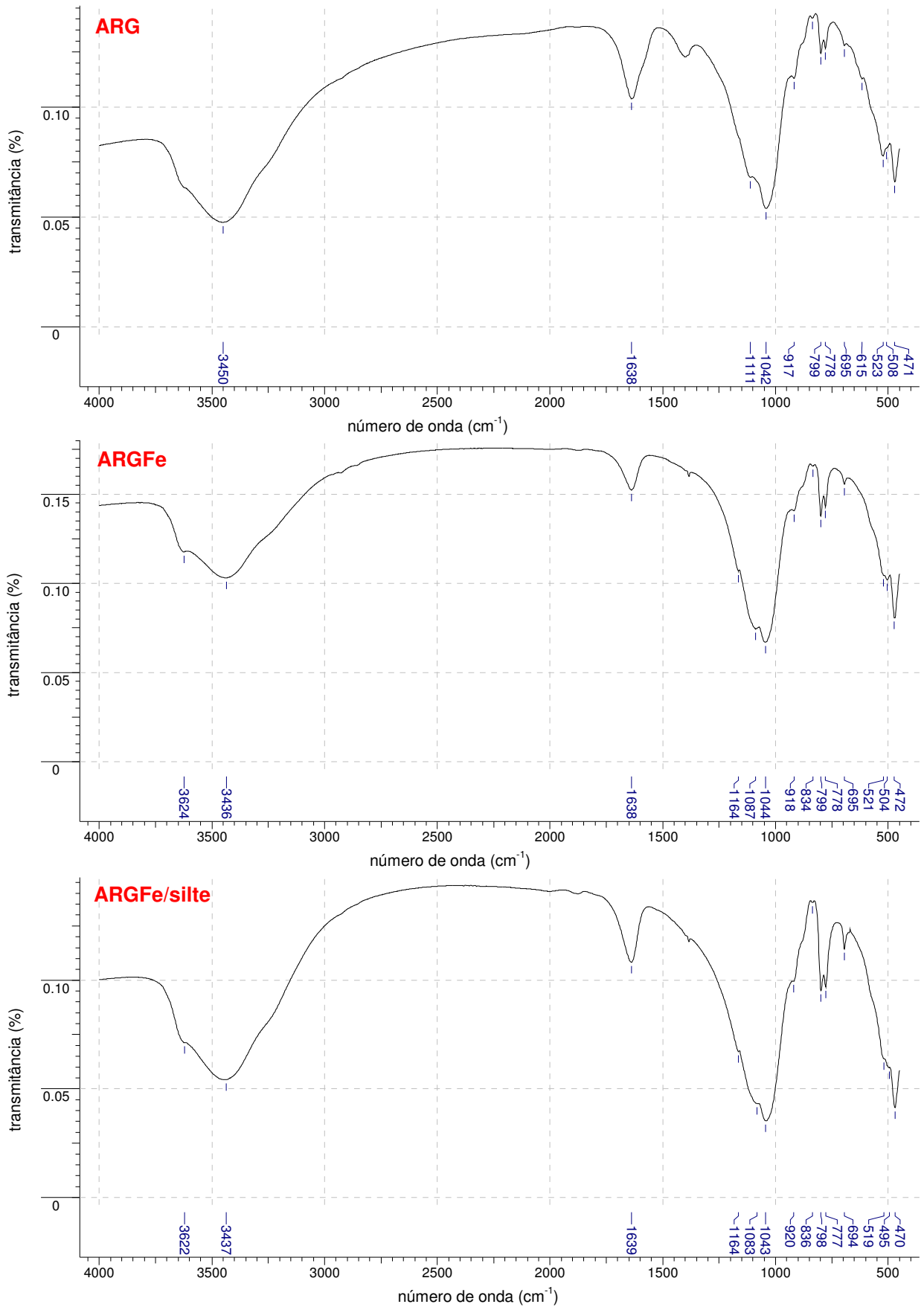


Figura 12 - Espectros de infravermelho das argilas ARG, ARGFe e ARGFe/silte.

Na Figura 13 foram colocados os espectros de infravermelho das argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte. Comparando-se os espectros das argilas ARG, ARGFe e ARGFe/silte (Figura 13) com suas respectivas argilas pilarizadas (Figura 14) observa-se que as bandas referentes ao estiramento de OH ( $3450-3430\text{ cm}^{-1}$ ) e à flexão H-O-H ( $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ ) da água adsorvida perdem a intensidade nos espectros das argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte. Além disso, a banda próxima a  $3620\text{ cm}^{-1}$ , que é característica de argilas dioctaédricas com alto teor de Al, fica mais evidente.

Na região de estiramento das ligações Si-O-Si e Si-O-M observa-se um alargamento da banda próxima a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído a um maior número de ligações Si-O-M devido à formação dos pilares com os oligômeros de Al.

Na região de vibração angular dos grupos OH ( $950-600\text{ cm}^{-1}$ ) podem-se observar várias bandas com dificuldade de interpretação por causa do quartzo presente em todas as amostras. Por causa do alargamento da banda próximo a  $1040\text{ cm}^{-1}$  a banda de vibração angular de Al-OH-Al ( $\sim 915\text{ cm}^{-1}$ ) aparece como um ombro.

A região de vibração angular de Si-O-Si e Si-O-M apresenta a banda em  $572\text{ cm}^{-1}$  em Al-PILC e Al-PILCFe/silte e em  $573\text{ cm}^{-1}$  em Al-PILCFe, esta banda corresponde vibração angular de Si-O-Si. A banda em torno de  $520\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração angular Si-O-Al e está um pouco alargada, o que pode estar ocultando a banda em torno de  $504\text{ cm}^{-1}$  em Al-PILCFe/silte e que corresponde a vibração angular Si-O-Fe.



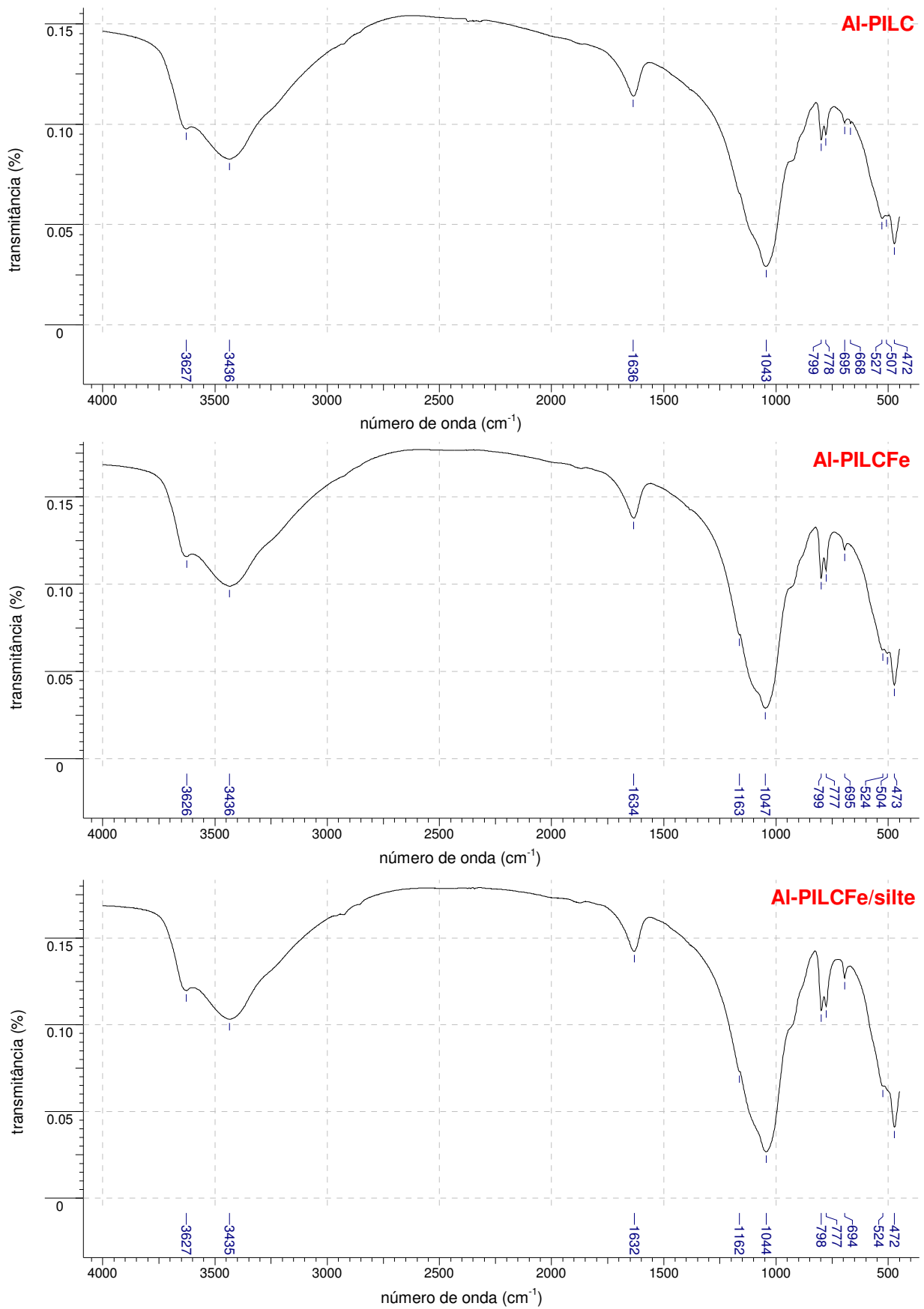


Figura 14 - Espectros de infravermelho das argilas pilarizadas.

### 2.2.2.6 Análise textural das argilas

De acordo com a IUPAC (SING *et al*, 1985, TEIXEIRA *et al*, 2001) existem seis tipos de isotermas de adsorção-dessorção e quatro tipos de histereses. A histerese ocorre quando há uma diferença entre a quantidade de gás adsorvido e dessorvido. Este fenômeno acontece com mais frequência com materiais meso e macroporosos, em que os processos de condensação e evaporação são diferentes entre si. A condensação do gás N<sub>2</sub> se dá dentro dos poros, onde há maior atração entre as moléculas do gás devido à proximidade intramolecular, e pode ocorrer em pressões menores do que em sólidos não porosos. Por outro lado, a evaporação é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos originam uma histerese entre os processos de adsorção (caminho inferior) e a dessorção (caminho superior). Entretanto, a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, pois dependendo do formato do poro os processos de adsorção e dessorção podem ser iguais.

A avaliação textural é feita a partir das informações obtidas das isotermas de adsorção-dessorção de um adsorvato (neste caso o nitrogênio) em um adsorvente (neste caso as argilas estudadas). A partir destes dados pode-se obter informações como a área específica, volume de poros, distribuição de tamanhos e a forma dos poros.

Neste trabalho foram obtidas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método BET, área superficial ( $S_{BET}$ ), área externa ( $S_{ext}$ ) pelo método t-plot, área interna ( $S_{int} = S_{BET} - S_{ext}$ ), volume total de poros ( $V_{tp}$ ), volume microporoso ( $V_{\mu p}$ ), volume mesoporoso ( $V_{meso} = V_{tp} - V_{\mu p}$ ) e diâmetro de poro ( $\phi$ ) pelo método BJH.

Na Figura 14 pode-se observar as isotermas da argila Brasgel em diferentes etapas de fracionamento e tratamento. Todas as argilas apresentaram isoterma do tipo IV que é característico de material mesoporoso, o que pode ser observado pelo diâmetro de poros (Tabela 9). A histerese é do tipo H3 que é característico de materiais lamelares com poros em forma de fenda (SING *et al*, 1985). A argila ARG apresentou uma isoterma entre o tipo IV e V e uma queda muito grande na área superficial. A isoterma do tipo V é característica de sistemas em que o gás tem maior interação entre suas moléculas do que com o adsorvente (TEIXEIRA *et al*, 2001).

Silva (2009) observou a mesma queda de área e uma isoterma muito semelhante para argilas pilarizadas e ativadas com ácido tríflico e propôs que a funcionalização levou a um bloqueio dos poros da argila pilarizada. Na argila ARG, o bloqueio dos poros pode ter se dado por causa do colapso entre as lamelas do argilomineral após as condições do pré tratamento (423 K a vácuo).

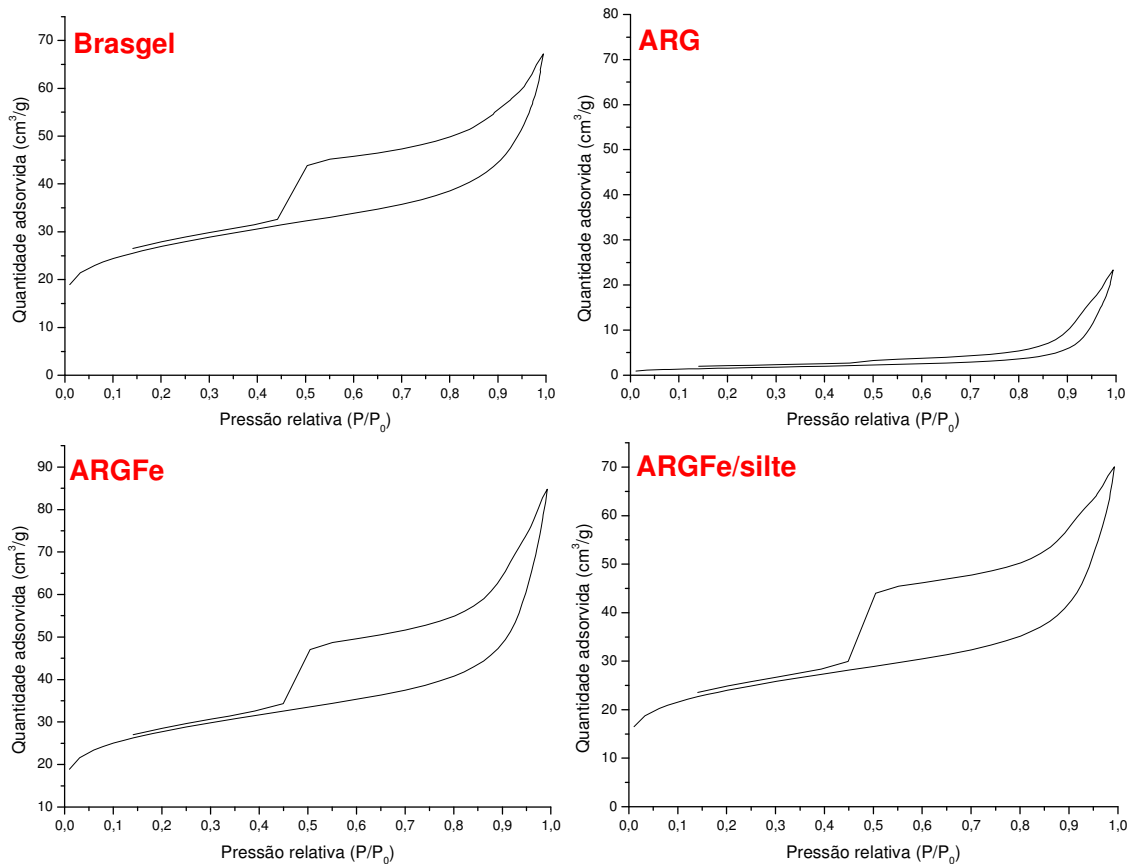


Figura 14 - Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> nas argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte.

Na Figura 15, estão as isothermas de adsorção-dessorção das argilas pilarizadas e da argila com Fe livre e calcinada (o processo de calcinação das argilas pilarizadas e da ARGFe foi o mesmo). As isothermas são do tipo IV, indicando material mesoposo (TEIXEIRA *et al*, 2001), semelhante ao que foi observado para as argilas de partida (Figura 15). A histerese é do tipo H4 que é característica de poros em forma de fendas mais estreitas (SING *et al*, 1985).

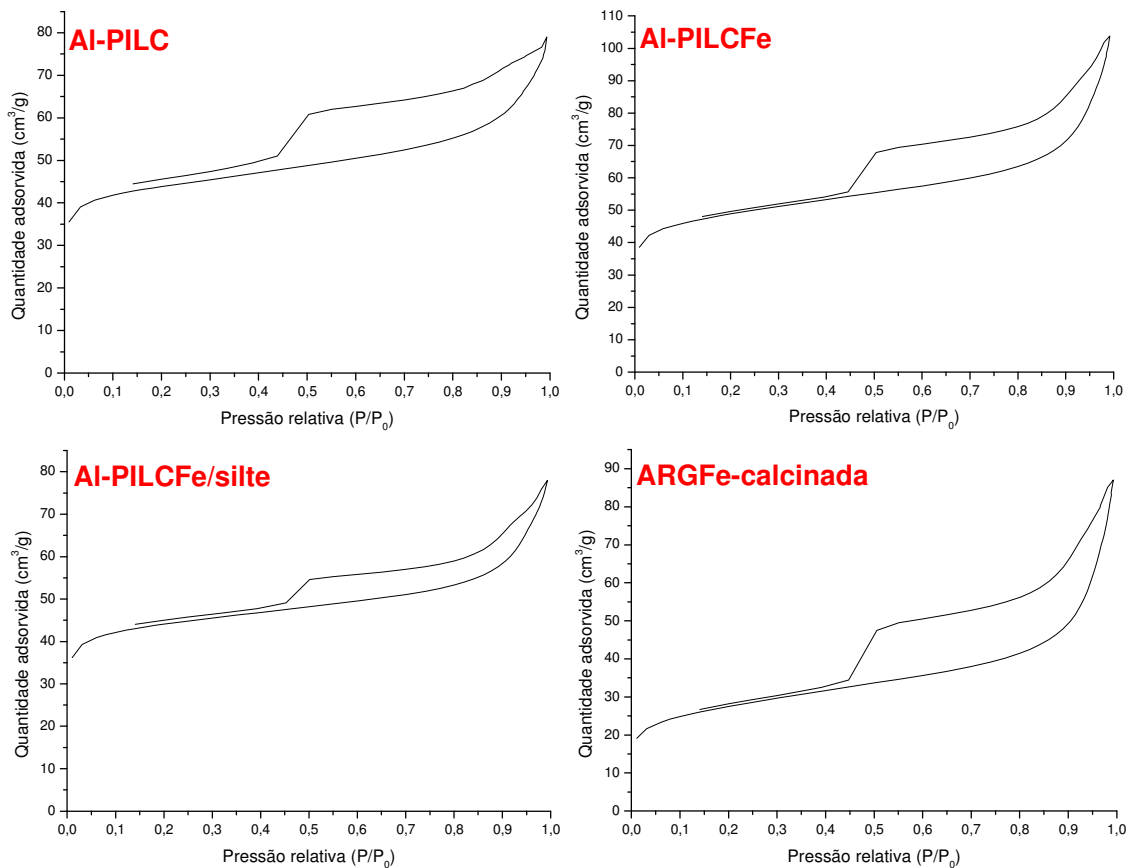


Figura 15 - Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das argilas AI-PILC, AI-PILCFE, AI-PILCFE/silte e ARGFe-calcinada.

Quando se compara os dados das argilas de partida (Tabela 9) com os das argilas pilarizadas (Tabela 10) observa-se que o aumento de área superficial ( $S_{BET}$ ) ocorre principalmente devido ao aumento da  $S_{int}$ . Este dado nos leva a crer que o aumento da área ocorre por causa da formação dos pilares (CARRERA *et al*, 2009; ZUO *et al*, 2008), o que pode ser corroborado pelo aumento da  $S_{int}$  nas argila AI-PILCFE e ARGFe-calcinada (Tabela 10).

A área superficial das argilas Brasgel, ARGFe e ARGFe/silte (Tabela 9) são muito próximas, o que evidencia a ausência de MO. A presença de MO provoca uma diminuição considerável da área superficial por causa de um recobrimento da superfície da amostra. Souza Junior e colaboradores (2007) observaram um acréscimo de 68 % na área superficial da amostra com ausência de MO.

Tabela 9 - Valores obtidos da análise textural das argilas Brasgel, ARG, ARGFe e ARGFe/silte.

argila	$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{ext}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{int}^*$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$V_{meso}^{**}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$\phi$ ( $\text{\AA}$ )
<b>Brasgel</b>	94	56	38	0,10	0,02	0,08	43
<b>ARG</b>	6	5	1	0,03	$0,02 \times 10^{-2}$	0,03	234
<b>ARGFe</b>	97	60	37	0,13	0,02	0,11	53
<b>ARGFe/silte</b>	84	53	31	0,11	0,01	0,10	50

\*  $S_{int} = S_{BET} - S_{ext}$ ; \*\*  $V_{meso} = V_{tp} - V_{\mu p}$

Tabela 10 - Valores obtidos da análise textural das argilas Al-PILC, Al-PILCFe, Al-PILCFe/silte e ARGFe-calcinada.

argila	$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{ext}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{int}^*$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$V_{meso}^{**}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$\phi$ ( $\text{\AA}$ )
<b>Al-PILC</b>	149	45	104	0,12	0,05	0,07	32
<b>Al-PILCFe</b>	167	64	103	0,16	0,05	0,11	38
<b>Al-PILCFe/silte</b>	150	42	108	0,12	0,05	0,07	31
<b>ARGFe-calcinada</b>	96	59	37	0,13	0,02	0,11	55

\*  $S_{int} = S_{BET} - S_{ext}$ ; \*\*  $V_{meso} = V_{tp} - V_{\mu p}$

Souza Junior e colaboradores (2007) observaram que a presença de matéria orgânica (MO) diminui a área superficial. A área superficial da MO é extremamente baixa ( $< 1 m^2.g^{-1}$ ) e esta recobre a superfície das partículas, promovendo uma oclusão, quando exposta ao  $N_2$ . Comparando-se os resultados de  $S_{BET}$  da argila Brasgel (sem qualquer tratamento) com as demais argilas (ARGFe e ARGFe/silte) observou-se pouca ou praticamente nenhuma diferença nos resultados, indicando uma possível ausência de MO na Brasgel.

### 3 USO DE ARGILAS BRASGEL PILARIZADAS NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTIRENO

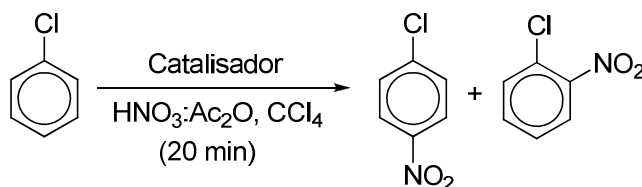
#### 3.1 Introdução

##### 3.1.1 Argilas pilarizadas em síntese orgânica

Inicialmente o interesse em argilas pilarizadas se deu por causa de suas propriedades como: estabilidade térmica e hidrotérmica, seletividade, baixo custo, etc. Várias revisões (PERATHONER e CENTI, 2008; TOMLINSON e STEFANIS, 2006; VARMA, 2002; VACCARI, 1999; PERGHER *et al*, 1999) foram publicadas discutindo as características das argilas pilarizadas e, também, seu uso como catalisador ou como suporte de catalisadores. As argilas pilarizadas tem se apresentado como um catalisador muito interessante e promissor em uma ampla gama de aplicações como, por exemplo, em reação de catálise ácida na preparação de compostos volumosos e da química fina e para a redução de poluentes.

Parida e Mishra (1997) sintetizaram e caracterizaram argilas pilarizadas (MPILC, M = Fe(III), Cr(III) e Mn(III)) e esta argilas ativadas com ácido (MAAPILC). Na reação de nitração do clorobenzeno as argilas ativadas com ácido apresentaram maiores atividades que as argilas não ativadas. Além disso, as argilas testadas foram *para* seletivas e não perderam muito da atividade mesmo no 10<sup>o</sup> ciclo de uso (Tabela 11).

Tabela 11 - Resultados da reação de nitração do clorobenzeno feita por Parida e Mishra (1997).



Catalisador	<i>p:o</i>	temperatura (°C)	rendimento (%)	rendimento (%) <sup>a</sup>
-----	60:40	75	16	----
FeAAPILC	92:8	75	95	91
CrAAPILC	94:6	75	91	88
MnAAPILC	92:7,5	75	86	81
FePILC	92:8	75	85	81
CrPILC	94:6	75	83	79
MnPILC	93:7	75	79	76
FeAAPILC	92:8	t. a.	82	79
CrAAPILC	93:7	t. a.	74	70
MnAAPILC	92,5:7	t. a.	70	65

Experimento realizado no 10<sup>o</sup> reuso do catalisador.

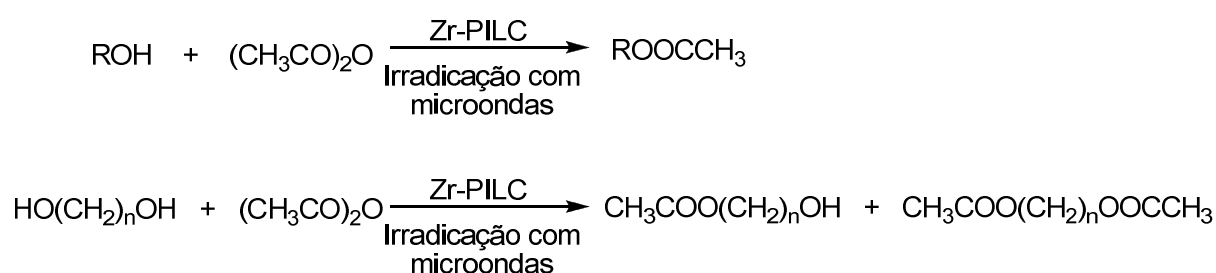
Choudary e colaboradores (1997) sintetizaram argilas pilarizadas com Fe, Al, Ti, Zr e Ce e observaram que na reação de alquilação de Friedel-Crafts as argilas pilarizadas com Fe apresentaram as seguintes vantagens: (i) tiveram uma conversão quantitativa, apesar da seletividade *orto/para* ter sido a mesma encontrada para outros catalisadores, (ii) o tempo de reação e a quantidade de catalisador para esta reação foi menor, (iii) o hidrocarboneto aromático a ser alquilado serve como solvente, (iv) o tratamento final consiste na filtração para remover o catalisador seguido da evaporação do solvente, (v) as reações são limpas sem a formação do produto *meta*, (vi) a estabilidade térmica permite o uso das FePILCs em reação em fase vapor.

Leite e colaboradores (2000b) observaram que argilas pilarizadas com complexos de Al são catalisadores sólidos com tamanho de poro adequado para proporcionar um bom desempenho catalítico na produção de alquilbenzeno linear. A argila intercalada com o complexo Al<sub>13</sub> apresentou sítios de ácidos de Brönsted e de

Lewis e após a pilarização a 773 K verificou-se que estes sítios diminuíram, sendo que a perda dos sítios de Brønsted ocorreu numa taxa maior do que os sítios de Lewis.

Carvalho (2002) realizou a reação de oxidação do cicloexano em fase gasosa com montmorilonitas pilarizadas com Fe e Cr (Fe-PILC e Cr-PILC). Segundo o autor, a Cr-PILC demonstrou uma atividade superior a do cromo impregnada em sílica na formação da cicloexanona e do cicloexanol. Entretanto, na reação catalisada por Cr-PILC observou-se a formação do cicloexeno. Além disso, a reação catalisada por Cr-Y (zeólita Y impregnada com Cr) apresentou resultados muito inferiores que a reação catalisada por Cr-PILC, o que pode estar relacionado com a dificuldade de acesso aos sítios metálicos ativos imposta pela estrutura da zeólita, com dimensões bem mais reduzidas do que na argila Cr-PILC, dificultando a aproximação do substrato e do oxidante. Por outro lado, a Fe-PILC não apresentou resultados satisfatórios devido à sua acidez, responsável pela conversão de parte significativa da cicloexanona e do cicloexanol produzidos, em cicloexeno e sub-produtos de sua oxidação.

Foi sintetizada uma montmorinolita pilarizada com  $ZrO_2$  (Zr-PILC) pelo efeito do aquecimento rápido e uniforme de microondas e com ativação por ultrassom obtendo o produto desejado em 30 min com redução significativa de tempo do processo (SINGH *et al*, 2004). A Zr-PILC foi usada como catalisador nas reações de acilação de alcoóis primários, secundários, terciários e benzílico e de mono-acilação de 1,*n*-dióis (Esquema 3) e apresentou as vantagens na simplicidade operacional, na reutilização do catalisador e na seletividade (Tabela 12). Esta metodologia pode ser usada em síntese com várias etapas de produtos naturais e é uma alternativa amigável ambientalmente quando comparada com os processos existentes e com aplicações comerciais.



Esquema 3 - Reações de acilação de alcóóis e de mono-acilação de 1,*n*-dióis.



Tabela 12 - Resultados da reação de mono-acilação de 1,*n*-diois.

diol	condições reacionais		conversão total (%)	razão mono:diacetato
	Ac <sub>2</sub> O (eq.)	tempo de microondas (min)		
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	1,1	10	70	92:8
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1,1	10	76	95:5
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	1,1	15	75	93:7
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	1,2	15	73	94:6
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	1,5	15	83	95,5:4,5
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	1,5	15	77	97:3
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH	2,2	20	75	98,5:1,5

Uma montmorilonita pilarizada com Al foi impregnada com Fe, Co e Cr (OLIVEIRA *et al*, 2003). No teste catalítico da reação de oxidação do clorobenzeno tanto as argilas impregnadas quanto a não impregnada (Al-PILC) apresentaram atividade, levando a destruição do clorobenzeno. O catalisador impregnado com Cr obteve a maior atividade (conversão > 95 %), o impregnado com Co obteve 65 % de conversão, o impregnado com Fe obteve aproximadamente 20 % de conversão e o catalisador não impregnado (Al-PILC) foi o com menor atividade (conversão < 10 %).

Os catalisadores obtidos da pilarização de uma bentonita sódica com Al, Al-Fe e Al-Ce-Fe (CARRIAZO *et al*, 2005) foram muito eficientes na reação de oxidação de fenol em meio aquoso diluído e em condições amenas de temperatura e pressão (298 K e pressão atmosférica). Os catalisadores tiveram a fase ativa estável, pois a lixiviação do metal foi extremamente baixa. A adição de Ce durante a síntese dos catalisadores apresentou resultados favoráveis na atividade na eliminação de fenol e seus compostos intermediários a partir da reação de oxidação total, assegurando a oxidação de grande parte destes poluentes a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

A oxidação do propeno, em presença de oxigênio e em temperaturas superiores a 673 K, com argilas pilarizadas ou impregnadas com Cr (a impregnação foi feita em argila pilarizada com Al) levou a 100 % de conversão (MATA *et al*, 2007), o que indica que o Cr é ativo tanto na região interlamelar (pilarização) como na superfície externa (impregnação). Entretanto, em temperaturas mais baixas (573 K) a quantidade de Cr incorporado interfere na conversão de propeno. O suporte usado

para a impregnação (argila pilarizada com Al) também foi testado na reação de oxidação do propeno e, mesmo em temperaturas mais altas, não apresentou uma boa performance catalítica, o que indica que o comportamento catalítico é principalmente devido ao Cr impregnado ou pilarizado.

Mishra *et al* (2008) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram a atividade catalítica de argilas pilarizadas com óxidos mistos de Fe e Mn na reação de decomposição de compostos orgânicos voláteis (VOC) com ou sem cloro. A razão entre Mn (III) e Fe (III) nos pilares foi variada de acordo com a variação da razão destes complexos nas soluções pilarizantes. A argila pilarizada com o maior teor de Mn (Mn:Fe = 16:4) foi a que apresentou melhor desempenho catalítico na reação de decomposição da acetona em temperaturas mais baixas que 200 °C. Mesmo em experimento de fluxo contínuo a argila acima citada obteve um bom desempenho catalítico e pouca perda da atividade mesmo após 20 h de experimento. Por isso, este material pode ser usado na reação de decomposição de acetona. Por outro lado, a argila pilarizada com maior teor de Fe (Mn:Fe = 8:12) foi a que obteve um melhor desempenho na reação de decomposição de tricloroetileno. Quando a reação foi feita em fluxo contínuo foi observada uma rápida desativação do catalisador, o que foi atribuído a formação de HCl durante o processo, ou seja, o HCl reage com o Fe da estrutura da argila provocando uma lixiviação.

Argilas pilarizadas com Al e Al-Ce foram usadas como suporte de Pd e testadas na reação de oxidação completa de benzeno (ZUO *et al*, 2008). O catalisador com o Pd suportado nas argilas pilarizadas (Al-PILC ou AlCe-PILC) tiveram uma atividade catalítica muito maior que o Pd suportado na montmorilonita sódica de partida (Na-mnt). Além disso, o Ce introduzido na pilarização da argila levou a um aumento da atividade catalítica e a quantidade de Ce introduzida influenciou na atividade catalítica, sendo a argila com melhor desempenho catalítico a Pd/AlCe-PILC (5;30).

Pergher e Sprung (2005) testaram argilas pilarizadas com diferentes teores de Al incorporado no craqueamento do cumeno. A quantidade de Al por g de argila (15 meq de Al / g de argila) foi mantida constante e variou-se o tempo de envelhecimento (1 h, 6 dias e 15 dias) e a diluição da suspensão de argila (argila seca, 1 g de argila / 15 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O e 1 g de argila / 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O). Estas argilas apresentaram sítios de Lewis e de Brønsted. O aumento da incorporação de Al aumentou a acidez de Lewis, o que levou a conclusão de que a acidez de Lewis é

dada pelos pilares e a acidez de Brønsted pelos grupos –OH da estrutura da argila. O benzeno e o propeno obtidos no craqueamento do cumeno é característico de redução que ocorre por um mecanismo iônico utilizando sítios de Brønsted. A atividade catalítica das diferentes argilas pilarizadas testadas no craqueamento do cumeno foi similar, pois a superfície da argila disponível para a reação foi praticamente a mesma.

Bankovic *et al* (2009) sintetizaram e testaram argilas pilarizadas com Al e com uma mistura de Al e Cu como catalisadores na reação de degradação de tolueno pela oxidação catalítica por peróxido de hidrogênio úmido (CWPO – *catalytic wet peroxide oxidation*) e como eletrodo na oxidação eletrocatalítica do tolueno em soluções ácidas. A argila Al-PILC apresentou-se como um ótimo adsorvente, não sendo detectado nenhum produto de decomposição. Já a argila Al,Cu-PILC obteve um ótimo desempenho na decomposição do tolueno em ambos os métodos. Assim, o Cu desempenhou um papel decisivo na reação de degradação do tolueno tanto por CWPO quanto na oxidação eletrocatalítica. Os autores apontam que: (i) o método CWPO pode ser aplicado na purificação da água ou como um dos passos para a biodegradação em um método de purificação em 2 estágios e (ii) a eletrocatalise como um método de monitoramento, detecção e quantificação de tolueno e seus produtos de oxidação.

Uma argila pilarizada com Al/Cu foi sintetizada e testada como catalisador na oxidação de poli-fenóis em águas residuais de moinhos de produção de azeite de oliva pelo método CWPO (GIORDANO *et al*, 2007). Os resultados obtidos com esta argila foram comparados com uma Cu-zeólita. A Cu-zeólita foi mais eficaz na oxidação dos poli-fenóis, entretanto o uso argila pilarizada é compensado por poder ser reutilizado por vários ciclos reacionais e por não apresentar a lixiviação de Cu durante a reação de oxidação.

Uma argila pilarizada com Al foi impregnada com Ru e com Ru-Sn (CARVALHO *et al*, 2009). Estes catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do adipato dimetílico e observou-se uma alta conversão em todos os sistemas estudados. Esta conversão ocorreu independente da impregnação com o metal, o que indicou estar relacionado com a atividade intrínseca do suporte e sua acidez foi identificado como o principal motivo desta atividade. Quando os catalisadores foram tratados com bário esta acidez foi reduzida significativamente, o

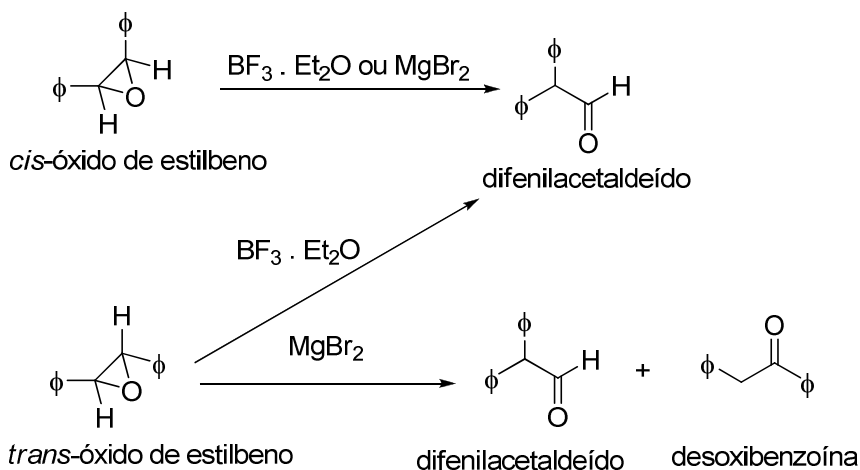
que tornou as reações mais seletivas reduzindo a formação de produtos indesejáveis em 45 %.

### 3.1.2 Isomerização de epóxidos

Indústrias de diferentes áreas têm grande interesse em compostos com grupos funcionais carbonilados, pois estes grupos estão presentes em flavorizantes, aromatizantes, vitaminas, fármacos e outros – por exemplo, o  $\beta$ -fenil-acetaldeído é usado como fragrância em perfumes florais (SALLA *et al*, 2005). Para a síntese desses grupamentos o método mais usado na indústria é a oxidação de alcoóis primários (formação de aldeídos) e secundários (formação de cetonas). Nestes processos, os agentes oxidantes usados (MARCH, 1992) podem ser o reagente de Jones (solução aquosa de  $\text{CrO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e outros reagentes a base de Cr(VI),  $\text{KMnO}_4$ , nitrato cérico amoniacal (CAN).

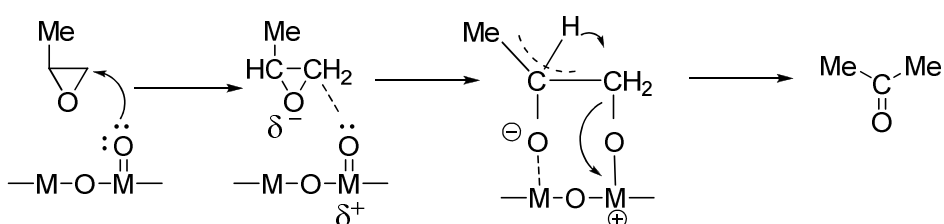
Outro método usado para sintetizar estes compostos é a partir da isomerização de epóxidos catalisada por ácidos de Brønsted ou ácidos de Lewis ou bases, sendo que a catalise ácida é mais eficiente (SALLA *et al*, 2005). Em 1,2-epóxidos a isomerização pode formar aldeídos, cetonas e outros subprodutos (YADAV e SATOSKAR, 1997). Entretanto, o aumento da acidez favorece a formação do aldeído (SALLA *et al*, 2005).

House (1955) discute o rearranjo do *cis*- e *trans*-óxido de estilbeno com  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  e com  $\text{MgBr}_2$  (Esquema 4). Na reação do *cis*- e do *trans*-óxido de estilbeno com o  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  o único produto formado foi o difenilacetaldeído, o que indica que o grupamento que rearranja é a fenila. Quando o ácido usado foi o  $\text{MgBr}_2$  o *cis*-óxido de estilbeno formou o difenilacetaldeído e o *trans*-óxido de estilbeno uma mistura do difenilacetaldeído e desoxibenzoína.

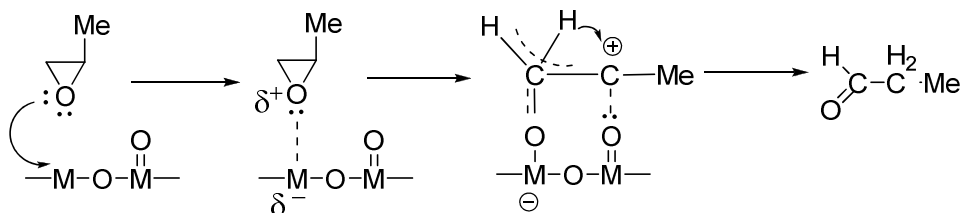


Esquema 4 - Reações do *cis*- e *trans*-óxido de estilbeno com  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ou  $\text{MgBr}_2$ .

Gáti e colaboradores (1991) estudaram o uso de vários óxidos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$ ) como catalisadores da reação de isomerização do óxido de propileno. Os produtos formados foram o propanal e a acetona e a regioseletividade da abertura do anel foi relacionada com a força dos sítios de ácido de Lewis-base de Lewis dos óxidos estudados. Foi proposto um mecanismo para a catálise básica (Esquema 5), que favorece a formação da acetona, e outro para a catálise ácida, que favorece a formação do aldeído (Esquema 6).



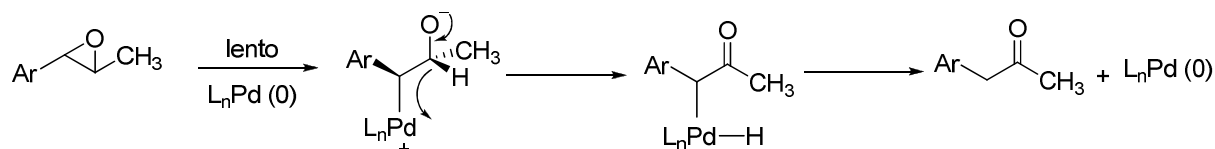
Esquema 5 - Mecanismo da reação de isomerização do óxido de propileno através de catálise básica.



Esquema 6 - Mecanismo da reação de isomerização do óxido de propileno através de catálise ácida.

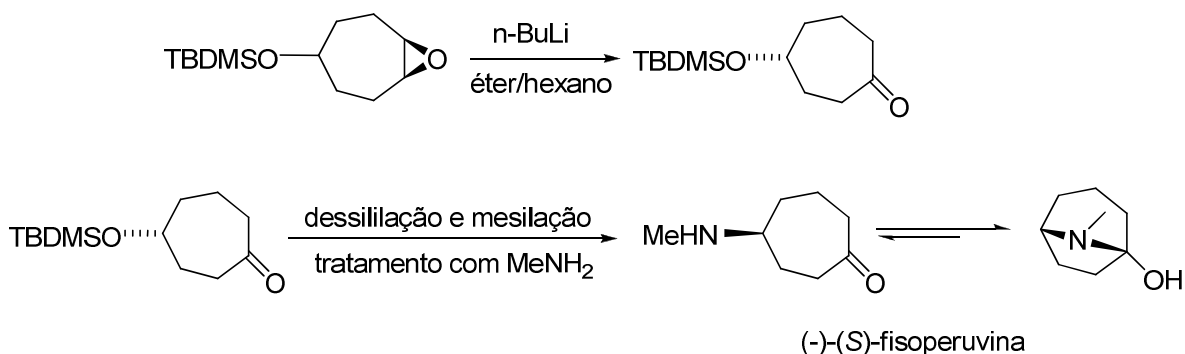
Na isomerização do 1,2-epoxioctano foram usados diferentes ácidos sólidos (YADAV e SATOSKAR, 1997) e os produtos formados foram: 1-octanal, 2-*n*-butil-tetraidrofurano, 2-octen-1-ol, *cis*-3-octen-1-ol, *trans*-3-octen-1-ol e, o produto de condensação aldólica, 2-*n*-hexildec-2-en-1-al. Observou-se em alguns casos a formação de produtos de polimerização que não foram mensurados, entretanto, não se observou a formação da 2-octanona. Os catalisadores estudados foram: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/K-10, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(aq.), HPA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> um hetero-poli-ácido – HPA), HPA/K-10, HPA/SiO<sub>2</sub>, HPA/C, ZnCl<sub>2</sub>/C, ZnCl<sub>2</sub>/K-10, ZnCl<sub>2</sub>/Filtrol-24, ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> sulfatado, Filtrol-24, ZSM-5 e HPA/Y-zeolita.

Kulasegaram e Kulawiec (1998) estudaram o mecanismo da reação de isomerização do óxido de *trans*-1-[[ $\beta$ -naftil]-propeno a [[ $\beta$ -naftil]-propanona por Pd(OAc)<sub>2</sub>/PBU<sub>3</sub> em benzeno. Os dados obtidos levaram a uma proposta de mecanismo (Esquema 7) que consiste em: (i) um ataque do tipo S<sub>N</sub>2 do Pd(0) na posição benzílica do epóxido, (ii) eliminação rápida de  $\beta$ -hidreto para formar um complexo hidrido-enolato de Pd(II) e (iii) uma eliminação redutiva rápida para formar a cetona e regenerar, ao mesmo tempo, o Pd(0).



Esquema 7 - Proposta do mecanismo da reação de isomerização do óxido de *trans*-1-[[ $\beta$ -naftil]-propeno (adaptada de KULASEGARAM e KULAWUEC, 1998).

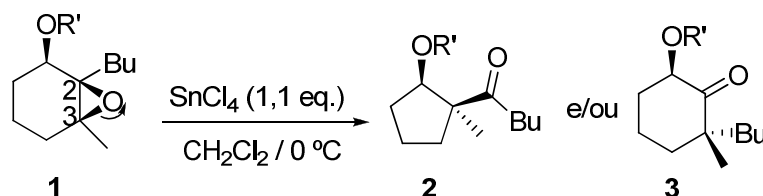
Hodgson e colaboradores (1999) desenvolveram uma nova rota enantiosseletiva para o alcalóide (*S*)-fisoperuvina baseado na isomerização do óxido de 5-sililoxiciclohepteno a uma cetona quiral, induzido por uma base (Esquema 8).



Esquema 8 - Reações da isomerização do óxido de 5-sililoxiciclohepteno a uma cetona quiral e desta cetona ao (-)-(*S*)-fisoperuvina.

Kita e colaboradores (2005) estudaram o rearranjo de derivados de 2,2,3,3-tetrassubstituídos-2,3-epoxi-1-alcool promovido por  $\text{SnCl}_4$  como ácido de Lewis. Esta reação, que deveria ter uma pequena diferença entre o carbocátion C2 e o C3, ocorre pela formação do carbocátion C3. Além disso, a estereosseletividade da reação é controlada pela quelação ou não quelação do Sn com os oxigênios do substrato no estado de transição (Tabela 13).

Tabela 13 - Resultado da reação de rearranjo do epóxido (1).



1	R'	rendimento (%)	
		2	3
1 <sup>a</sup>	<i>p</i> -nitrobenzoil	26	46
1b	H	---	98
1c	Me	8	59
1d	Bn	20	44
1e	<i>t</i> -BuMe <sub>2</sub> Si	94 <sup>a</sup>	---
1f	Et <sub>3</sub> Si	71 <sup>a</sup>	---
1g	Me <sub>3</sub> Si	39 <sup>a</sup>	---

<sup>a</sup> O hidroxi composto (R' = H) foi obtido.

### 3.1.3 Isomerização do óxido de estireno com catalisadores sólidos

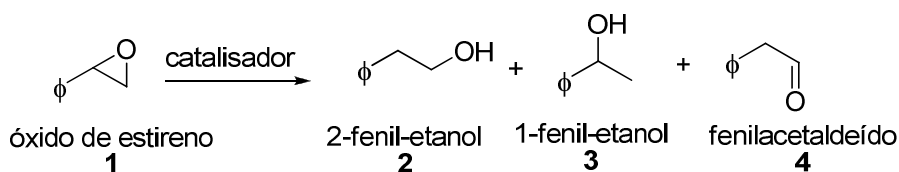
O fenilacetaldéido é um produto muito empregado na indústria de fragrâncias, farmacêutica, de inseticidas, fungicidas e herbicidas (HÖLDERICH e BRARSNICK *apud* SALLA *et al*, 2005). Uma das rotas alternativas é a isomerização do óxido de estireno catalisada por ácidos de Brönted e por ácido de Lewis em fase homogênea. Entretanto, pode-se observar a formação de subprodutos tais como a acetofenona, o estirenoglicol e o aldol proveniente da da condensação aldólica, o que torna a metodologia bastante limitada para o uso industrial. Assim, vários catalisadores estão sendo estudados para tornar a isomerização do óxido de estireno mais seletiva na formação do fenilacetaldéido.

Na reação de hidrogenação do óxido de estireno catalisada por Pd em diferentes suportes, observou-se a formação de 2-feniletanol, 1-feniletanol e fenilacetaldéido (KIRM *et al*, 2005), sendo o último produto da isomerização do epóxido enquanto os dois primeiros são produtos da hidrogenação. A seletividade de



formação dos produtos dependeu do suporte usado. Em suportes neutros (carvão ativo – AC) e ácidos ( $\gamma$ -alumina –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a formação do aldeído foi favorecida e em suportes básicos (MgO) a formação do 2-fenil-etanol foi favorecida (Tabela 14).

Tabela 14 - Rendimento e seletividade da reação de hidrogenação do óxido de estireno a 348 K.



catalisador	conversão de 1 (%)	seletividade (%)		
		2	3	4
0,2 % Pd/MgO	96	99	0	1
2 % Pd/MgO	98	99,5	0	0,5
2 % Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	99,5	8,5	56	35,5
2 % Pd/AC	99,8	32	3	65

Kirm e colaboradores (2007) apresentaram os resultados da reação de hidrogenação do óxido de estireno. Entretanto, neste trabalho usaram como catalisador a platina em diferentes suportes e observaram a formação do 1-fenil-etanol, do 2-fenil-etanol e do fenil-acetaldeído, os mesmos produtos do trabalho anterior. Os catalisadores usados foram platina (2%) suportada em  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnésia (MgO) e carvão ativado (CA). Os dois últimos catalisadores foram eficientes na formação dos produtos hidrogenados, sendo que o 2% Pt/MgO apresentou mais seletividade na formação do 2-fenil-etanol (Tabela 15). A platina suportada na  $\gamma$ -alumina favoreceu a formação do aldeído (produto da isomerização) devido ao caráter ácido da alumina. Porém, suportes de caráter básico e neutro (MgO e CA) favoreceram a reação de hidrogenação, sendo que suportes mais básicos foram mais seletivos na formação do álcool menos substituído.

Tabela 15 - Resultados da hidrogenação do epóxido estireno com platina suportada em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e CA.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de 1 (%)	Seletividade (%)			
			2	3	4	outros
2% Pt/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	95,0	3,9	36,2	56,1	3,8
	100	97,5	3,8	5,0	90,3	0,9
	125	99,6	10,0	2,0	87,1	0,9
2% Pt/MgO	75	99,8	94,6	–	5,4	–
	100	99,9	87,8	–	3,4	8,8
	125	99,9	25,2	34,5	39,6	0,7
2% Pt/CA	75	99,7	78,3	2,8	18,9	–
	100	99,6	42,7	10,5	38,9	7,9
	125	99,9	42,3	5,2	24,3	28,2

Salla e colaboradores (2005) estudaram a atividade catalítica de zeólitas (modernita comercial – NaM) modificadas. A zeólita passa por um processo de acidificação (tratamento com NH<sub>4</sub>Cl) e fluoretação (tratamento com NH<sub>4</sub>F) e, assim, são comparadas a acidez destes catalisadores com diferentes quantidades de flúor (1% e 10% p/p de flúor com relação a quantidade de zeólita usada). A zeólita mais fluoretada apresentou uma quantidade maior de sítios de ácidos de Lewis, porém com a mesma força ácida que a zeólita menos fluoretada, que apresentou uma acidez de Brönsted mais forte. Essas zeólitas modificadas se mostraram eficientes para reação de isomerização do óxido de estireno ao aldeído, o que já era esperado considerando o grande aumento da acidez nesses catalisadores em relação à zeólita comercial.

Uma modernita comercial foi dealuminada parcialmente com HCl e foi aquecida em forno convencional ou microondas e refluídas ou autoclavadas a 373 K por diferentes tempos (GONZÁLEZ *et al*, 2009). Estas modernitas dealuminadas e com diferentes tratamentos foram testadas como catalisador na reação de isomerização do óxido de estireno a fenilacetaldeído (solvente tolueno) e na reação de abertura do anel para formar o 2-etoxi-2-fenil-etanol (solvente etanol). Os catalisadores apresentaram menos sítios de ácido de Brönsted e, por isso, os

rendimentos da reação de isomerização foram de baixos a medianos (12 – 54 %). Já na reação de abertura do anel foi observado 100 % de conversão com 96 % de 2-etoxi-2-fenil-etanol (produto de abertura do anel) usando o catalisador que foi tratado em microondas e autoclavado por 15 min, que também apresentou mais sítios de ácidos de Lewis e explica o produto de abertura do anel.

Bergadà e colaboradores (2009) prepararam uma Ni,Na-modernita por troca iônica (1 ou duas trocas) sob irradiação em microondas e sob aquecimento convencional. Quando se analisou os espectros de FTIR com adsorção de piridina, observou-se que a modernita que passou uma troca apresentou mais sítios de ácido de Brønsted do que as modernitas trocadas duas vezes, que por sua vez apresentaram mais sítios de ácidos de Lewis. Isto pode ser confirmado nas reações: (i) de isomerização do óxido de estireno formando maior quantidade de fenilacetaldéido com a modernitas trocadas uma vez e (ii) de abertura do anel do óxido de estireno formando maior quantidade de 2-etoxi-2-fenil-etanol com as modernitas trocadas duas vezes.

Assim, o uso de zeólita vem se destacando na reação de isomerização e epóxidos por sua capacidade de diminuir a formação de subprodutos, pela estabilização do carbocátion formado, e sua seletividade para formação do aldeído.

Costa e colaboradores (2010) suportaram o hetero-poli-ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW) em sílica e usaram como catalisador na reação de isomerização do óxido de estireno a fenilacetaldéido. Os resultados mostraram uma alta conversão do óxido de estireno (80 – 98 %) em diferentes condições reacionais e uma seletividade média a alta para a formação do fenilacetaldéido (37 – 95 %). O catalisador não sofreu lixiviação nas condições reacionais, foi recuperado e reutilizado, apresentando o mesmo desempenho catalítico.

## 3.2 Resultados e Discussão

### 3.2.1 Reação de isomerização do óxido de estireno catalisada pelas argilas sintetizadas

Em um primeiro momento testou-se a viabilidade da reação de isomerização do óxido de estireno com as três argilas pilarizadas sintetizadas no capítulo anterior (Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte), sendo a confirmação do fenilacetaldeído feita através de CGAR (injeção e coinjeção) (Figura 16).

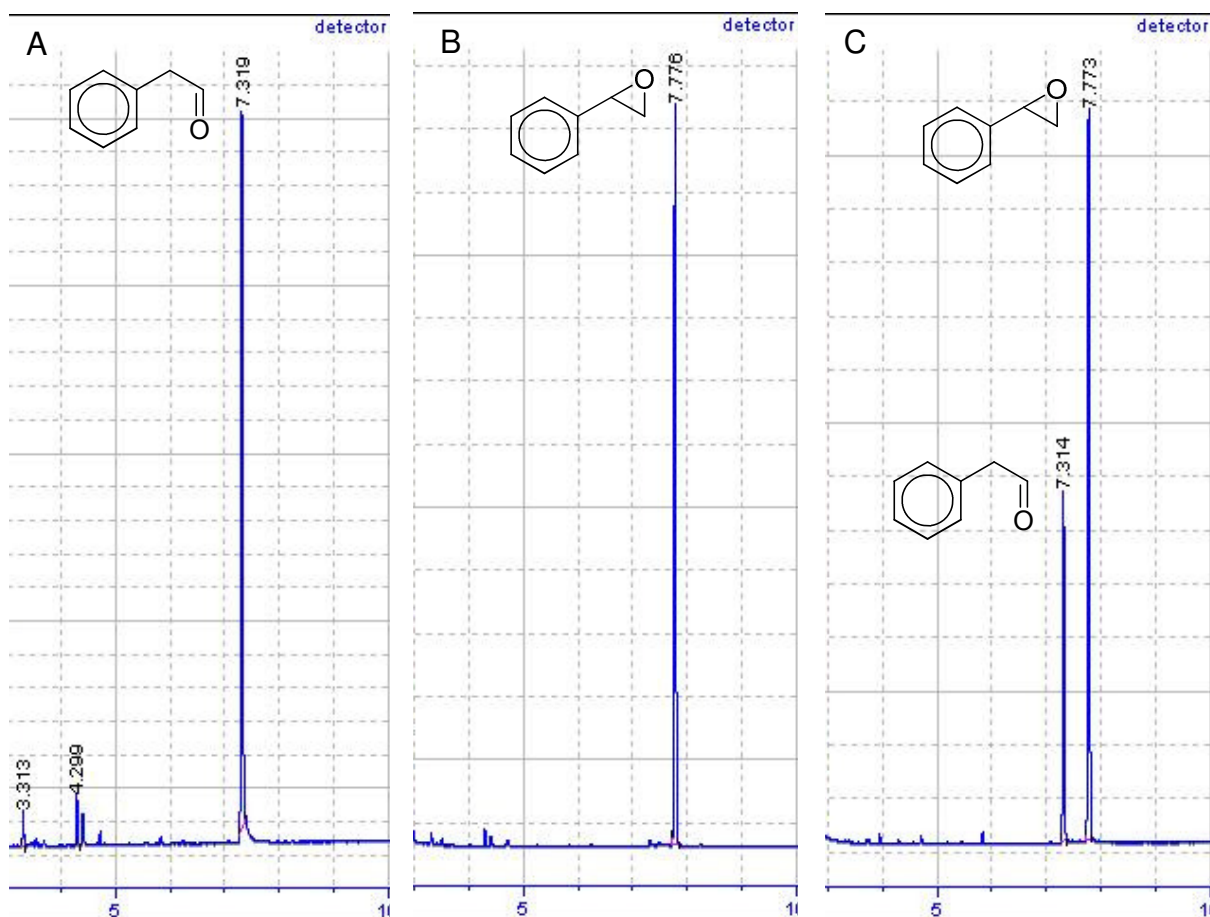
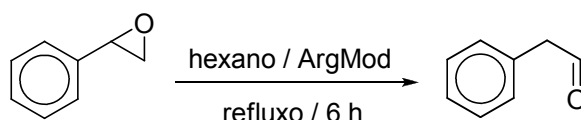


Figura 16 - Cromatogramas do padrão do fenilacetaldeído (A), do padrão do óxido de estireno (B) e do produto de uma reação de isomerização do óxido de estireno após 15 min (C).

A escolha do solvente para essa reação foi baseada no estudo feito por Salla *et al* (2005) em que é observado que a reação de isomerização do óxido de estireno a fenilacetaldéido foi favorecida em hexano (solvente apolar).

A reação foi feita utilizando-se 5 mmol de óxido de estireno, 400 mg da argila Brasgel pilarizada em hexano sob refluxo e agitação magnética e em atmosfera de N<sub>2</sub> (Tabela 16). Com a argila Al-PILC (S-II-11-1) após 6 h observou-se uma série de subprodutos, entretanto considerando-se apenas as áreas do fenilacetaldéido e do óxido de estireno a conversão foi de 80 %. Para as argilas Al-PILCFe (S-II-17-1) e Al-PILCFe/silte (S-II-13-2) a conversão do óxido de estireno em fenilacetaldéido foi de 100 %. O produto principal é o fenilacetaldéido, o que pode ser confirmado por coinjeção com o padrão no CGAR e pelos dados de infravermelho do produto formado e do padrão do fenilacetaldéido. A partir dos resultados obtidos nas reações de isomerização do óxido de estireno com as argilas pilarizadas sintetizadas, fez-se uma reação sem catalisador e uma reação com argila totalmente tratada e calcinada (ARG-calcinada). Em ambas o óxido de estireno não reagiu.

Tabela 16 - Resultados preliminares das reações de isomerização do óxido de estireno.



ArgMod	tratamento da argila	% fenilacetaldéido <sup>a</sup>
Al-PILCFe/silte	Argila com Fe livre e silte, pilarizada com 5 meq de Al / g de argila.	100
Al-PILCFe	Argila com Fe livre e pilarizada com 5 meq de Al / g de argila.	100
Al-PILC	Argila totalmente tratada e pilarizada com 5 meq de Al / g de argila.	79 <sup>b</sup>
ARG-calcinada	Argila totalmente tratada e calcinada.	0
---	----	0

<sup>a</sup> Rendimento cromatográfico.

<sup>b</sup> Reação incompleta e formação de subprodutos não identificados.

Pelo espectro de infravermelho do produto bruto da reação S-II-13-2 (Figura 17) pode-se observar a banda em  $1724\text{ cm}^{-1}$  da deformação axial da carbonila, característica de aldeídos, as bandas de aromáticos da deformação axial da ligação C-C do anel ( $1603\text{ cm}^{-1}$ ,  $1495\text{ cm}^{-1}$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$ ) e em  $1405\text{ cm}^{-1}$  a banda deformação angular a ligação C-H de aldeído. Este espectro foi comparado com o espectro de infravermelho do padrão de fenilacetaldéido (Figura 18), que apresentou as mesmas bandas características. O dublete da ressonância de Fermi observado no espectro do padrão ( $2825\text{ cm}^{-1}$  e  $2727\text{ cm}^{-1}$ ) não pode ser visto no espectro do produto por causa da largura das bandas em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 19 pode-se observar as bandas características de epóxido: (i) a deformação axial da ligação C-H do anel do epóxido em  $2989\text{ cm}^{-1}$ , (ii) deformação axial assimétrica do anel do epóxido em  $1253\text{ cm}^{-1}$  e (iii) deformação axial assimétrica do anel em que a ligação C-C aumenta e a ligação C-O contrai em  $876\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas não aparecem nos espectros do produto S-II-13-2 bruto e no padrão do fenilacetaldéido.

Os produtos das reações S-II-17-1 e S-II-11-1 foram identificados por coinejeção em CGAR com o padrão do fenilacetaldéido, o que confirmou que o produto formado nas reações com as argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte é o fenilacetaldéido.

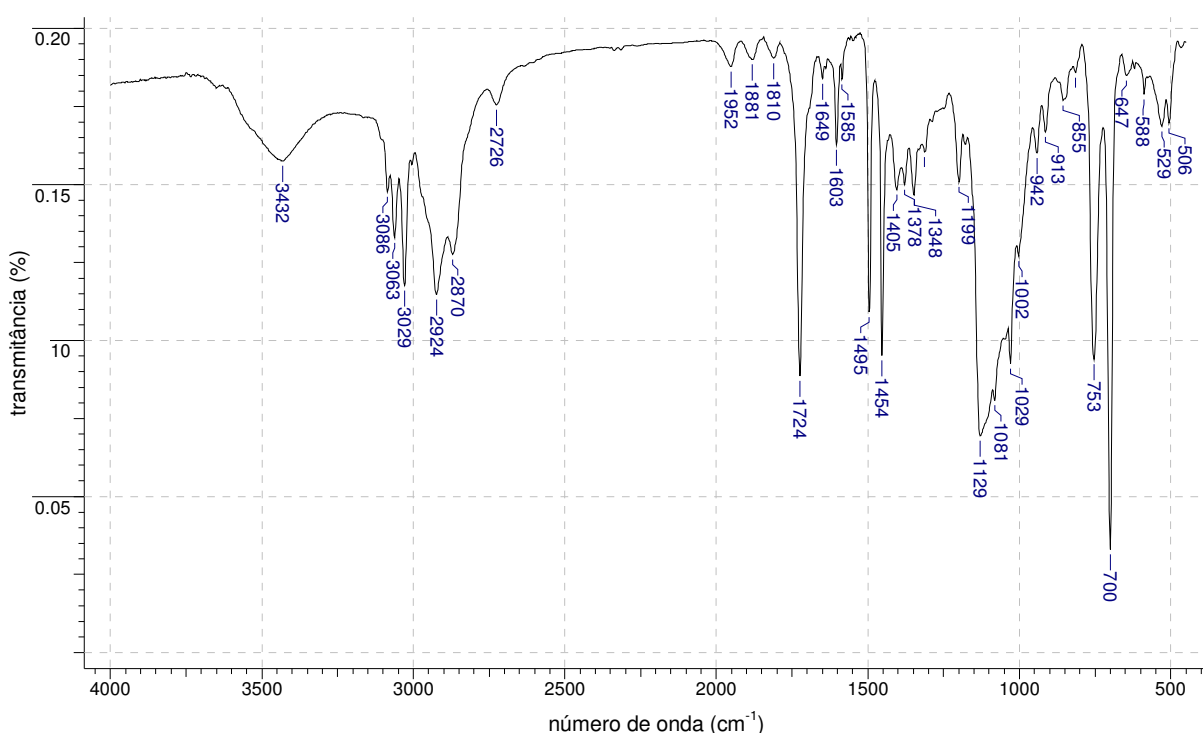


Figura 17 - Espectro de infravermelho do produto bruto da reação S-II-13-2.

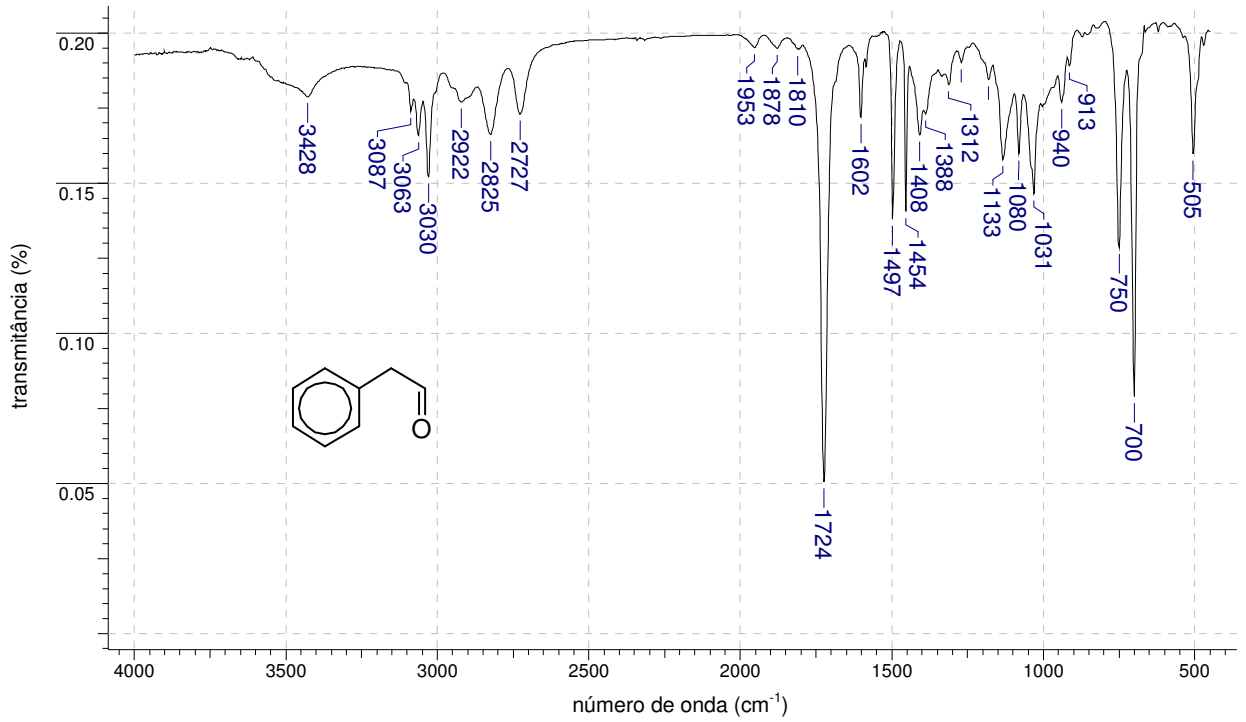


Figura 18 - Espectro de infravermelho do padrão do fenilacetaldéido.

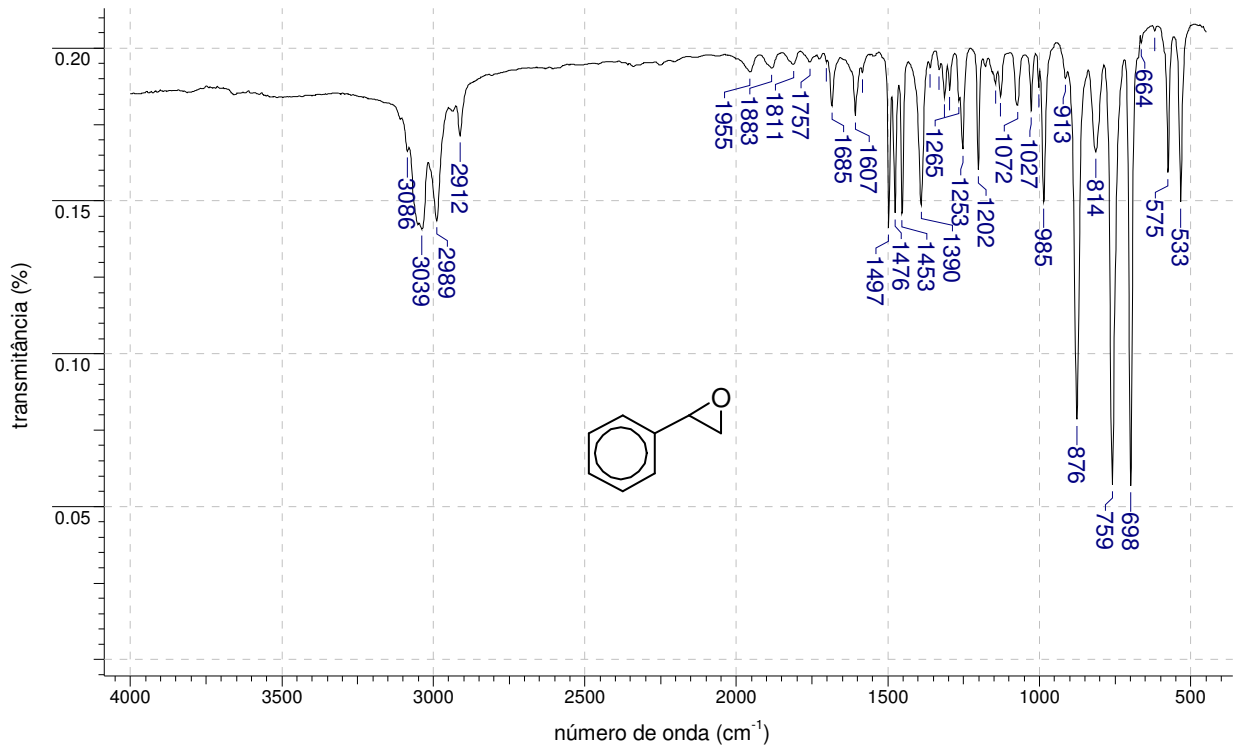


Figura 19 - Espectro de infravermelho do padrão do óxido de estireno.

Os padrões do óxido de estireno e do fenilacetaldéido foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e foram feitos os DEPT-135.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óxido de estireno (Figura 20) apresenta o número de H esperados: 5 H na região de aromáticos (7,36 ppm), 1 H da posição benzílica (3,88 ppm) e os 2 H do  $\text{CH}_2$  do epóxido (3,15 ppm o H de posição *trans* em relação a fenila e 2,81 ppm o H de posição *cis* em relação a fenila).

Comparando-se os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 21) do óxido de estireno com seu DEPT-135 (Figura 22) pode-se observar que: (i) o C com deslocamento em 137,7 ppm é o carbono quaternário; (ii) os C com deslocamento 128,5 ppm, 128,2 ppm, 125,5 ppm e 52,3 ppm são os CH e (iii) o C com deslocamento 51,0 ppm é o  $\text{CH}_2$ . Além disso, os C com deslocamentos em 52, 3 e 51,0 ppm são os carbonos do epóxido e dos demais C são os carbonos aromáticos (Figura 23).

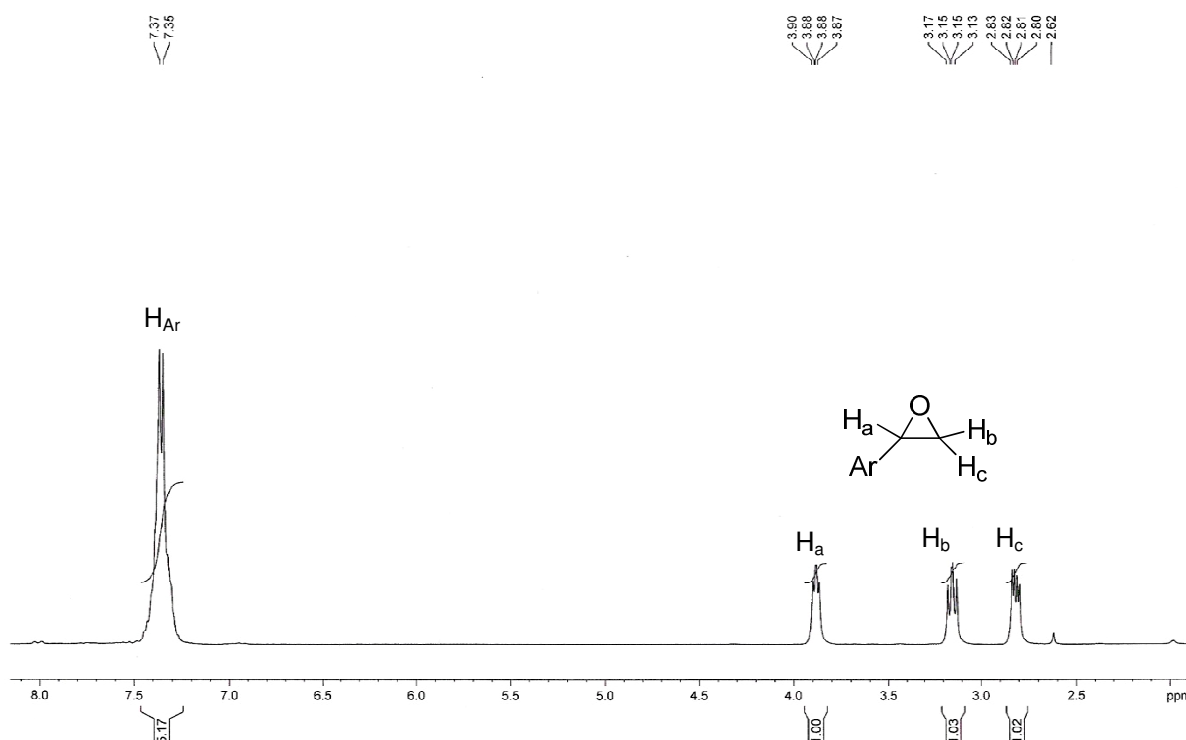


Figura 20 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óxido de estireno.



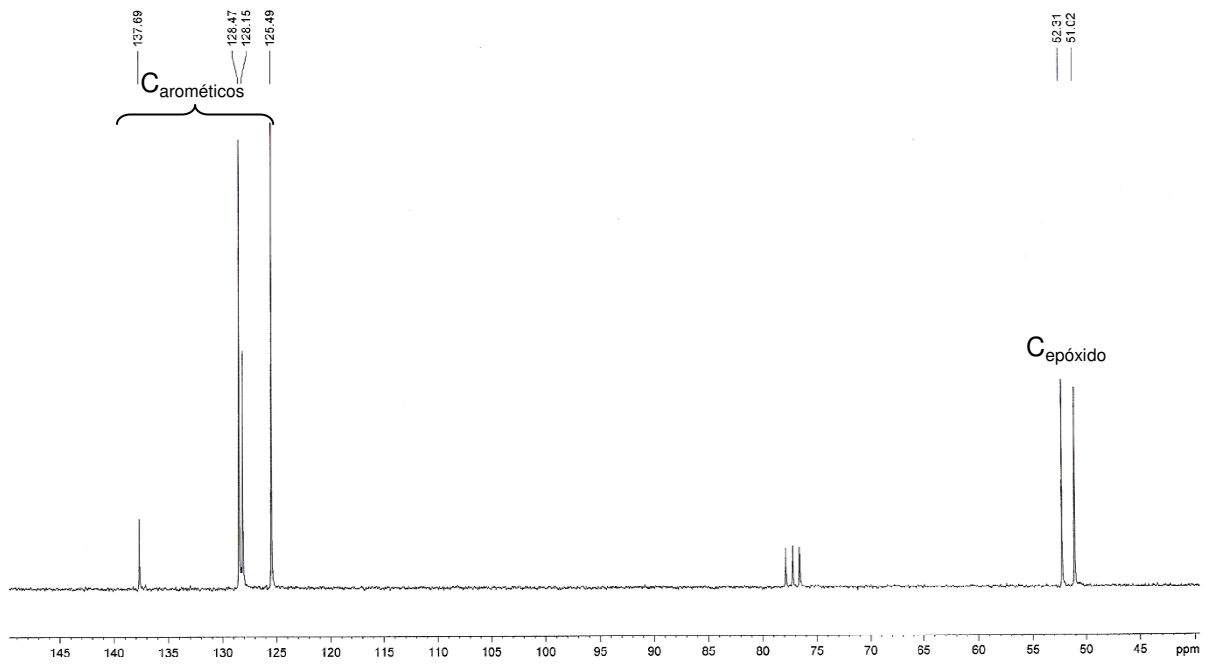


Figura 21 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do óxido de estireno.

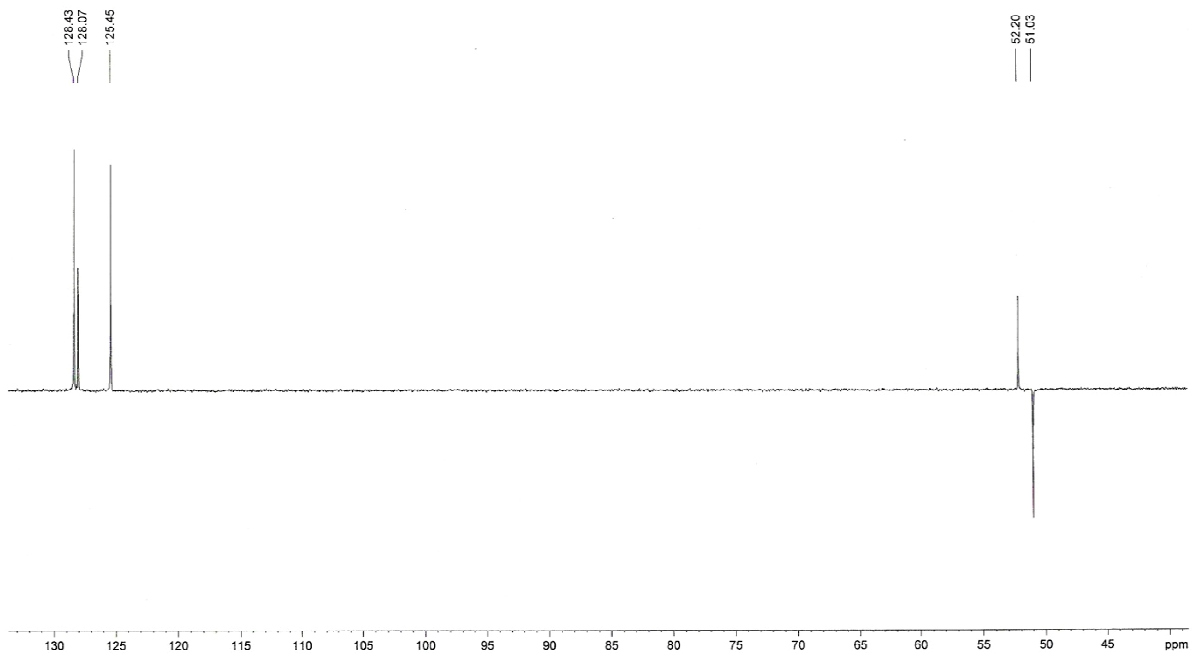
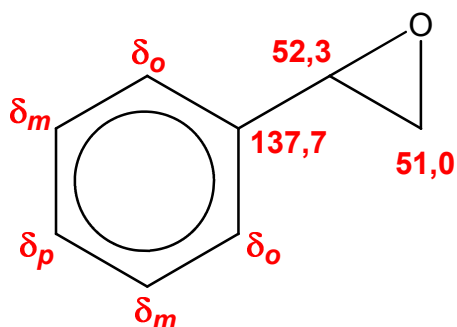


Figura 22 - DEPT-135 do óxido de estireno.



**$\delta_o$ ,  $\delta_m$  e  $\delta_p$  = 128,5 ppm ou 128,2 ppm ou 125,5 ppm.**

Figura 23 - Deslocamentos de alguns carbonos do óxido de estireno.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e o DEPT-135 do padrão do fenilacetaldéido não apresentaram o número de H e C esperados por causa de impurezas no fenilacetaldéido que interferiram na análise. Entretanto, no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 24) pode-se observar o H aldeídico (9,75 ppm), os H aromáticos na região em 7,33 ppm (um número maior de H esperados devido à presença de alguma impureza) e os H benzílicos em 3,70 ppm. Nos espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 25) e DEPT-135 (Figura 26) foram observados: (i) os carbonos da região aromática (131,9-127,4 ppm), em maior número que o esperado devido à presença de impureza, em que o carbono com deslocamento químico de 131,9 ppm é o carbono que apresenta a ramificação, pois não aparece no DEPT-135; (ii) o carbono da carbonila em 199,4 ppm e (iii) o carbono benzílico em 50,5 ppm (Figura 27).

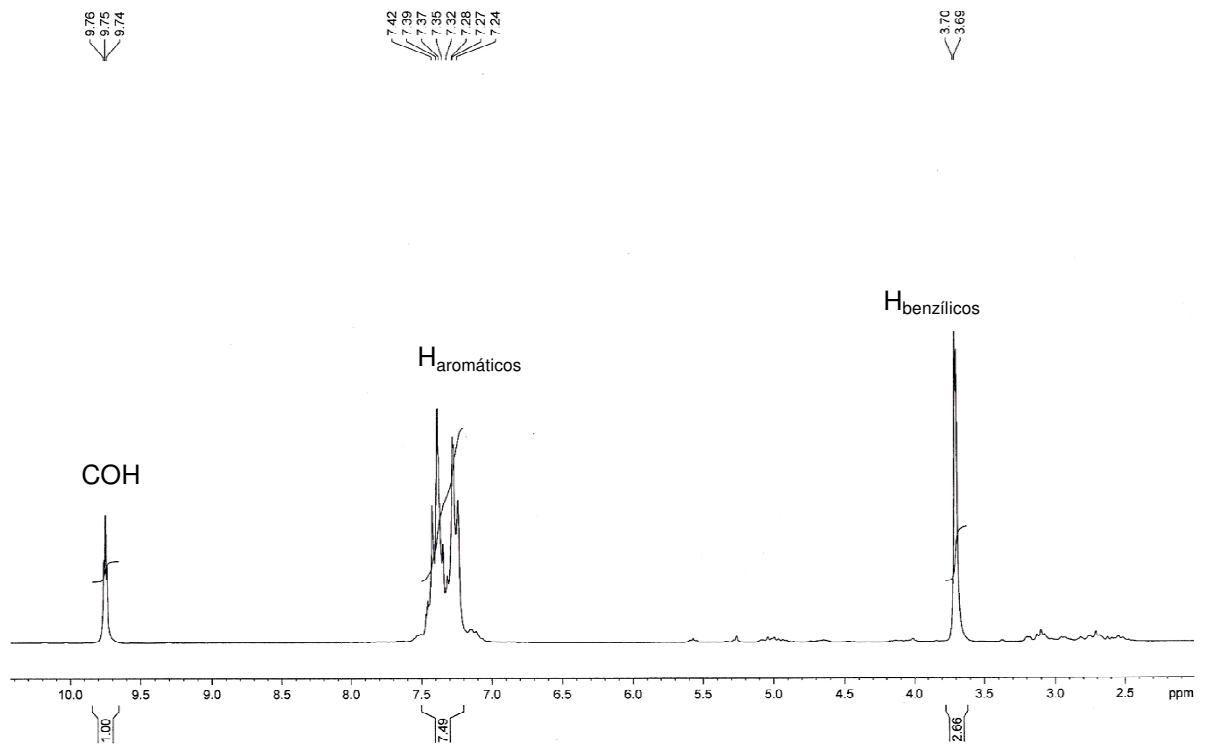


Figura 24 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do fenilacetaldéido.

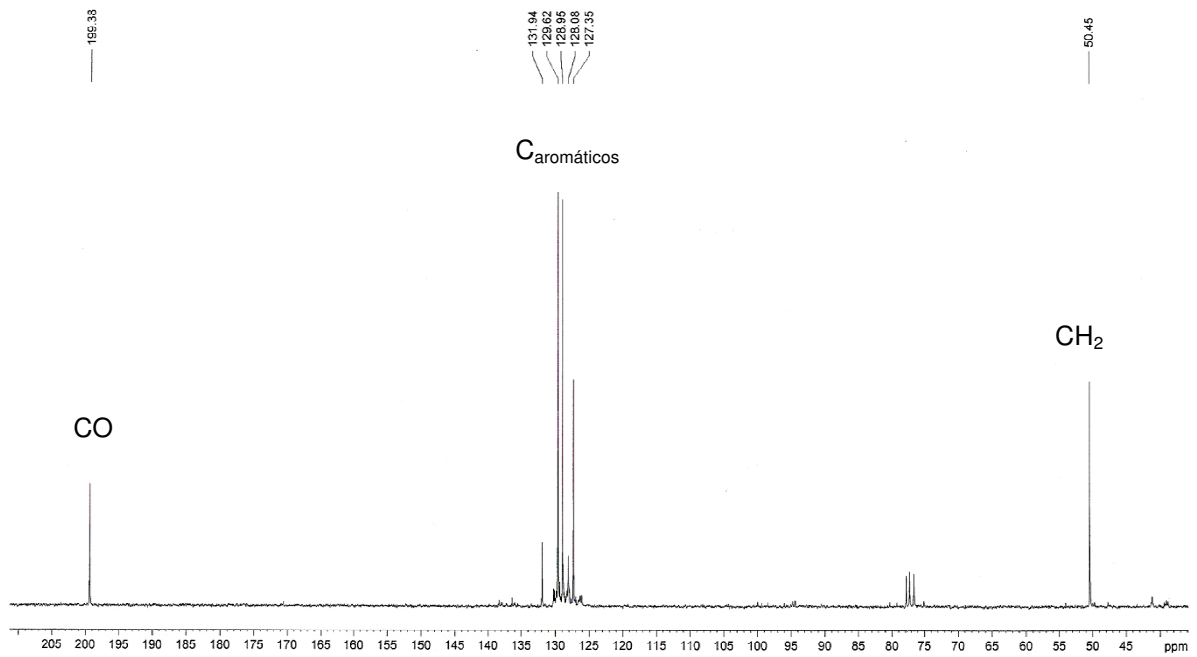


Figura 25 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do fenilacetaldéido.

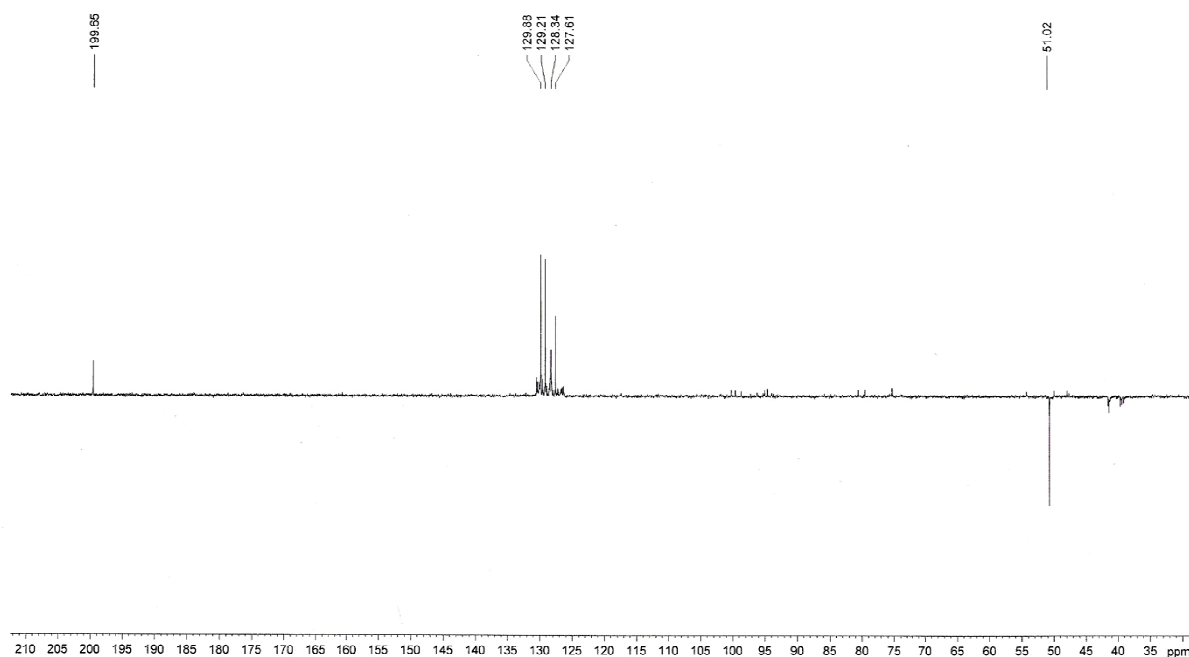
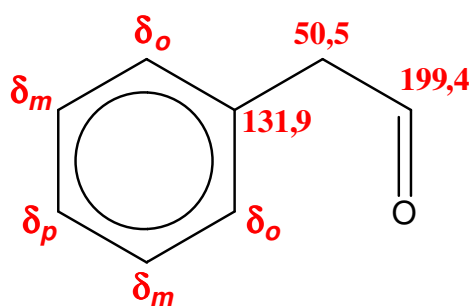


Figura 26 - DEPT-135 do fenilacetaldéido.



$\delta_o$ ,  $\delta_m$  e  $\delta_p$  = 129,6 ppm ou 129,0 ppm ou 127,4 ppm.

Figura 27 - O deslocamento químico de alguns carbonos do fenilacetaldéido.

### 3.2.2 Estudo cinético da reação de isomerização do óxido de estireno

O estudo cinético da reação de isomerização do óxido de estireno ao fenilacetaldéido foi feito com 400 mg das argilas pilarizadas (Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte) e com 400 mg da argila com Fe livre e calcinada (ARGFe-calcinada)

como catalisadores coletando-se alíquotas durante os 30 minutos iniciais (Figura 28) e analisando-se por CGAR. As reações com as argilas Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte alcançaram os 100 % de conversão aos 20 min de reação. Já as reações com Al-PILC e ARGFe-calcinada obteve 57 % e 6 % de conversão, respectivamente, após 30 min de reação. Todas as reações foram analisadas por CGAR após 1 h de reação e não foi observada a formação de subprodutos.

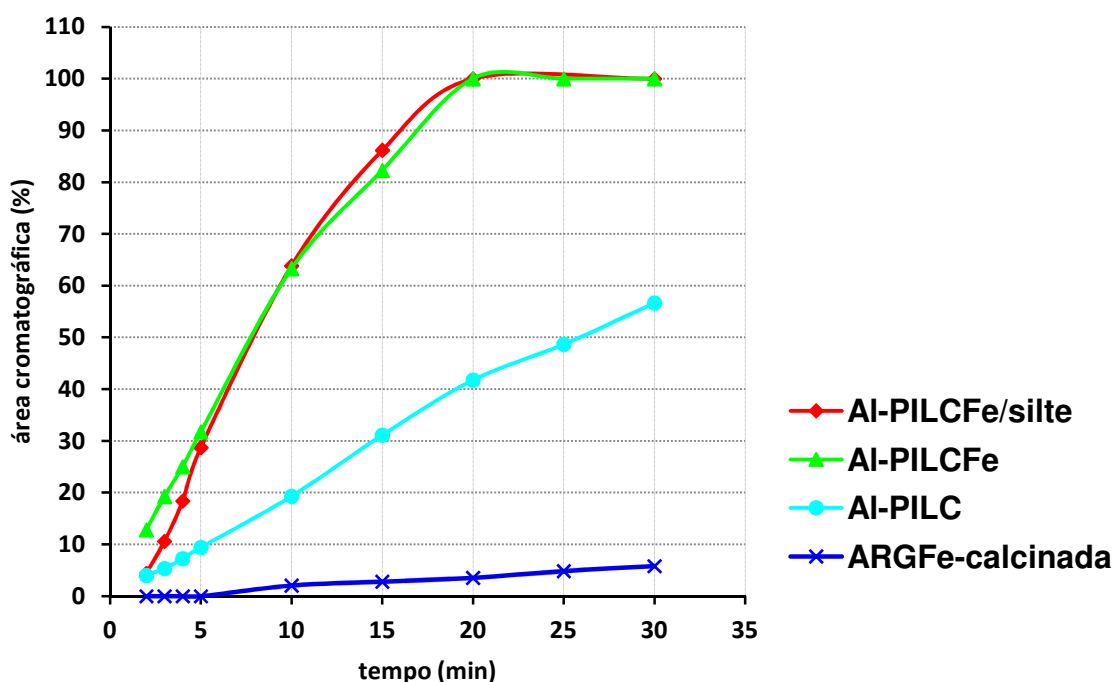


Figura 28 - Gráfico de formação do fenilacetaldéido com diferentes argilas.

Quando se compara os dados obtidos na cinética com os dados de distância basal ( $d_{001}$ ) das argilas estudadas (Tabela 17) pode-se observar que a distância basal está relacionada com o rendimento da reação, o que sugere que a reação ocorre nos poros formados pelos pilares. Em distância basal  $\geq 16,8113 \text{ \AA}$ , a reação ocorre em 20 min com 100 % de conversão e sem a formação de subprodutos, o que é um forte indicativo de que é necessária a entrada da molécula nas galerias formadas pelos pilares entre as lamelas do argilomineral para que a argila tenha um bom desempenho catalítico.

Tabela 17 - Distância basal das argilas e porcentagem de produto formado.

<b>ARGILA</b>	<b><math>d_{(001)}</math> (Å)</b>	<b>% FENILACETALDEÍDO<sup>a</sup></b>
Al-PILCFe/silte	17,3806	100
Al-PILCFe	16,8113	100
Al-PILC	16,2781	57
ARGFe-calcinada	15,0824	6
ARG-calcinada	12,3603	0

<sup>a</sup> Rendimento cromatográfico.

As argilas Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte apresentaram o melhor desempenho catalítico e melhores rendimentos. A argila Al-PILCFe/silte é sintetizada com menos etapas, o que traz vantagens no tempo de síntese e ambientais, pois a quantidade de lavagens diminui.

### 3.2.3 Otimização das condições reacionais

Como a argila Al-PILCFe/silte apresentou o melhor desempenho começou-se a estudar as melhores condições reacionais variando-se alguns parâmetros como quantidade de argila, temperatura, solvente, concentração, presença do fluxo de N<sub>2</sub>.

Fez-se a reação com 50, 100, 200, 300 e 400 mg da argila Al-PILCFe/silte. O produto foi analisado por CGAR e a reação catalisada com 400 mg de argila foi a que obteve melhor conversão (100 % – Figura 29).

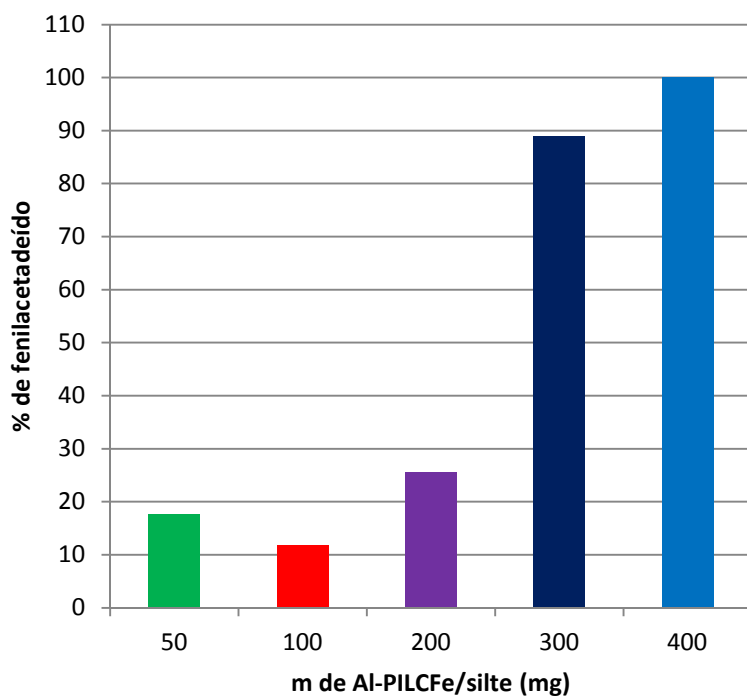


Figura 29 - Gráfico do rendimento cromatográfico de formação do fenilacetaldéido Al-PILCFe/silte na reação.

A partir dos resultados anteriores, estudou-se a influência da temperatura na reação. Assim, fez-se a reação catalisada por 350 mg de Al-PILCFe/silte a temperatura ambiente (t. a.), a 308 K, a 318 K e em refluxo. Os produtos foram analisados por CGAR e a reação sob refluxo apresentou melhor resultado de conversão (100 % – Figura 30). As reações à t. a. e a 308 K apresentaram a formação de subprodutos.

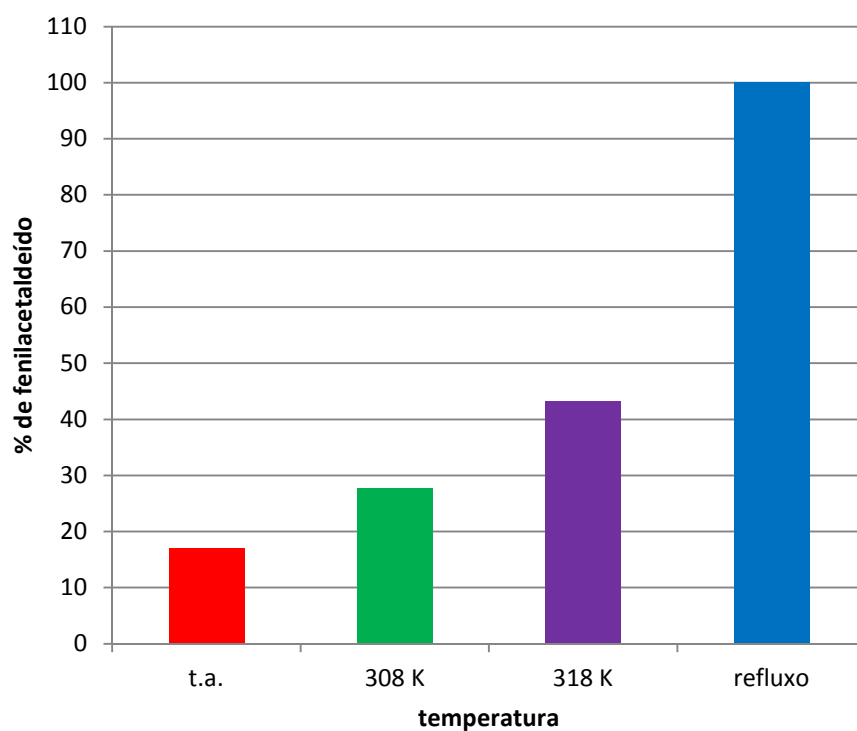


Figura 30 - Rendimento cromatográfico da formação de fenilacetaldéido em hexano a diferentes temperaturas reacionais.

Variou-se também a concentração do meio com a quantidade de argila constante, ou seja, com 200 mg de Al-PILCFE/silte. A reação com concentração de  $0,2 \text{ mmol.cm}^{-3}$  foi a que apresentou melhor resultado de conversão (84 % – Figura 31) sem a formação de subprodutos. As reação com  $0,4$  e  $0,1 \text{ mmol.cm}^{-3}$  apresentaram a formação de subprodutos que não foram identificados.



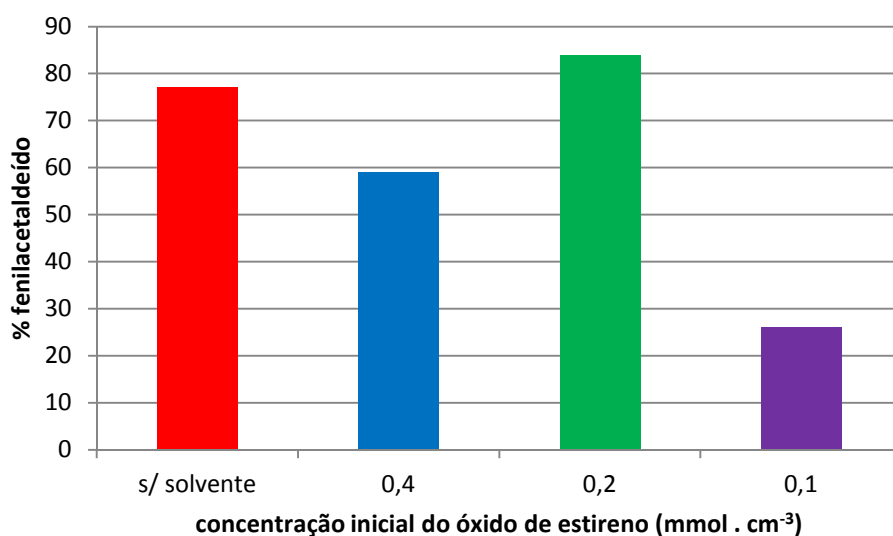
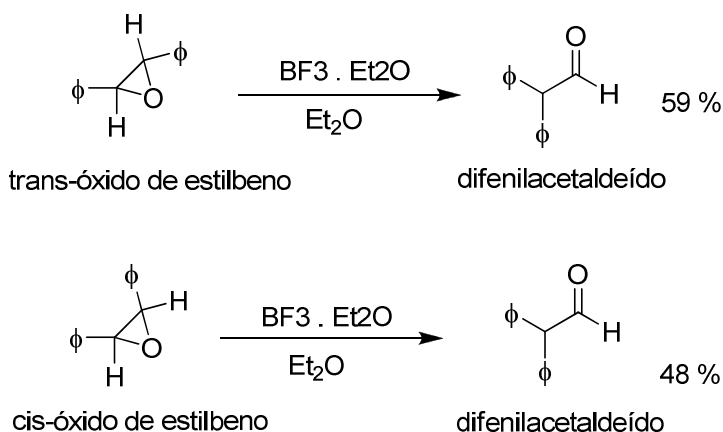


Figura 31 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido em reações com diferentes concentrações iniciais de óxido de estireno.

Fez-se uma reação sem o fluxo de N<sub>2</sub> (g) e obteve-se um rendimento cromatográfico de 96 % sem formação de subprodutos. Este dado sugere que a umidade do ar não atrapalha a reação.

House (1955) em relato sobre a isomerização do *cis*- e *trans*-óxido de estilbeno catalisada por BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O para formar o difenilacetaldéido usa como solvente benzeno ou éter etílico. A reação com éter apresentou rendimentos razoáveis (Esquema 9) e a formação exclusiva do difenilacetaldéido. A partir deste artigo tentou-se fazer a reação em éter etílico e o rendimento cromatográfico desta reação foi de 19 % de fenilacetaldéido, 49 % de óxido de estireno e 32 % de subprodutos.



Esquema 9 - Reação de isomerização do *cis*- e *trans*-óxido de estilbeno.

### 3.3.4 Reação sem solvente

Fez-se a reação sem solvente com as argilas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte e em 30 s. Não se observou a formação de subprodutos em nenhuma das reações e a argila que formou maior quantidade de fenilacetaldeído foi a Al-PILCFe/silte (Figura 32). Entretanto, não ocorreu a conversão total do óxido de estireno. Assim, foram feitas reações variando a quantidade da argila Al-PILCFe/silte (Figura 34) para observar se o rendimento da reação melhoraria. Na reação com 100 mg de argila a reação não teve conversão total e não foi observada a formação de subprodutos. Nas reações a partir de 200 mg de argila observaram-se a formação de subprodutos, sendo que nas reações com 300, 350 e 400 mg a soma das áreas cromatográficas dos subprodutos é igual ou maior que a área do fenilacetaldeído. O óxido de estireno tem uma tendência a oligomerizar em meio muito ácido e sem solvente (COSTA *et al*, 2010). Assim, os subprodutos podem ser resultado da oligomerização do óxido de estireno, além de outros subprodutos já discutidos neste trabalho.

A reação sem solvente mostrou-se mais interessante que a reação com solvente. Na reação com solvente e 400 mg de Al-PILCFe/silte a conversão foi de 100 % (Figura 28) e na reação sem solvente e 200 mg de Al-PILCFe/silte a conversão foi de 77 % (Figura 33). Entretanto, o tempo da reação sem solvente (30 s) foi muito menor que da reação com solvente (20 min), além disso, necessitou-se da metade da quantidade de catalisador utilizada na reação com solvente.

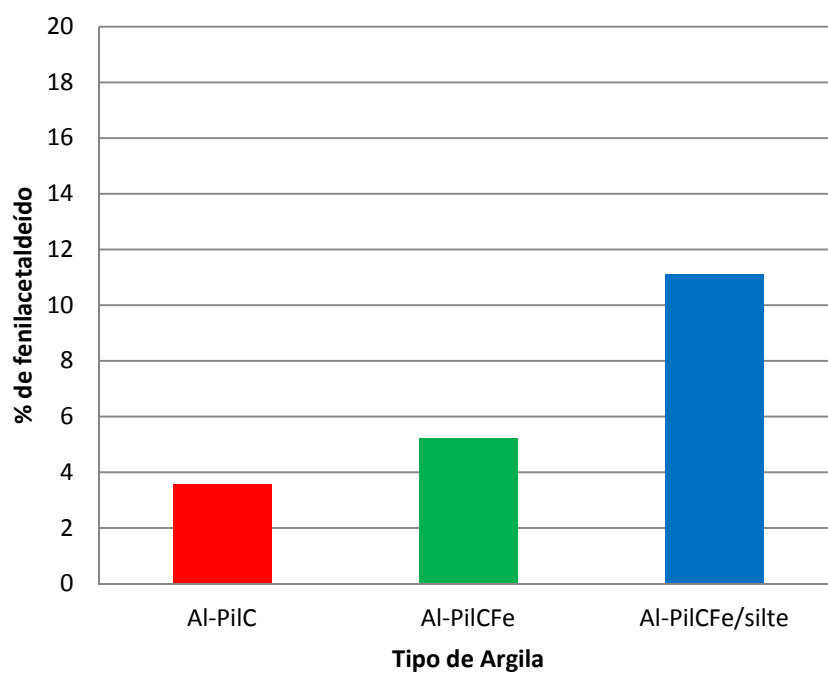


Figura 32 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido das reações sem solvente com 100 mg de diferentes argilas.

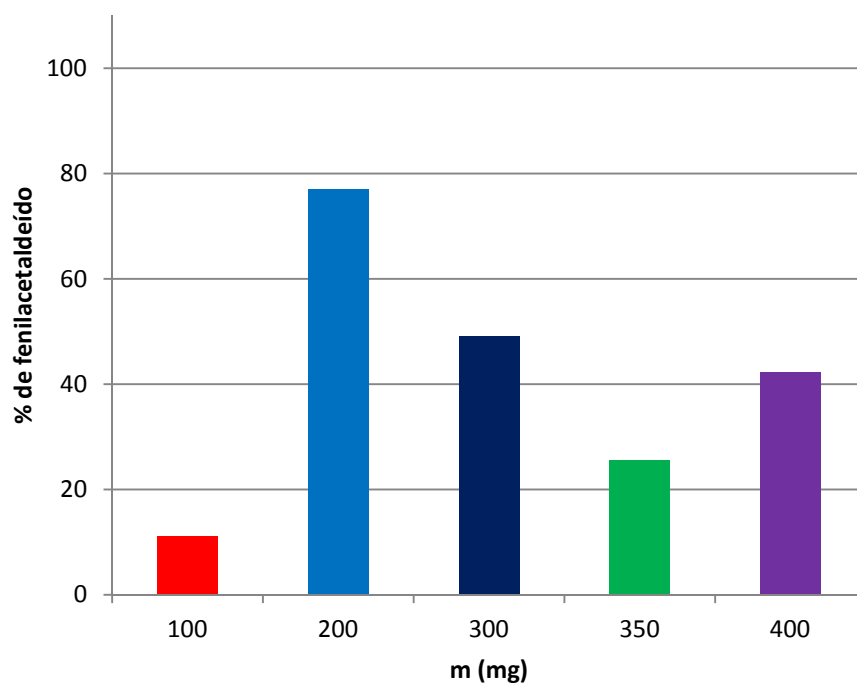


Figura 33 - Rendimento cromatográfico de fenilacetaldéido das reações com diferentes quantidades da Al-PiCFe/silte.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e Métodos

#### 4.1.1 Técnicas e instrumentos utilizados

##### 4.1.1.1 Banho de ultrassom

Foi utilizado na fase de tratamento da argila para auxiliar na retirada de MO o banho de ultrassom UltraCleaner USC-700 com frequência de 40kHz e potência de 55 Watts RMS.

##### 4.1.1.2 Determinação de pH

Para medir o pH do agente pilarizante foi utilizado o instrumento Sensoglass<sup>®</sup> SP 1800 com faixa de medição de -2,00 a 20,00 pH, divisão de 0,001 pH, precisão relativa de 0,05 % e 3 pontos de calibração.

##### 4.1.1.3 Centrifugação

Durante a etapa de lavagem as argilas foram centrifugadas com o instrumento de bancada Excelsa<sup>®</sup> II 206 BL.

#### 4.1.1.4 Aquecimento

Para secar as argilas foi utilizada a estufa MedClave modelo 1 e para pilarizar foi utilizada a mufla EDG 3000. No aquecimento e agitação magnética do meio reacional foi utilizado o agitador magnético com aquecimento e termostato IKA C-MAG HS7 com faixa de velocidade de agitação de 100 a 1500 rpm e faixa de aquecimento de 50 a 550 °C.

#### 4.1.1.5 Difração de raios-X (DRX) <sup>2</sup>

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó (não orientado), foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, detector de estado sólido de NaI e monocromador curvo de grafite perolizado, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ) operando em voltagem de 35 kV e amperagem de 40 mA; velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2 $\theta$ .

#### 4.1.1.6 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (TGD) <sup>3</sup>

Estas análises foram feitas no Sistema de Análise Térmica TA-50 da Shimadzu Inc. Foram pesados aproximadamente 5 mg de amostra, que foi analisada a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C / min e sob fluxo de N<sub>2</sub> (30 mL / min).

---

<sup>2</sup> Análises realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), na Coordenação de Análises Mineralis (COAM), no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT), pelo Técnico Josimar Firmino e a Eng<sup>a</sup>. Antonieta Middea. O pesquisador responsável é o Dr. Reiner Neumann.

<sup>3</sup> Análises realizadas na Divisão de Combustão e Propulsão do Instituto de Pesquisas da Marinha, pelo MSc. Eng<sup>o</sup> de Materiais Maurício F. Lemos, MSc. Eng<sup>a</sup> Química Regina C. P. dos Santos e o Químico Arnaldo Miceli.

#### 4.1.1.7 Análise química por via úmida<sup>4</sup>

Para analisar-se as concentrações de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas argilas abriu-se a amostra de argila (aproximadamente 500 mg) por fusão alcalina com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Determinou-se o  $\text{SiO}_2$  por gravimetria, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por Absorção Atômica (AA) com chama de acetileno/ar em um aparelho Varian – 55B e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por titrimetria com ácido etilenodiamino tetracético (EDTA).

#### 4.1.1.8 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Pesou-se 1g da argila e adicionou-se  $100 \text{ cm}^3$  de solução aquosa de acetato de sódio  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$  (preparada com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada). Deixou-se em sistema de refluxo à 353 K sob agitação magnética por 16 h, para que os cátions fossem trocados por  $\text{Na}^+$ . Centrifugou-se a amostra por 6 min (4000 rpm), descartou-se o sobrenadante, lavou-se a amostra com  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada e centrifugou-se por 6 min (4000 rpm), descartando-se o sobrenadante. A amostra foi seca em estufa por 24 h à 353 K. Depois de seca pesou-se a amostra e adicionou-se  $50 \text{ cm}^3$  de solução aquosa de acetato de amônio  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Aqueceu-se à 353 K, sob agitação e com sistema de refluxo, por 2 h, para que os íons de  $\text{Na}^+$  sejam trocados por  $\text{NH}_4^+$ . Então, centrifugou-se a amostra por 6 min (4000 rpm) e recolheu-se o sobrenadante para ser analisado no AA, modelo Varian AA-240 com chama de ar/acetileno (BERTELLA *et al*, 2008).

#### 4.1.1.9 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das argilas ARG, ARGFe, ARGFe/silte, Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte foram obtidos por transmitância em um Perkin

---

<sup>4</sup> Análise realizada no CETEM/COAM, no Setor de Caracterização Química (SCQ), pela Consultora Analítica Nelma Nogueira Domingues. O pesquisador responsável é o Dr. Arnaldo Alcover Neto.

Elmer Spectrum One FTIR, 4 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr prensadas.

Os espectros de FTIR dos produtos orgânicos foram obtidos no aparelho Perkin Elmer Spectrum One FTIR, 4 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em filme líquido em janela de KBr. Os valores das absorções foram representados em número de onda, onde a unidade foi o centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.1.10 Avaliação Textural por Adsorção de Nitrogênio

As isotermas foram obtidas em um aparelho MICROMERITICS ASAP 2020 à temperatura de 77 K, temperatura do nitrogênio líquido, após pré tratamento a vácuo à temperatura de 423 K por 20 h para remover a umidade e gases fisiossorvidos.

#### 4.1.1.11 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)

As análises foram feitas em um cromatógrafo gasoso Agilent CG-6820 com detecção por ionização de chama. A coluna usada foi a VF-5ms da Variam com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de fase. O gás carreador foi o nitrogênio, com pressão de 12 psi e razão de *split* 1/60.

A condição usada em todas as análises foi:

- ✓ temperatura do injetor: 130 °C;
- ✓ temperatura do detector: 250 °C;
- ✓ temperatura da coluna: 70 °C (2 min) com programação de 20 °C/min até 100 °C, programação de 4 °C/min até 150 °C e 30 °C/min até 250 °C (2 min).

#### 4.1.1.12 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)<sup>5</sup>

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizados no espectrômetro Bruker DPX-200, na frequência de 200 MHz ( $^1\text{H}$ ) e de 50 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), utilizando como referencial interno o  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (TMS). O solvente usado foi clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

Os deslocamento químicos ( $\delta$ ) foram relatados em unidades adimensionais que representam partes por milhão (ppm) da frequência aplicada. As áreas relativas dos sinais foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades representadas por: simpleto (s), simpleto largo (sl), dubleto (d), dubleto largo (dl), duplo dubleto (dd), tripleto (t) e multiplete (m).

Através da técnica de sequência de pulsos DEPT-135 pode-se determinar: os carbonos primários e terciários na fase positiva do espectro, os carbonos secundários na fase negativa do espectro e os carbonos quaternários que não aparecem no espectro.

#### 4.1.2 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão listados no Quadro 4.

---

<sup>5</sup> Análises realizadas no Departamento de Química Orgânica no Instituto de Química da UFRJ.



REAGENTE / SOLVENTE	GRAU DE PUREZA	PROCEDÊNCIA	OBSERVAÇÕES
acetato de sódio triidratado	P. A.	VETEC	usado no preparo da solução tampão de acetato pH 5,5
ácido acético glacial	P. A.	VETEC	usado no preparo da solução tampão de acetato pH 5,5
ácido clorídrico 32 %	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $1 \text{ mol.dm}^{-3}$
argila comercial Brasgel	---	Bentonit União Nordeste S. A.	usada como recebida, fracionada e tratada
bicarbonato de sódio	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$
citrato de sódio diidratado	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$
cloreto de alumínio hexaidratado	> 99,5 %	VETEC	usado em solução aquosa $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$
cloreto de bário diidratado	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$
cloreto de cálcio anidro	P. A.	VETEC	usado como recebido
dicloro metano	P. A.	VETEC	usado como recebido
ditionito de sódio	P. A.	VETEC	usado como recebido
éter etílico	P. A.	VETEC	usado como recebido
fenilacetaldéido	> 90 %	Sigma-Aldrich	usado como recebido
hexano	mistura de isômeros	VETEC	tratado e guardado sob $\text{N}_2$ em presença de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ anidro.
hidróxido de sódio micro pérolas	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$
nitrate de prata	P. A.	VETEC	usado em solução aquosa $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$
óxido de estireno	$\geq 97 \%$	Sigma-Aldrich	usado como recebido
peróxido de hidrogênio 30 %	P. A.	VETEC	usado como recebido
sulfato de sódio anidro	P. A.	VETEC	ativado em mufla por 1 h a 473 K.

Quadro 4 - Reagentes e solventes utilizados.

## 4.2 Fracionamento da Argila Brasgel para Obtenção da Fração Argila

O fracionamento da argila Brasgel (Figura 34) foi feito em um becker de plástico (250 cm<sup>3</sup>) pesou-se 20 g da argila e adicionou-se 150 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O destilada aos poucos e sob agitação com bastão para dispersar a argila o melhor possível. Adicionou-se 5 cm<sup>3</sup> de defloculante (solução aquosa de NaOH 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>), agitou-se com bastão de vidro por aproximadamente 5 min e adicionou-se H<sub>2</sub>O destilada ao volume de 200 cm<sup>3</sup>. Esta dispersão descansou por 18-20 h.<sup>6</sup>

Dispersou-se a argila defloculada em um dispersor de solos por 2 min e peneirou-se em peneira granulométrica de 270 mesh, que retém a fração granulométrica acima de 53 μm (fração areia), para uma proveta de 1 dm<sup>3</sup>. Avolumou-se o peneirado a 1 dm<sup>3</sup> com H<sub>2</sub>O destilada, dispersou-se esta fração com um dispersor de provetas e após 20 h de repouso absoluto recolheu-se os 20 cm superiores da suspensão por sifonação. Repetiu-se este procedimento da proveta até que a fração recolhida estivesse praticamente translúcida, indicando uma quantidade desprezível de partículas ≤ 2 μm (fração argila). Calculou-se o tempo necessário para se recolher os 20 cm superiores com partículas ≤ 2 μm suspensa observando-se os parâmetros da Lei de Stokes (Equação 2):

$$t \text{ (h)} = \frac{1,8 \times 10^5 \cdot \eta \cdot h}{36000 \cdot g \cdot \phi^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)} \quad (2)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido em centipoise (água  $\cong$  1,0 cp),  $h$  é a altura da sedimentação na proveta em cm ( $h = 20$  cm),  $g$  aceleração da gravidade em  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$  ( $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $\phi$  é o diâmetro médio da partícula suspensa em  $\mu\text{m}$  ( $\phi = 2,0 \mu\text{m}$ ),  $\rho_s$  e  $\rho_l$  são as massas específicas da argila e do líquido em  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , respectivamente ( $\rho_s = 1,8 - 2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  em água e  $\rho_l = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Substituindo estes valores na Lei de Stokes o intervalo de recolhimento seria de 19 a 31 h. Assim, optou-se por recolher no intervalo de 20 a 24 h (JACKSON, 2005).

<sup>6</sup> Para saber se a quantidade de defloculante foi suficiente deve-se observar se a argila não está sedimentando no recipiente após um tempo de repouso. A quantidade necessária deste defloculante pode variar entre 5-15 cm<sup>3</sup> para uma quantidade de argila a ser defloculada que pode variar entre 20-50 g. Caso este defloculante não seja eficiente deve-se testar outros defloculantes (SANTOS, 1989).

Adicionou-se às frações recolhidas 10 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de HCl 1,0 mol·dm<sup>-3</sup> para flocular a fração argila e centrifugou-se por 4 min a 4000 rpm.

### 4.3 Tratamento da Fração Argila (Figura 34)

#### 4.3.1 Retirada de sais solúveis

Adicionou-se à fração argila H<sub>2</sub>O destilada morna, dispersou-se e centrifugou-se por 30 min a 4000 rpm. Repetiu-se este procedimento até que os testes com solução aquosa de AgNO<sub>3</sub> e BaCl<sub>2</sub> no sobrenadante fosse negativo, indicando a ausência de Cl<sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> respectivamente.

#### 4.3.2 Retirada de matéria orgânica (MO)

Após a última centrifugação para a retirada de sais solúveis adicionou-se 320 cm<sup>3</sup> de solução tampão de acetato (pH 5,5), dispersou-se a argila e centrifugou-se por 5 min a 4000 rpm. Transferiu-se a argila para um becker (500 cm<sup>3</sup>), adicionou-se 120 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % e colocou-se em banho de ultrassom por 5 min. Deixou-se em repouso por 12-18 h, começou-se o aquecimento e controlou-se a temperatura do meio para ficar entre 323-333 K. Este aquecimento ocorreu até que se observou a ausência de MO, ou seja, quando o meio parou de liberar gás e por isso a argila sedimenta com facilidade. Durante o aquecimento, adicionou-se H<sub>2</sub>O destilada quando se observou que o meio estava ficando muito concentrado para que não ficasse seco. Centrifugou-se por 5 min a 4000 rpm, adicionou-se H<sub>2</sub>O destilada morna, dispersou-se a argila e centrifugou-se por 10 min a 4000 rpm.

#### 4.3.3 Retirada de Fe livre

Transferiu-se a argila sem MO para um becker (250 cm<sup>3</sup>) e adicionou-se 80 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de citrato do sódio 0,3 mol·dm<sup>-3</sup> e 10 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de NaHCO<sub>3</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>. Aqueceu-se a 349 K e adicionou-se aproximadamente 1 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Após 5 min adiciona-se mais 1 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esta adição com intervalos de 5 min repete-se até que todo Fe livre seja reduzido e na última adição espera-se um intervalo de 5 min para retirar o aquecimento. Para que a redução do Fe<sup>3+</sup> ocorra deve-se cuidar para que a temperatura no momento da adição de seja exatamente de 349 K, que o intervalo entre as adições seja de 5 min e que a temperatura nos intervalos das adições não seja menor que 343 K e maior que 353 K. Lavou-se a argila com H<sub>2</sub>O destilada até que não houvesse odor característico de ditionito de sódio, centrifugando-se para a retirada da H<sub>2</sub>O, secou-se em estufa à 353 K por 24 h, macerou-se e pesou-se (método do DCB – LEITE *et al*, 2000a).

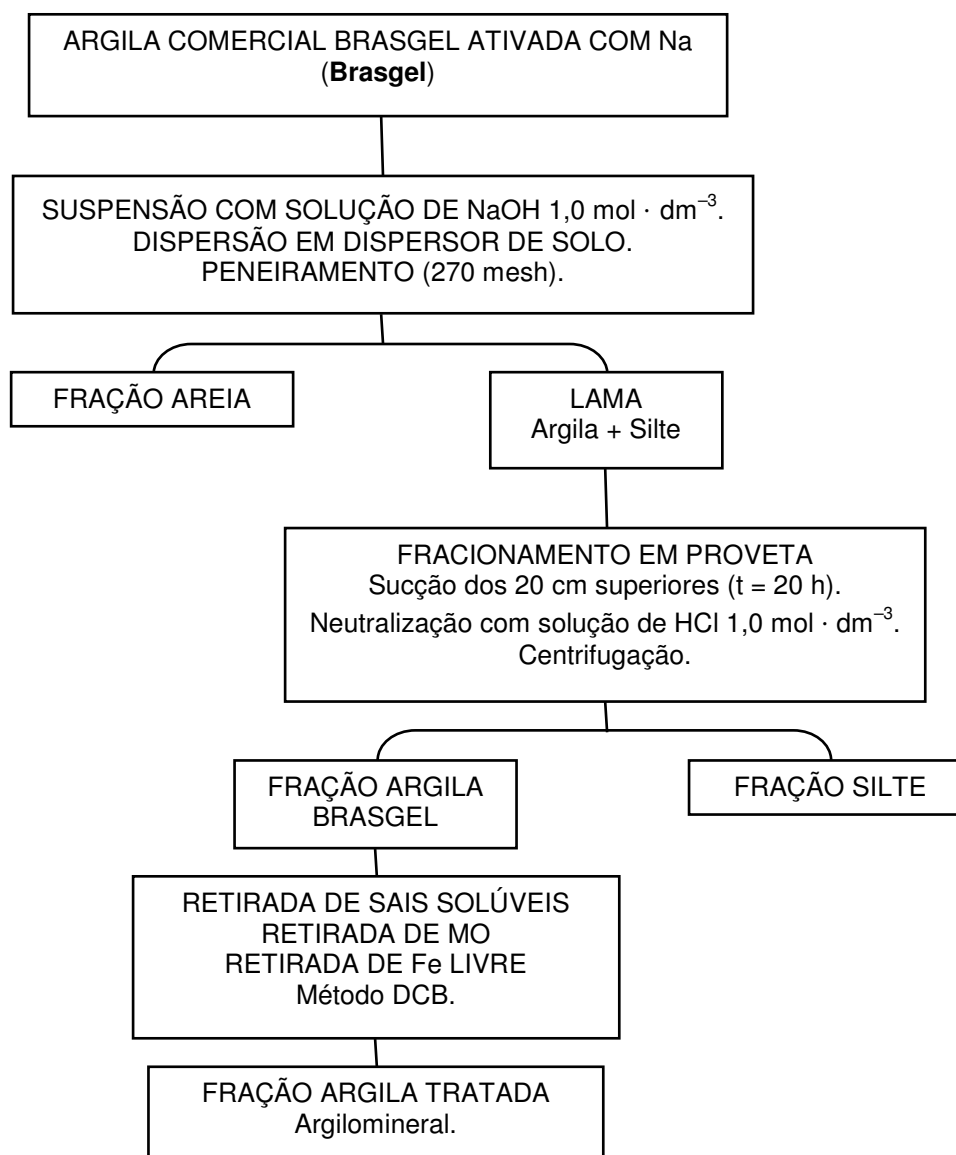


Figura 34 - Fluxograma do fracionamento e tratamento da argila.

#### 4.4 Pilarização das Argilas Brasgel

##### 4.4.1 Preparo do agente pilarizante

Em um becker (1 dm<sup>3</sup>) com 100 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 0,2 mol·dm<sup>-3</sup> adicionou-se, lentamente (1-2 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) e sob agitação vigorosa, 200 cm<sup>3</sup>

de solução aquosa de NaOH  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $[\text{OH}] / [\text{Al}] = 2$ ). Após a adição deixou-se agitando por 30 min e em repouso absoluto por 6 dias (envelhecimento). Após o envelhecimento mediu-se o pH da solução era 4,0-4,2 (PERGUER e SPRUNG, 2005).

#### 4.4.2 Intercalação e pilarização da argila

Em um becker ( $1 \text{ dm}^3$ ) com  $200 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e dionizada adicionou-se 4 g de argila e começou-se a agitação magnética. Após 30 min, adicionou-se o agente pilarizante preparado e deixou-se em agitação por 3 h. Centrifugou-se por 3 min a 4000 rpm e lavou-se com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada seguindo-se de centrifugação para a retirada da água (4 min, 4000 rpm) até o que o teste para  $\text{Cl}^-$  com  $\text{AgNO}_3$  no sobrenadante fosse negativo. Secou-se a argila intercalada em estufa a 353 K por 24 h, macerou-se e pesou-se.

Calcinou-se a argila em mufla à 423 K por 30 min com taxa de aquecimento de  $293 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  indo à 723 K com taxa de aquecimento de  $288 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e permanecendo nesta temperatura por 2,5 h. Retirou-se da mufla e colocou-se em dessecador para esfriar. A argila calcinada deve ser conservada em dessecador para preservar-se os sítios de Lewis (PERGUER e SPRUNG, 2005).

#### 4.5 **Caracterização das Argilas Brasgel e das Argilas Pilarizadas**

Foram analisadas a argila sem fracionamento e tratamento (Brasgel), esta argila em três estágios de fracionamento e/ou tratamento diferentes (ARG, ARGFe e ARGFe/silte) e estas argilas pilarizadas com oligômeros de Al (Figura 35). As argilas de partida e pilarizadas foram caracterizadas por DRX, TGA, TGD, Análise Química, CTC, FTIR e Análise Textural.

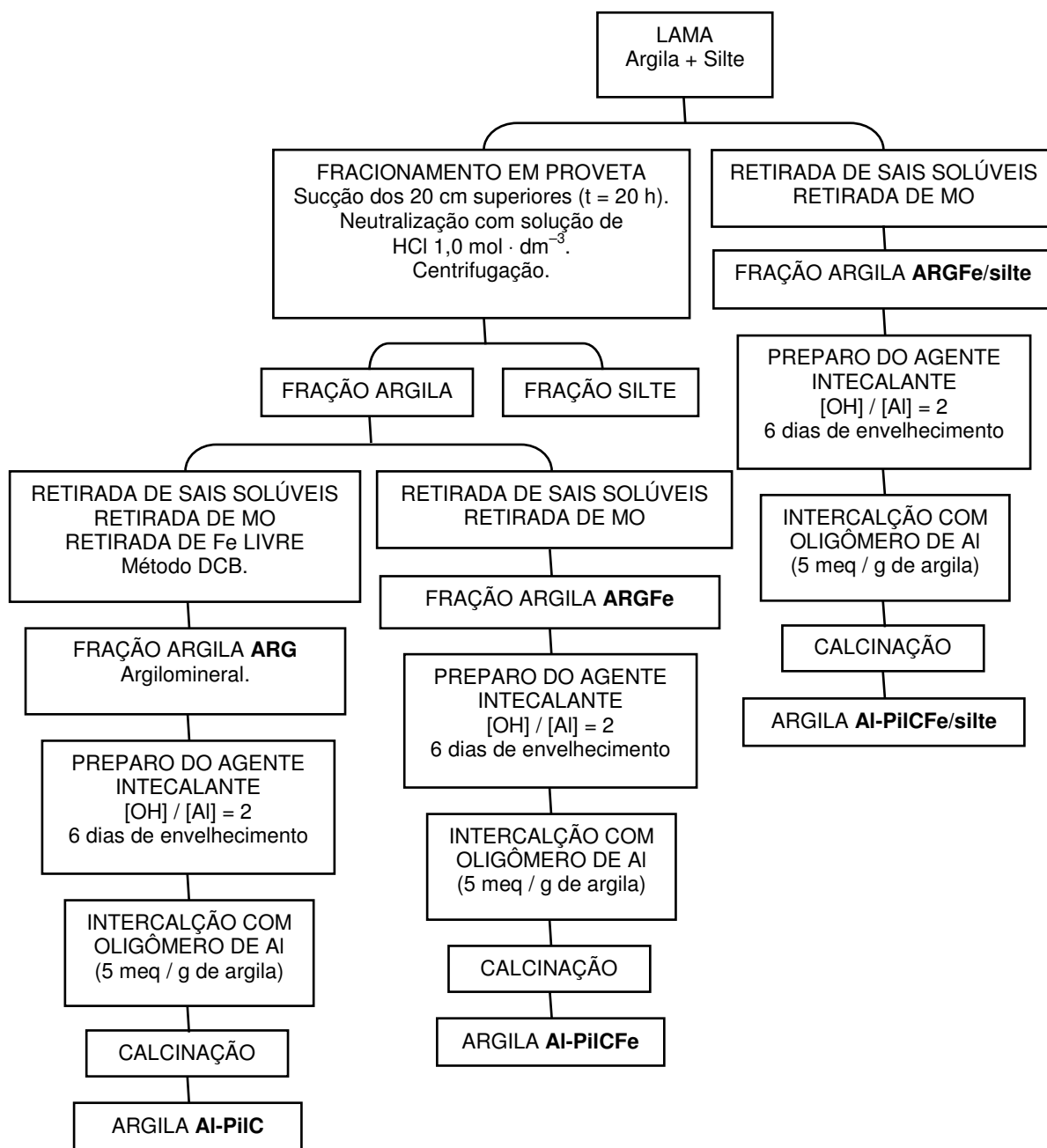


Figura 35 - Fluxograma do preparo das argilas pilarizadas.

## 4.6 Procedimento Geral da Reação Isomerização do Óxido de Estireno

### 4.6.1 Reação em hexano

Em um balão purgado com  $N_2$  e 5 mmol de óxido de estireno adicionou-se 50  $cm^3$  hexano e 0,4 g da argila pilarizada. Ao balão anexou-se o condensador de refluxo, com um tubo de  $CaCl_2$  anidro na saída. Aqueceu-se o meio, sob agitação magnética e fluxo de  $N_2$  (g), e, quando a temperatura do meio foi a de refluxo, retirou-se o fluxo de  $N_2$  (g). Após 1 h retirou-se o aquecimento, esperou-se esfriar, filtrou-se sob  $Na_2SO_4$  anidro e adicionou-se 40  $cm^3$  de éter etílico.

### 4.6.2 Reação em éter etílico

A reação ocorreu de acordo com o mesmo procedimento anterior, com éter etílico no lugar de hexano, sem fluxo de  $N_2$  e sem aquecimento.

### 4.6.3 Reação sem solvente

Em um becher (100  $cm^3$ ) adicionou-se 5 mmol do óxido de estireno e 100 mg da argila pilarizada. Em 30 s adicionou-se 40  $cm^3$  de éter etílico, filtrou-se sob  $Na_2SO_4$  anidro e passou-se 10  $cm^3$  de éter etílico para evitar perdas na filtração. O produto foi analisado por CGAR.



## 4.7 Caracterização dos Padrões Orgânicos

### 4.7.1 Dados de análises do Óxido de Estireno

FTIR,  $\nu_{\max}$ . (Filme,  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 20): 3039, 2989, 2912, 1955, 1883, 1811, 1685, 1607, 1497, 1476, 1453, 1390, 1253, 1202, 1072, 1027, 985, 876, 814, 759, 698, 575, 533.

CGAR:  $t_R = 7,8$  min.

RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) – Figura 21]: 2,81 (1H, dd); 3,15 (1H, dd); 3,88 (1H, t), 7,36 (5H, dl).

RMN  $^{13}\text{C}$  [ $\delta$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) – Figura 22]: 51,02; 52,31; 125,49; 128,15; 128,47; 137,69.

### 4.7.2 Dados de análises do padrão do Fenilacetaldéido

FTIR,  $\nu_{\max}$ . (Filme,  $\text{cm}^{-1}$  – Figura 19): 3428, 3087, 3063, 3030, 2922, 2825, 2727, 1953, 1878, 1810, 1724, 1602, 1497, 1454, 1408, 1388, 1312, 1133, 1080, 1031, 940, 913, 750, 700, 505.

CGAR:  $t_R = 7,3$  min.

RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) – Figura 25]: 3,70 (3H, dl); 7,33 (8H, m); 9,75 (1H, t).

RMN  $^{13}\text{C}$  [ $\delta$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) – Figura 26]: 50,45; 127,35; 128,08; 128,95; 129,62; 131,94; 199,38.

#### 4.8 Estudo Cinético da Reação de Isomerização do Óxido de Estireno

Em um balão purgado com  $N_2$  e 5 mmol de óxido de estireno adicionou-se 50  $cm^3$  hexano (mistura de isômeros) seco e 0,4 g da argila pilarizada. Ao balão anexou-se o condensador de refluxo, com um tubo de  $CaCl_2$  anidro na saída. Começou-se o aquecimento e, sob agitação e fluxo de  $N_2$  (g), foram recolhidas alíquotas de 0,5 mL com seringa de 1 mL em 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min. Cada alíquota foi filtrada e, então, adicionado 1 mL de  $CH_2Cl_2$  a cada filtração para minimizar as perdas no filtro.

Cada alíquota foi diluída 10 mL com  $CH_2Cl_2$  e analisada por CGAR. A formação do fenilacetaldéido foi determinada de acordo com a Equação 3, ou seja, pela porcentagem da área do produto em relação a área de todos os compostos detectados no CGAR (o fenilacetaldéido e o óxido de estireno).

$$\% A_{fenilacetaldéido} = (A_{fenilacetaldéido}/A_{Total}) \cdot 100 \quad (3)$$

## 5 CONCLUSÃO

Argilas pilarizadas são esmectitas com espécies catiônicas grandes inseridas e que agem como pilares suportando as lamelas. A distância interlamelar destas argilas é maior que das argilas de partida e, devido a estabilidade da ligação pilar-lamela, sua capacidade de inchamento é pequena ou nenhuma. Além disso, estes materiais são mesoporosos e com grande área superficial.

Considerando-se os resultados obtidos pelo DRX conclui-se que a argila comercial Brasgel (bentonita ativada com  $\text{Na}^+$ ), foco deste estudo, é uma esmectita dioctaédrica de camadas mistas e apresenta como principal contaminante o Quartzo  $\alpha$ . Além disso, o processo de fracionamento e tratamento da fração argila (ARG, ARGFe e ARGFe/silte) não alterou a estrutura cristalina do argilomineral. Ocorreu um aumento da distância interlamelar ( $d_{001}$ ) nas argilas pilarizadas e, ao comparar os DRX das amostras normais e das amostras glicoladas, não se observou um aumento da distância interlamelar como o observado nas argilas de partida, o que é um indício da pilarização e da estabilidade da ligação pilar-lamela.

As argilas pilarizadas apresentaram uma maior temperatura de perda de água de hidratação no TGA que nas argilas de partida devido à dificuldade da saída da água com a formação dos pilares. Além disso, as argilas pilarizadas não apresentaram nenhuma perda de massa abrupta depois da perda da água de hidratação. Nas argilas de partida esta perda de massa abrupta é característica da desidroxilação da camada octaédrica que, somada à desidroxilação dos pilares, torna-se mais suave nas argilas pilarizadas, o que evidencia a formação dos pilares. Na argila ARG esta perda de massa ocorre em temperaturas mais altas devido a saída de Fe da estrutura octaédrica durante o processo de retirada de Fe livre.

As argilas Brasgel, ARGFe e ARGFe/silte são materiais mesoporosos com poros em forma de fenda. Quando estas argilas foram pilarizadas observou-se o mesmo tipo porosidade, entretanto a forma do poro passou a ser de fendas mais estreitas. Além disso, ocorreu um aumento da área superficial e este aumento se deu principalmente pela introdução dos pilares e um conseqüente aumento da  $S_{\text{int}}$ . A partir dos resultados de área superficial e de CTC antes e após o tratamento da argila comercial Brasgel, conclui-se que esta argila não apresenta MO.

Assim, a argila comercial Brasgel foi fracionada e tratada sem que ocorresse alteração significativa da estrutura do argilomineral presente e esta argila, em diferentes etapas de fracionamento e/ou tratamento, foi pilarizada com 5 meq de Al / g de argila. Entretanto, outras análises seriam necessárias para que fosse determinada a fórmula do argilomineral, a composição da fração argila, a espécie de argilomineral dentro do grupo das esmectitas, a acidez das argilas de partida e das argilas pilarizadas.

Na reação de isomerização do óxido de estireno com as argilas pilarizadas Al-PILC, Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte em hexano foi observada a formação de um único produto que foi identificado como o fenilacetaldéido. As argilas Al-PILCFe e Al-PILCFe/silte apresentaram o melhor desempenho catalítico, pois se observou 100 % de conversão em 20 min de reação sem a formação de subprodutos. Além disso, a distância basal ( $d_{001}$ ) das argilas usadas apresentou uma relação com desempenho das argilas na formação do fenilacetaldéido. O desempenho catalítico na reação de isomerização do óxido de estireno a fenilacetaldéido foi melhor com argilas pilarizadas de espaçamento basal superior a 16,8 Å, o que leva a propor que a reação esteja ocorrendo dentro dos poros formados pelos pilares.

Quanto às condições reacionais mais favoráveis com Al-PILCFe/silte e solvente, concluiu-se que: (i) o melhor solvente é o hexano, (ii) a reação não necessita de fluxo de  $N_2(g)$ , (iii) a temperatura reacional deve ser a de refluxo, (iv) deve ser usado 300 mg de catalisador para cada 5 mmol de óxido de estireno e (v) a melhor concentração do óxido de estireno no meio é de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

A reação sem solvente apresentou ótimos resultados como a diminuição drástica do tempo, a seletividade para a formação do fenilacetaldéido e a conversão total do óxido de estireno com a argila Al-PILCFe/silte. Entretanto, esta reação deve ser melhor estudada com diferentes quantidades das demais argilas, que não apresentaram a conversão total do óxido de estireno nos estudos preliminares.

Um dos entraves ambientais na síntese das argilas pilarizadas é a quantidade de água destilada e/ou deionizada usada durante o fracionamento, tratamento e pilarização na lavagem da argila a cada etapa. Entretanto, no preparo da argila Al-PILCFe/silte o número de etapas de fracionamento e tratamento diminuiu, minimizando bastante este problema. Além disso, o uso das argilas Brasgel pilarizadas na reação de isomerização do óxido de estireno a fenilacetaldéido apresentou como vantagens a facilidade no isolamento do produto, que ocorre

através de simples filtração, e a alta conversão do óxido de estireno (100 %) para formar exclusivamente o fenilacetaldéido.

Assim, a reação de isomerização do óxido de estireno ao fenilacetaldéido catalisada pelas argilas Brsgel pilarizadas com Al atende a vários quesitos da Química Verde, o que aponta para uma Tecnologia Limpa na síntese do fenilacetaldéido. Entretanto, há muito do que se avaliar e melhorar para tornar o preparo destes catalisadores mais condizentes com os princípios da Química Verde.

## REFERÊNCIAS

BERGADÀ, O. *et al.* Acidity properties of Ni-exchanged mordenites prepared with and without microwaves, *Applied Catalysis A: General*, v. 368, p. 163-169, 2009.

BERTELLA, F. *et al.* Determinação da capacidade de troca catiônica em argilas. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau. *Trabalhos*, QI005.

Disponível em:

<[http://www.furb.br/temp\\_sbqsul/cdrom/index.php?page=trabalhos&act=trabalhos&area=4](http://www.furb.br/temp_sbqsul/cdrom/index.php?page=trabalhos&act=trabalhos&area=4)> Acesso em: 22 dez. 2011.

CARRERA, A. M. M. *et al.* Argilas bentoníticas da península de Santa Helena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja, *Química Nova*, v. 32, p. 2287-2293, 2009.

CARRIAZO, J. *et al.* Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 126-132, 2005.

CARVALHO, W. A. Oxidação de ciclohexano em fase gasosa catalisada por argilas pilarizadas com ferro e cromo, *Eclética Química*, v. 27, p. 353-365, 2002.

\_\_\_\_\_ *et al.* Acidity control of ruthenium pillared caly and its application as a catalyst in hydrogenation reactions, *Applied Catalysis A: General*, v. 371, p. 131-141, 2009.

CHOUDARY, B. M. *et al.* Iron pillared clays – efficient catalysts for Friedel-Crafts reactions, *Applied Catalysis A: General*, v. 149, p. 257-264, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução CONAMA n° 237, de 19 de dezembro de 1997. Dispõe sobre a revisão e complementação dos procedimentos e critérios utilizados para o licenciamento ambiental. *Resoluções CONAMA*, p. 644-652. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=237>> . Acesso em: 31 jan. 2009.

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA N° 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental.

*Resoluções CONAMA*, p. 636-639. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=23>> . Acesso em: 12 ago. 2009.

CORRÊA, K. S. M. *et al.* A new environmental friendly clay catalyst for one-pot coiodination and epoxidation of alkenes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 1509-1514, 2007.

\_\_\_\_\_; MATTOS, M. C. S.; AGUIAR, M. R. M. P. Coiodination of styrene with commercial clays: a convenient preparation of styrene oxide, *Monatshefte für Chemie*, v. 140, p. 519-522, 2009.

COSTA V. V. *et al.* Isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde over supported phosphotungstic heteropoly acid, *Applied Catalysis A: General*, v. 383, p. 217-220, 2010.

FREY, K. A dimensão político-democrática nas teorias de desenvolvimento sustentável e suas implicações para a gestão local, *Ambiente & Sociedade*, v. 4, p. 21- 55, 2001.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DING, Z. Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 58, p. 1657-1668, 2002a.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. The Garfield and Uley nontronites – an infrared spectroscopic comparison, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 58, p. 1881-1894, 2002b.

GÁTI, G. *et al.* A. Characterization of acid-base properties of oxides via the selective ring-opening of 2-methyloxirane, *Journal of Catalysis*, v. 129, p. 303-306, 1991.

GIORDANO, G. *et al.* Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil Mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts, *Catalysis Today*, v. 124, p. 240-246, 2007.

GOMES, F. G. *ARGILAS – O que são e para que servem*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbendian, 1988, 457 p.

GONZÁLEZ, M. D. *et al.* Effect of microwaves in the dealumination of mordenite on its surface and acidic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 118, p. 341-347, 2009.

GUERRA, D. L. *et al.* Influência da temperatura de formação do íon de Keggin no processo de pilarização de esmectitas, *Eclética Química*, v. 30, p. 27-32, 2005.

\_\_\_\_\_ *et al.* Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita, *Cerâmica*, v. 52, p. 200-206, 2006a.

\_\_\_\_\_ *et al.* Influência no método de síntese no processo de pilarização com titânio de uma esmectita da região amazônica, *Cerâmica*, v. 52, p. 232-239, 2006b.

HODGSON, D. M.; ROBINSON, L. A.; JONES, M. L. On the mechanism of base-induced rearrangements of epoxides to ketones: a formal synthesis of (S)-physoperuvine, *Tetrahedron Letters*, v. 40, p. 8637-8640, 1999.

HOUSE, H. O. The acid-catalyzed rearrangement of the stilbene oxides, *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, p. 3070-3075, 1955.

IOMASHIRO, M.; GIOLITO, I. *Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica*, São Paulo – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1980.

JACKSON, M. L. *Soil Chemical Analysis – Advanced Course*, 2<sup>nd</sup> ed., rev. Parallel Press, Madison (Wis): University of Wisconsin-Madison Libraries, 2005, 933 p.

KANEDA, K. Cation-exchanged montmorillonites as solid acid catalysts for organic synthesis, *Synlett*, p. 999-1015, 2007.

KARAKASSIDES, M. A.; GOURNIS, D.; PETRIDIS, D. An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites, *Clay Minerals*, v. 34, p. 429-438, 1999.



KIRM, I. *et al.* Preparation of 2-phenylethanol by catalytic selective hydrogenation of styrene oxide using palladium catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 239, p. 215-221, 2005.

\_\_\_\_\_ *et al.* Hydrogenation of styrene oxide in the presence of supported platinum catalysts to produce 2-phenylethanol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 261, p. 98-103, 2007.

KITA, Y. *et al.* SnCl<sub>4</sub>-promoted rearrangement of 2,3-epoxy alcohol derivatives: stereochemical control of the reaction, *Tetrahedron Letters*, v. 46, p. 89-91, 2005.

KULASEGARAM, S.; KULAWIEC R. J. On the mechanism of the palladium(0)-catalyzed isomerization of epoxides to carbonyl compounds, *Tetrahedron*, v. 54, p. 1361-1374, 1998.

LAYARGUES, P. P. Sistemas de Gerenciamento Ambiental, Tecnologia Limpa e Consumidor Verde: a delicada relação empresa-meio ambiente no ecocapitalismo, *Revista de Administração de Empresas*, v. 40, p. 80-88, 2000.

LEITE, S. Q. M. *et al.* Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato, *Química Nova*, v. 23, p. 297-302, 2000a.

\_\_\_\_\_ *et al.* Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos, emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno, *Química Nova*, v. 23, p. 149-154, 2000b.

LENARDÃO, E. J. *et al.* "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa, *Química Nova*, v. 26, p. 123-129, 2003.

LUNA, F. J. ; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas – uma introdução, *Química Nova*, v. 22, p. 104-109, 1999.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, p. 1-10, 2003.

MARCH, J. *ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY – Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th ed. Wiley-Interscience publication. 1992, p. 1167-1171.

MATA, G. *et al.* Chromium-saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation, *Applied Catalysis A: General*, v. 327, p. 1-12, 2007.

MELLO, M. C. A. de; NASCIMENTO, L. F. Produção Mais Limpa: um impulso para a inovação e a obtenção de vantagens competitivas. *XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção Curitiba*, 2002, p. 1-8.

MISHRA, T.; MOHAPATRA, P.; PARIDA, K. M. Synthesis, charaterisation and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, p. 279-285, 2008.

MONTIBELLER-FILHO, G. *O mito do desenvolvimento sustentável: meio ambiente e custos sociais no moderno sistema produtor de mercadorias*. Florianópolis: Editora da UFSC, p. 29-56, 2001.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Transition metals supported on al-pilcs as catalysts for C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl oxidation, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 20, p. 45-50, 2003.

PARIDA, K. M.; MISHRA, T. Transition metal pillared clay: 3. A para selective catalyst for nitration of chlorobenzene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 121, p. 91-96, 1997.

PERATHONER, S.; CENTI, G. Catalysis by layered materials: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, p. 3-15, 2008.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: Preparação, caracterização e propriedades catalíticas, *Química Nova*, v. 28, p. 777-782, 2005.

\_\_\_\_\_; FORNES, V.; CORNA, A. Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades, *Química Nova*, v. 22, p. 693-709, 1999.

POMBO, F. R. ; MAGRINI, A. Panorama de aplicação da norma ISO 14.001 no Brasil, *Gestão & Produção*, v. 15, p. 1-10, 2008.

RIO+20 – UNITED NATIONS CONFERENCE ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT (United Nations), *The Future We Want*, 2012, 19 p. Disponível em: <[http://www.rio20.gov.br/documents/esboco-zero-do-documento-final-da-conferencia?set\\_language=en](http://www.rio20.gov.br/documents/esboco-zero-do-documento-final-da-conferencia?set_language=en)>. Acesso em: 03 abr. 2012.

SALLA, I. et al. Isomerisation of styrene oxide to phenylacetaldehyde by fluorinated mordenites using microwaves, *Journal of Catalysis*, v. 232, p. 239-245, 2005.

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa, *Química Nova*, v. 23, p. 102-107, 2000.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2 ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989, v. 1, 408 p.

SCHLESINGER, S. *Indústria no Brasil: Produção Sustentável, Consumo Democrático*. 2000, 65 p. Disponível em: <[http://www.brasilsustentavel.fase.org.br/cad\\_tematico.htm](http://www.brasilsustentavel.fase.org.br/cad_tematico.htm)>. Acesso em: 21 jan. 2009.

SILVA, A. C. O. *Preparação, caracterização e desempenho catalítico de argilas ativadas com ácido tríflico*. 2009. 178f. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento sustentável e química verde, *Química Nova*, v. 28, p. 103-110, 2005.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems – with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SINGH, V.; SAPEHIYIA, V.; KAD, G. L. Ultrasound and microwave activated preparation of ZrO<sub>2</sub>-pillared clay composite: catalytic activity for selective, solventless acylation of 1,*n*-diols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 210, p. 119-124, 2004.

SOUZA JUNIOR, I. G. *et al.* Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, p. 1355-1365, 2007.

SOUZA, S. P. L.; SILVA, J. F. M.; MATTOS, M. C. S. N-halossacarinas: reagentes úteis (e alternativos) em síntese orgânica, *Química Nova*, v. 29, p. 1061-1064, 2006.

TABAK, A. *et al.* Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye), *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 313, p. 5-11, 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

TOMLINSON, A. A. G.; STEFANIS A. D. Towards designing pillared clays for catalysis, *Catalysis Today*, v. 114, p. 126-141, 2006.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future, *Applied Clay Science*, v. 14, p. 161-198, 1999.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron*, v. 58, p. 1235-1255, 2002.

VILLEGAS, R. A. S. *et al.* Characterization of Natural Brazilian Clays and their Utilization as Catalysts in the Coiodination of Alkenes with Water and Alcohols, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 565-570, 2005a.

\_\_\_\_\_ *et al.* Green Alkoxyiodination of Cyclohexene Mediated by Natural Clay, *Synthetic Communication*, v. 35, p. 1627-1631, 2005b.

\_\_\_\_\_ *et al.* Natural Brazilian clays: Efficient green catalysts for coiodination of styrene, *Catalysis Communication*, v. 8, p. 97-100, 2007.

YADAV, G. D. ; SATOSKAR, D. V. Isomerisation of 1,2-Epoxyalkanes: Effect of Different Solid Acids on Product Distribution, Mechanism and Kinetics, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 69, p. 438-450, 1997.

YANG, R. T. *et al.* Pillared Clays as Superior Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 1440-1445, 1992b.

\_\_\_\_\_; KIKKINIDES, E. S.; BAKSH, M. S. Characterization by Physisorption of a New Class of Microporous Adsorbents: Pillared Clays, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 2181-2189, 1992a.

YURDAKOÇ, K. *et al.* Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub> and Fe(acac)<sub>3</sub> as precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 211-218, 2008.

ZUO, S.; HUANG, Q.; ZHOU, R. Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene, *Catalysis Today*, v. 139, p. 88-93, 2008.